

ИСТОРИЧЕСКАЯ ЭПИСТЕМОЛОГИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

А.А. Печенкин

Две истории периодических процессов в химии*

Печенкин Александр Александрович – доктор философских наук, профессор. Российская Федерация, 119991, г. Москва, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, философский факультет, ГСП-1, Ленинские Горы; заведующий сектором теоретико-методологических проблем истории естествознания. Российская Федерация, 109012, г. Москва, Старопанский пер., д. 1/5, Институт истории естествознания и техники РАН им. С.И. Вавилова; e-mail: a_pechenk@yahoo.com

В статье речь идет о феномене существования двух историй одной и той же исследовательской области, в данном случае – области исследований химических периодических процессов. Этот феномен – результат борьбы за первенство, лидерство. Первая история возникла как предыстория первого крупного достижения в этой области – реакции Белоусова-Жаботинского. Она построена по принципу триады – первые исследования гомогенных химических колебаний и вообще периодических процессов в химии, период застоя и период изучения химических колебаний и волн, начатый с исследований Б.П. Белоусова и А.М. Жаботинского. Вторая история писалась теми, кто напрямую не связан с А.М. Жаботинским и его группой. Она построена по принципу расширяющейся дороги: первые исследования, первые обобщения и теории, дифференциация исследований. Период застоя в ней отсутствует.

Ключевые слова: история науки, исследовательская область, колебательная проблематика, реакция Белоусова-Жаботинского, борьба за лидерство, принцип триады, принцип расширяющейся дороги, первые обобщения, период застоя

1. Предварительные замечания

В настоящей статье речь идет о том, каким образом исследовательская ситуация в науке влияет на изложение ее истории. То, что такое влияние должно иметь место, в принципе, ясно. В данной статье, однако, будут изложены две альтернативные истории одних и тех же событий. Речь идет о колебательной проблематике в химии. В 60-е гг. прошлого века развернулись исследования химической реакции, открытой Б.П. Белоусовым в 1951 г. История этого открытия уже освещалась, в том числе и автором настоящей статьи¹. Открытие

* Статья подготовлена при поддержке РГНФ. Проект № 15-33-01041.

¹ *Pechenkin A.A.* On the history of the Belousov-Zhabotinskii reaction // *Studia Philosophica IV* (40). Proceedings of the 7-th Symposium of the International Society for the Philosophy of Chemistry (Tartu, 16–20 August 2003). Tartu, 2004. P. 106–130.

Б. Белоусова благодаря работе А.М. Жаботинского и его группы стало событием мирового масштаба (оно повлияло на брюссельскую школу термодинамики, работа А. Жаботинского была продолжена в США, можно указать и на другие факты). Естественно, возникли попытки исторического освещения этого события. Однако появились две альтернативные истории. Альтернативные – значит существенно разные, использующие разные парадигмы. Нельзя преобразовать одну историю в другую, добавив или изъяв некоторые факты.

Одна из первых значимых попыток проследить развитие идеи химических колебаний была предпринята самим А.М. Жаботинским в американском журнале «Хаос» (1991)². В идейном плане этот очерк близок к тому историческому экскурсу, который Жаботинский включил в свое предисловие к русскому изданию зарубежных работ, продолжающих и развивающих исследования Белоусова и Жаботинского³.

Сходный исторический очерк открывает книгу английского химика С.К. Скотта, посвященную колебаниям, волнам и хаосу как понятиям химической кинетики⁴.

Эта история построена по принципу триады: первые работы по колебательным гомогенным реакциям, далее – период застоя («Dark Age») и затем – работы Белоусова и А. Жаботинского, а также тех, кто с ними сотрудничал и был идейно связан.

Альтернативная история излагалась теми отечественными физиками и химиками, которые не попали в обиход сотрудников Жаботинского и не были идейно связаны с ним. Это Б.В. Вольтер (1986, 1989), И.Е. Сальников (1998) и некоторые другие химики и журналисты.

Альтернативная история также отмечает первые работы по химическим периодическим процессам, далее прослеживает формирование исследовательской области (химические периодические процессы) и указывает на те исследования, которые шли в этом направлении во второй половине XX века. Если история по Жаботинскому и Скотту построена по принципу триады, то альтернативная теория может быть изображена в виде расширяющейся дороги, начинающейся с нескольких тропинок.

2. История по Жаботинскому и Скотту

Ниже кратко излагается история периодических явлений в химии, построенная на основе парадигмы, содержащейся в статье Жаботинского и в книге Скотта. Некоторые цитаты и пояснения, которые специально не оговариваются, принадлежат автору настоящей статьи.

В этой истории выделяют четыре этапа. Первый: предыстория. Ссылаясь на книгу по истории люминесценции, Жаботинский рассматривает в качестве первого наблюдения периодического процесса в химии обнаружение Р. Бойлем вспышек свечения при окислении фосфора.

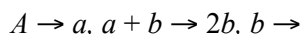
² *Zhabotinsky A.M.* A history of chemical oscillations and waves // *Chaos*. 1991. No. 1 (4). P. 379–386.

³ *Жаботинский А.М.* Предисловие редактора перевода // *Колебания и бегущие волны в химических системах*. М., 1988. С. 5–13.

⁴ *Scott S.K.* *Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics*. Oxford, 1994.

В конце XIX века обнаружился ряд гетерогенных колебательных процессов: «железный нерв» – периодическое растворение железной проволоки в азотной кислоте, «ртутное сердце» – колебательное разложение перекиси водорода на поверхности ртути.

Подлинная история, однако, начинается с работ А. Лотки, который в 1910 г. предложил свою модель осциллирующей химической реакции, базирующейся на необратимом автокаталитическом процессе⁵. В 1910 г. А. Лотка показал, что в последовательности из трех реакций могут наблюдаться затухающие колебания, когда один из продуктов катализирует реакцию, в которой он получается. А. Лотка предложил следующую схему:



Уравнения этих реакций будут следующими:

$$\frac{dc_A}{dt} = H - k_1 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_b$$

где H, k_1, k_2 – константы.

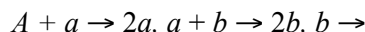
Если вторая реакция автокаталитическая, т. е. ускоряется своим собственным продуктом, то $k_1 = kc_B$.

Переписанные таким образом дифференциальные уравнения будут при некоторых фиксированных условиях описывать затухающие колебания.

В 1912 г. А. Лотка опубликовал статью, где сопроводил свой анализ химических колебаний ссылкой на статью Ю. Хирниака, опубликованную в 1910 г. Ю. Хирниак предположил, что циклическая реакция может быть периодической. Он рассмотрел циклическое взаимопревращение трех изомеров A, B, C . Реакция может быть изображена в виде треугольника, вершины которого обозначены как A, B, C . При этом предполагается, что превращение в направлении часовой стрелки идет быстро, а против часовой стрелки медленно. Тогда можно утверждать, что если мы получили изомер A , то его большая часть превратится в B , затем в C , а затем опять в A .

Интересно, что сам Хирниак в своей статье 1910 г. сослался на свою статью, появившуюся раньше, чем первая статья Лотки⁶. Однако эта первая статья Хирниака вышла на русинском языке и прошла незамеченной.

В 1920 г. А. Лотка опубликовал статью, где описал незатухающие химические колебания. Он уже исходил из последовательности реакций, содержащей две автокаталитические реакции:



А. Лотка написал соответствующие кинетические уравнения и определил условие, при котором данная реакция обнаруживает незатухающий колебательный режим.

⁵ Lotka A.J. Contribution to the theory of periodic reactions // Journal Phys. Chem. 2010. Vol. 14. P. 271.

⁶ Hirniak J. Zur Frage der periodischen Reaktionen // Zs. physik. Chem. 1910. No. 75. P. 675.

Статья 1920 г. посвящена в основном биологии. Тем не менее А. Лотка писал в начале статьи: «Периодические явления играют важную роль как в органической природе, так и неорганической. В химических реакциях эффект периодичности был обнаружен экспериментально, как автором настоящей статьи, так и другими, и было показано, что он следует из законов химической динамики»⁷.

Все же исторически первой гомогенной реакцией Жаботинский и многие другие, пишущие на эту тему, считают не реакцию Ю. Хирниака, на которую ссылался Лотка, а реакцию американского химика В. Брея, описанную в 1921 г. Все предшествующие сообщения о чисто химических колебаниях не были столь экспериментально обоснованы. Статьи же Хирниака и Лотки были вообще чисто теоретическими.

Приведем описание из статьи В. Брея «Периодическая реакция в гомогенном растворе и ее отношение к катализу», заимствованное из реферативного журнала Chemical Abstracts: «Реакция в растворе: 1) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, 2) $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HIO}_2 = 5\text{O}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, 3) $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$. При умеренно высокой концентрации кислоты реакция 1) протекает быстро и является автокаталитической (она идет быстрее в растворе, который содержит HIO_3). Реакция 2) протекает медленно даже при самых благоприятных условиях. Реакция 3) сопровождает первые две реакции. Для раствора H_2O_2 , KIO_3 и H_2SO_4 (приводятся концентрации) выделение кислорода устойчиво увеличивается во времени после индуктивного периода, равного 7 минутам. Для подобного же раствора с концентрацией серной кислоты вдвое меньшей скорость выделения кислорода после 60 минут индукционного периода будет меньше, нежели в первом случае после 7 минут. Для двух растворов с промежуточными концентрациями кислоты выделение кислорода становится периодическим. Это свидетельствует в пользу промежуточного каталитического действия (в оригинале: промежуточной теории катализа). По-видимому, перед нами первый случай периодической реакции в гомогенном растворе. В устроенном таким образом растворе кислород получается настолько медленно, что не вызывает пузырьков. Периодичность не может быть результатом периодического выделения кислорода»⁸.

Согласно А. Жаботинскому, с 1920-х по 1960-е гг. в истории химических колебаний наступил темный период («Dark Age»). В течение этих лет не было сделано каких-либо значительных открытий. Более того, все сообщения о химических колебаниях относились к ведомству гетерогенных процессов или просто считались ошибочными. С. Скотт тоже пишет, что в этот период (он, правда, начинает его с 1900 г.) все утверждения такого рода встречались враждебно.

Жаботинский и Скотт объясняют этот остракизм психологическим предрассудком: поскольку механические колебания есть пространственное явление, то гомогенные химические реакции не могут быть колебательными. Ведь они локальны. Колеблется какое-то свойство системы, а не сама система.

⁷ Lotka A.J. Analytical note on certain rhythmic reaction in organic systems // Proc. National Acad. Sci. USA. Vol. 6. 1920. P. 410.

⁸ Bray W. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis // Journal of American Chemical Society. 1921. No. 43.

Другой предрассудок, обеспечивший «темный период» в истории химических периодических процессов, хорошо описан Р. Филдом в его предисловии к книге о химических колебаниях и волнах – это вера в то, что химические колебания противоречат второму закону термодинамики. Согласно этому закону, система, выведенная из равновесного состояния, стремится вернуться в это состояние. Отсюда, однако, не следует, что термодинамические параметры должны изменяться монотонно, что невозможны осцилляции этих параметров. Они невозможны относительно равновесного состояния, но в «темный период» слова «равновесное состояние» молчаливо заменялись словами «стационарное состояние».

Этот второй предрассудок был объяснен автором настоящей статьи при помощи понятия «парадигма», введенного Т. Куном в книге «Структура научных революций»⁹. Химические колебания не укладывались (именно не укладывались, а не входили в противоречие) в ту парадигму, которая была характерна для химии первой половины XX века. Назовем эту парадигму парадигмой классической термодинамики. В соответствии с куновской дисциплинарной матрицей характеризуем ее по пунктам: 1) «символические обобщения» – уравнения свободной энергии по Гиббсу и Гельмгольцу, 2) «онтологическая схема» – термодинамические понятия «состояние химической системы», «равновесное состояние», «неравновесное состояние», «приближение к равновесию», 3) «ценности» – важность термодинамики, вспомним, что с термодинамики начиналось изложение физической химии в учебниках по этой дисциплине, 4) «разделяемые примеры» – обратимые и необратимые химические реакции, иллюстрирующие законы термодинамики.

Жаботинский приводит лишь один пример остракизма, характерного для «темного периода»: известную историю с открытием Б.П. Белоусова, на базе которого возникла его собственная исследовательская работа. Б.П. Белоусов, обнаруживший ныне всем известную периодически действующую, колебательную химическую реакцию в 1951 г., так и не смог опубликовать свой результат в химических журналах (в 1959 г. он опубликовал лишь краткое изложение своей статьи в малоизвестном периодическом издании «Рефераты по радиационной медицине»). Что писали рецензенты – доподлинно неизвестно. Известно, что по крайней мере один из них считал неясным механизм реакции, предложенный учёным. Тем не менее историю, случившуюся с Белоусовым, логично объяснить предрассудками, характерными для «темного периода».

Второй пример: химические колебания, описанные Д.А. Франк-Каменецким. Д.А. Франк-Каменецкий был главным образом специалистом по физике плазмы. С 1946-го по 1956 г. он работал по атомной (ядерной) проблематике в Арзамасе-16, а в 1956 г. перешел из Института химической физики АН СССР, где были выполнены его важнейшие работы, в Институт атомной энергии (ныне – Российский научный центр «Курчатовский институт»), где возглавил исследования по взаимодействию волн с плазмой.

В 1939 г. Франк-Каменецкий показал, что приведенная выше схема А. Лотки, состоящая из трех последовательных реакций, из которых две автокаталитические, может быть использована для описания процессов, наблю-

⁹ Pechenkin A.A. On the history of the Belousov-Zhabotinskii reaction // *Studia Philosophica* IV (40). Proceedings of the 7-th Symposium of the International Society for the Philosophy of Chemistry (Tartu, 16–20 August 2003). Tartu, 2004. P. 106–130.

даемых при окислении высших углеводов¹⁰. Несколько позже Франк-Каменецкий (в соавторстве с Гервартом) предпринял исследование этих процессов в проточном реакторе при полном перемешивании поступающей смеси с реагирующей. Он доказывал, что наблюдаемые колебания могут трактоваться как химические¹¹.

«Нами совместно с Гервартом, – писал потом Франк-Каменецкий, – были исследованы периодические пульсации холодного пламени при непрерывной подачи смеси бензина с воздухом и кислородом. В этих условиях удалось наблюдать стационарное периодическое протекание процесса в течение длительного времени»¹².

Что такое «холодное пламя»? Холодные пламена наблюдались лишь в системах термического разложения органических соединений. В качестве типичных представителей обычно называют системы углеводород плюс кислород.

В 1947 г. была опубликована книга Франк-Каменецкого «Диффузия и теплопередача в химической кинетике», которая в 1967 г. вышла вторым изданием, а в 1987 г. третьим (уже после смерти Франк-Каменецкого, он умер в 1970 г.). Последняя глава этой книги называлась «Химические колебания». В ней было дано следующее определение термокинетических колебаний: «Кроме чисто кинетических колебаний возможно периодическое протекание химических реакций, связанное как с кинетикой реакции, так и с выделением и отводом тепла. Колебания такого типа мы будем называть термокинетическими»¹³.

В чем же здесь признаки «темного периода»? Ведь статьи Д.А. Франк-Каменецкого публиковались, причем в самых авторитетных журналах. В 1947 г. вышла его книга, содержащая главу о термокинетических колебаниях¹⁴. Правда, второе издание этой книги приходится уже не на «темный период»: в 1967 г. интерес к химическим колебаниям активизировался благодаря реакции Белоусова-Жаботинского.

На поставленный вопрос можно ответить, сказав, что Д.А. Франк-Каменецкий был крупным ученым, вовлеченным в ядерную проблематику. Он был ученым-универсалом, и химические колебания были лишь одним из разделов его работы. Все же как признак «темного периода» можно отметить следующий факт: «Удивительно то, что русские экспериментальные школы сделали очень мало для развития этой колебательной тематики»¹⁵. Так сказано в главе о термокинетических колебаниях, помещенной в той итоговой книге, которая уже цитировалась.

Примечательно также, что в статье Жаботинского по истории химических колебаний, в которой введено понятие «темного периода», работы Франка-Каменецкого не упоминаются.

¹⁰ Франк-Каменецкий Д.А. Периодические процессы в кинетике окислительных реакций // ДАН. 1939. Т. 25. № 8. С. 672–674.

¹¹ Герварт Ю.Г., Франк-Каменецкий Д.А. Периодические реакции и механизм окисления углеводов // Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук. 1942. № 4. С. 210.

¹² Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.; Л., 1987. С. 440–441.

¹³ Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.; Л., 1947. С. 358.

¹⁴ Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.; Л., 1947.

¹⁵ Гриффитс Дж. Термокинетические колебания // Колебания и бегущие волны в химических системах. М., 1988. С. 574.

Однако еще ярче «темный период» отразился на судьбе соавтора Франк-Каменецкого по ряду статей И.Е. Сальникова (его тоже не упоминает Жаботинский). И.Е. Сальников (1914–2001) – это уже иная научная школа – школа теории нелинейных колебаний, школа А.А. Андропова. Советские исследования в этой области исходили главным образом из проблем радиотехники и механики (1920–1930-е гг.). Особенностью этих исследований было то, что они базировались на весьма продвинутой для того времени математической теории – качественной теории дифференциальных уравнений. Однако уже в первой своей программной статье, опубликованной в 1929 г. в журнале *Comptes-Rendus*, А.А. Андронов указал на то, что некоторые колебательные химические реакции могли бы быть примерами автоколебаний (невывужденных незатухающих колебаний). Важным событием в развитии теории колебаний и вообще советской науки стала книга трех авторов – А.А. Андропова, А.А. Витта и С.Э. Хайкина «Теория колебаний» (1937 г., второе издание – 1959 г., третье – 1965 г.). В этой книге были замечания о химии, но никаких конкретных результатов не было.

Хотя А.А. Андронов, как и два другие автора – А.А. Витт и С.Э. Хайкин, получил образование и начал свою научную карьеру в Москве, школа А.А. Андропова сложилась в городе Горьком (ныне Нижний Новгород), куда Андронов перебрался в начале 1930-х гг. (и вместе с ним и ряд других физиков). В г. Горький переехал и товарищ А.А. Андропова Г.С. Горелик, ставший автором классического учебника по теории колебаний. Оба, А.А. Андронов и Г.С. Горелик, были заинтересованы в распространении теории колебаний на исследования по химическим колебаниям. Этим и объясняется появление такого аспиранта, как И.Е. Сальников (научный руководитель – Г.С. Горелик), получившего подготовку в области теории колебаний и ориентированного на химические проблемы. И.Е. Сальников был командирован в Москву для работы вместе с Д.А. Франк-Каменецким.

Совместно с Д.А. Франк-Каменецким Сальников опубликовал только одну статью¹⁶. Но были еще статьи, написанные под влиянием работы с Франк-Каменецким. И.Е. Сальников сформулировал более точное понятие термокинетических колебаний, связав их с явлением автокатализа, обеспеченного не химическим соединением, получающимся в результате реакции, а тепловым эффектом экзотермической реакции, и написал соответствующие уравнения¹⁷.

Совместная работа И.Е. Сальникова с Д.А. Франк-Каменецким над химическими колебаниями была, однако, вскоре прекращена как «не имеющая оборонного значения»¹⁸.

После войны И.Е. Сальников – младший научный сотрудник Института химической физики АН СССР, который к тому времени переехал в Москву. Он выступает на общеинститутском семинаре (это выступление должно было бы предшествовать защите кандидатской диссертации), но его результаты, касающиеся химических колебаний, не заинтересовали собравшихся. «Нам это не нужно, нам это неинтересно», – вспоминал И.Е. Сальников реакцию

¹⁶ Франк-Каменецкий Д.А., Сальников А.И. О возможности автоколебаний в гомогенной химической системе при квадратичном автокатализе // Журн. физ. химии. 1943. Т. 17. Вып. 1. С. 79–86.

¹⁷ Сальников И.Е. О теории гомогенных периодических реакций // ДАН. 1948. Т. 60. № 3. С. 405.

¹⁸ Интервью автора с И.Е. Сальниковым 24 мая 2004 г.

аудитории. И.Е. Сальников вернулся в г. Горький, там защитил диссертацию и получил ученую степень кандидата физико-математических наук (примерно в 1948 г.). Затем он работал доцентом в Водном институте (г. Горький, ныне – Нижний Новгород).

Что предполагали те, кто говорил: «Нам это не нужно, нам это неинтересно»? В контексте данной статьи эти слова лишь характеризуют тот «темный период», о котором пишут Жаботинский и Скотт.

Устойчивое развитие колебательной проблематики в химии началось с середины 1960-х гг., когда работа Б.П. Белоусова была продолжена А.М. Жаботинским (см. выше). Об исследованиях Жаботинского написано много, в том числе и автором настоящей статьи. Поэтому отметим лишь следующее: реакция Белоусова-Жаботинского стимулировала не только дальнейшие экспериментальные исследования гомогенных колебательных реакций, но и развитие теории. В первую очередь это касается нелинейной неравновесной термодинамики, над которой работал И. Пригожин и его соавторы. Хотя Пригожин еще в 1955 г. заметил, что колебания могут совершаться относительно стационарного состояния, находящегося далеко от термодинамического равновесия (Жаботинский в своей статье по истории колебательной проблематики указывает на этот факт), главная концепция нелинейной термодинамики – концепция диссипативной структуры опирается в экспериментальном плане на реакцию Белоусова-Жаботинского. Об этом свидетельствует книга Глэнсдорфа-Пригожина, где это понятие последовательно изложено со ссылками на работы Жаботинского¹⁹.

Исследование Белоусова-Жаботинского также стимулировало развитие теории динамических систем в ее приложении к химии. Потом пошли исследования химических волн. Это новая глава не только в экспериментальной химии, но и в теории динамических систем.

Интересно, что реакция Белоусова-Жаботинского имела своеобразное историческое последствие. Она вернула исследователей к реакции Брея, она заставила заново проанализировать вопрос о термокинетических колебаниях.

3. Альтернативная история

В соответствии с тем, что пишет Жаботинский, первые периодические процессы были обнаружены давно, еще в XVII веке, но это были случайные наблюдения, которые были как-то приобщены к делу лишь в XX в. Главные открытия состоялись в конце XIX в. Жаботинский указывает на «железный нерв» и «ртутное сердце» как на примеры первых периодических гетерогенных процессов. Но он почему-то не указывает на периодические структуры, полученные немецким химиком Р. Лизегангом в 1896 г. «Кольца Лизеганга, – писал журналист в статье, посвященной злочлочениям Белоусова и помещенной в легендарном “Новом мире”, – простые, зрелищные и в тоже время загадочные привлекали внимание сотен экспериментаторов и профессионалов»²⁰. Лизегангом они были получены следующим образом: если каплю достаточно

¹⁹ Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic Theory of Structure Stability and Fluctuations. N.Y., 1971.

²⁰ Плюцев В. На общих основаниях // Новый мир. 1984. № 4. С. 191.

сильного раствора нитрата серебра поместить на лист желатины, пропитанной небольшим количеством бихромата калия, два электролита будут реагировать внутри желатины, при этом будет образовываться осадок бихромата серебра. Однако при некоторых условиях осаждение не непрерывно, оно приводит к ряду концентрических кругов, разделенных пространством геля.

Кольца Лизеганга могут быть получены не только на плоской поверхности, но и в пробирке. В этом случае образуется последовательность не колец, но кругов (дисков), разделенных пространством геля.

Очень быстро было получено большое число колец Лизеганга и их аналогов. Были использованы различные рецепты.

Первую теорию колец Лизеганга выдвинул Вильгельм Оствальд. Это была теория перенасыщения – периодичность возникала по следующей схеме: растворы бихромата серебра и нитрата калия диффундируют навстречу друг другу, при этом образуется перенасыщенный раствор бихромата серебра. Тем самым система переходит в метастабильное состояние. Бихромат серебра выпадает в осадок, состояние снова оказывается стабильным. Однако диффузия продолжается, и снова образуется перенасыщенный раствор, система переходит в метастабильное состояние, и после образования второй порции осадка, состояние снова становится стабильным...

Теория перенасыщения приведена Оствальдом во втором томе его фундаментального труда «Учебник общей химии»²¹. В русском переводе в «Курсе физической химии» (т. 2) это объяснение колец Лизеганга опущено.

Конкурирующая теория, называемая диффузионной, была предложена сыном Вильгельма Оствальда Вольфгангом. Эту теорию поддержали советские химики Михалев и Шемякин, которые предложили ее квантовую версию, использующую понятия координаты и скорости и формулирующую аналог соотношения неопределенностей.

Однако английский химик Брэдфорд предложил свою альтернативу теории В. Оствальда, не совпадающую с той, которую предложил его сын. Всё это теории первых десятилетий XX века. Однако дискуссии о природе колец Лизеганга продолжаются. «В течение прошлого века, – говорится в рецензии на книгу “Кристаллы в гелях. Кольца Лизеганга”, – кольца и полосы Лизеганга были предметом многих публикаций и нескольких диссертаций. Но только некоторые из них формулировали необходимые условия, которые невозможно обойти. Решение проблемы, скорее всего, лежит в массиве литературы на эту тему, но эта литература настолько многогранна, что выявление этого решения является многотрудным делом»²².

Нет прямой линии от колец Лизеганга до реакции Белоусова-Жаботинского. Скорее есть линия от этой реакции до колец Лизеганга: разработка понятия химических волн ведет к новому взгляду на некоторые модели колец Лизеганга.

Однако кольца Лизеганга сыграли свою роль в оформлении новой исследовательской области: химические периодические процессы. Уже в первые десятилетия XX века они стали тем, что Т. Кун назвал «разделяемый пример» («shared example») – типовая задача, иллюстрирующая новые законы и заставляющая думать, как их лучше сформулировать и применить.

²¹ Ostwald W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Zweiten Baden. Erster Teil. Leipzig, 1896–1902. P. 778–779.

²² Henisch, H.K. Crystals in Gels and Liesegang Rings. Cambridge Univ. Press, 1988. P.3.

Во втором, третьем и четвертом десятилетиях XX в. появляются книги, посвященные химическим периодическим процессам. Эти книги не упоминаются ни Жаботинским, ни Скоттом. Между тем вместе с этими книгами новая исследовательская область заявляет о себе: подводит итоги и ставит задачи²³.

Речь идет о четырех книгах: первая была опубликована в Германии, две другие в Англии, четвертая во Франции и последняя в СССР. Во всех этих книгах разбираются кольца Лизеганга и обсуждаются теоретические основы этого явления. Вместе с тем обсуждается множество других явлений: растворение металлов в кислотах, электрохимия, периодическая абсорбция. Существенно, что в этих книгах проведено различие между периодическими процессами и периодическими структурами, между пространственной и временной периодичностями.

В английских книгах выделены гомогенные периодические процессы. В качестве примера приведена реакция Брея. В советской книге она просто упоминается.

Во французской и советской книгах рельефно обозначены математические задачи, встающие в химии периодических явлений.

И наконец, исторический очерк химии периодических процессов не может претендовать на полноту, если в нем не упомянут вклад «немецкого Лавуазье» Вильгельма Оствальда. Приведем отрывок из автобиографического сочинения Оствальда «Линии жизни», отрывок из главы, в котором сообщалось о моральном кризисе, который пережил автор.

«Одно утешение сохранилось <...> экспериментальная работа. В 1899 г. Хитрофф из Голландии обнаружил странное поведение – восстановленный путем термической обработки хром странно ведет себя при растворении в соляной кислоте.

И я использовал маленькую пробу. И передо мною произошло некое явление. В нем меня поразило то, что выделение атомарного водорода при растворении металла в соляной кислоте быстро прекращается и быстро снова наступает, причем без того, чтобы какие-то другие изменения в поведении имели бы место. Более точное наблюдение показало, что эти состояния регулярно меняются и я, имея часы на руке, зафиксировал, что временные интервалы точно равны.

Эта спонтанная периодичность захватила мое воображение, так как общий вопрос уже вставал передо мною при совершенно иных обстоятельствах. Это вопрос: как из установившегося поведения может вообще возникнуть периодический процесс? Он возник при наблюдаемых Лизегангом периодических осаждениях в желатине, “кольцах Лизеганга”. Тогда я нашел вероятное объяснение, которое, однако, охватывало только один случай и благодаря этому совершенно общий вопрос встал как настоящий»²⁴.

Теория колец Лизеганга, предложенная Оствальдом, упоминалась выше. Приведенный отрывок, однако, свидетельствует, что проблема периодических процессов была одной из огромного числа проблем, которыми занимался В. Оствальд.

²³ *Kremann R.* Die periodischen Erscheinungen in der Chemie // Chemischer und chemisch-technischer Vortrage. XIX Band. Stuttgart, 1913. P. 289–416; *Hedges E. S., Myers J. E.* The problem of physicochemical periodicity. L., 1926; *Hedges E. S.* Liesegang rings and other periodic structures. L., 1932; *Veil S.* Les phénomènes périodiques de la chimie. Paris, 1934; *Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф.* Физико-химические периодические процессы. М.; Л., 1938.

²⁴ *Ostwald W.* Lebenslinien: Eine Selbstbiographie. Stuttgart, Leipzig, 1905. P. 254.

Оствальд пишет о периодичности в своей «Философии природы». Он различает два вида периодических процессов: процессы, возникающие при действии энергии движения, и процессы, основанные на саморегуляции.

Интересно, что Франк-Каменецкий в своей первой статье о периодических явлениях в химии ссылался на натурфилософию В. Оствальда.

Итак, выше были намечены две версии истории периодических химических процессов. Эти версии нельзя сопоставлять по признаку «полная-неполная». Каждую из них можно дополнять, не меняя ее сути. Первая основана на принципе триады: возникновение – упадок – подъем. Вторая – на принципе постоянного устойчивого роста. На деле же эту вторую версию продвигали главным образом люди, так или иначе обиженные: их заслуги в области химических колебаний не были в достаточной степени приняты во внимание. Однако какие бы ни были мотивы, вторая история не может быть сведена к первой, так же как и первая не может быть дополнена до второй.

Список литературы

Вольтер Б.В. Легенда и быль о химических колебаниях // Знание-сила. 1988. № 4. С. 33–37

Вольтер Б.В. Кто открыл колебательные химические реакции // Химия и жизнь. 1985. № 2. С. 8.

Герварт Ю.Г., Франк-Каменецкий Д.А. Периодические реакции и механизм окисления углеводородов // Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук. 1942. № 4. С. 210.

Грифитс Дж. Термокинетические колебания // Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда и М. Бургера. М.: Мир, 1988. 574 с.

Печенкин А.А. Мирозренческое значение колебательных химических реакций // Вестн. МГУ. Сер. 7. 2005. № 6. С. 20–35.

Плющев В. На общих основаниях // Новый мир. 1984. № 4. С. 189–207.

Сальников И.Е. О теории гомогенных периодических реакций // Докл. АН СССР. 1948. Т. 60. № 3. С. 405.

Сальников И.Е. О теории периодического протекания гомогенных химических реакций // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 258–272.

Сальников И.Е. Термокинетические колебания – взаимосвязанные колебания температуры и концентраций реагентов в гомогенной химической системе // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1193–1198.

Франк-Каменецкий Д.А. Периодические процессы в кинетике окислительных реакций // Докл. АН СССР. 1939. Т. 25. № 8. С. 672–674.

Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1947. 387 с.

Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.; Л.: Наука, 1987. 491 с.

Франк-Каменецкий Д.А., Сальников А.И. О возможности автоколебаний в гомогенной химической системе при квадратичном автокатализе // Журн. физ. химии. 1943. Т. 17. Вып. 1. С. 79–86.

Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф. Физико-химические периодические процессы. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1938. 173 с.

Bray W. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis // Journal of American Chemical Society. 1921. No. 43. P. 1262–1267.

Hedges E.S., Myers J.E. The problem of physic-chemical periodicity. London: Edward Arnold & Co. 1926. 93 p.

Hedges E. S. Liesegang rings and other periodic structures. London: Chairman and Hall Ltd, 1932. 121 p.

Henisch H.K. Crystals in Gels and Liesegang Rings. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 1988. 197 p.

Hirniak J. Zur Frage der periodischen Reaktionen // Zs. physik. Chem. 1910. No. 75. P. 675–680.

Kremann R. Die periodischen Erscheinungen in der Chemie // Chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XIX Band. Stuttgart: Verlag von Ferdinand Enke, 1913. P. 289–416.

Lotka A.J. Contribution to the theory of periodic reactions // Journal Phys. Chem. 2010. Vol. 14. P. 271.

Lotka A.J. Analytical note on certain rhythmic reaction organic systems in organic systems // Proc. National Acad. Sci. USA. 1920. Vol. 6. P. 410–415.

Oscillations and traveling waves in chemical systems / Ed. by R. Field and M. Burger. N.Y.: John Wiley and Sons, 1985.

Ostwald W. Lehrbuch der Allgemeinen chemie. Zweiten Baden. Erster Teil. Leipzig.: Verlag von Wilhelm Engelmann, 1896–1902. XV+1104 S.

Ostwald W. Lebenslinien – Eine Selbstbiographie. Stuttgart, Leipzig: Verlag der Sächsischen. Teil 2. 1905. XI+445 S.

Pechenkin A.A. On the history of the Belousov-Zhabotinskii reaction // Studia Philosophica IV (40). Proceedings of the 7-th Symposium of the International Society for the Philosophy of Chemistry (Tartu, 16-20 August 2003). Tartu: Tartu University Press, 2004. P. 106–130.

Pechenkin A.A. On the origin of the BZ reaction // Biological Theory. 2009. No. 4(2). P. 195–205.

Pechenkin A.A. B.P. Belousov and his reaction // Journal of Biosciences. 2009. No. 34 (3). P. 365–371.

Scott S.K. Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics. Oxford: Oxford Univ. Press, 1994. 92 p.

Veil S. Les phénomènes périodiques de la chimie. Paris: Hermann, 1934.

Zhabotinsky A.M. A history of chemical oscillations and waves // Chaos. 1991. No. 1(4). P. 379–386.

Two Histories of Research in Chemical Periodical Reactions

Alexander Pechenkin

DSc in Philosophy, Professor, Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian Federation.

The paper is about the phenomenon of two histories of the same research area – the area of research in the chemical periodical processes. The phenomenon of two histories has resulted from the struggle for leadership and priority. The first history has been formed as a prehistory of the Belousov-Zhabotinsky reaction. The triad principle is realized in this history: the first research in chemical oscillations, «Dark age», Belousov's research and its extension by Zhabotinsky and his group. The second history has been written by researchers who were not directly connected with Zhabotinsky's group. It is constructed according the principle of expansion: the first observations and research, the first generalizations and theories, the differentiation of research. The «Dark age» is absent in this history.

Keywords: the history of science, research area, the oscillatory chemical processes, scientific leadership, the Belousov-Zhabotinsky reaction, the triad principle, the principle of expansion, the first generalizations, Dark age

References

Bray, W. "A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis", *Journal of American Chemical Society*, 1921, no. 43, pp. 1262–1267.

Field, R. and Burger, M. (eds.) *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. New York: John Wiley and Sons Publ., 1985.

Frank-Kamenetskii, D.A. "Periodicheskie process v kinetike okislitel'nykh reaktsii" [Periodical processes in the kinetics of the reactions of oxidation], *Proceedings of the USSR Academy of sciences*, 1939, vol. 25, no. 8, pp. 672–674. (In Russian)

Frank-Kamenetskii, D.A. *Diffuzia i teploperedacha v khimicheskoi kinetike* [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow, Leningrad: Nauka Publ., 1987. 387 pp. (In Russian)

Frank-Kamenetskii, D.A. *Diffuzia i teploperedacha v khimicheskoi kinetike* [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow, Leningrad: AN SSSR Publ., 1947. 368 pp. (In Russian)

Frank-Kamenetskii, D.A., Salnikov, I.E. "O vozmozhnosti avtokolebanii v gomogennoi khimicheskoi sisteme pri kvadraticnom avtokatalize" [About possibility of self-oscillations in a homogeneous chemical system under the quadratic autocatalysis], *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1943, vol. 17, no. 1, pp. 79–86. (In Russian)

Gervardt, Iu. G., Frank-Kamenetskii, D.A. "Periodicheskie khimicgeskie reaktsii okislenia uglevodorodov" [The periodical chemical reactions of the oxidation of hydrocarbons], *Izvestia AN SSSR. Otd. Khimicheskikh nauk*, 1942, no. 4, pp. 210. (In Russian)

Glansdorff, P., Prigogine, I. *Thermodynamic Theory of Structure Stability and Fluctuations*. New York: John Wiley & Sons Publ., 1971.

Hedges, E.S., Myers, J.E. *The problem of physic-chemical periodicity*. London: Edward Arnold & Co Publ., 1926. 95 pp.

Hedges, E.S. *Liesegang rings and other periodic structures*. London: Chairman and Hall Ltd. Publ., 1932. 121 pp.

Henisch, H.K. *Crystals in Gels and Liesegang Rings*. New York: Cambridge Univ. Press Publ., 1988. 197 pp.

Hirniak, J. "Zur Frage der periodischen Reaktionen", *Zs. physik. Chem.*, 1910, no. 75, pp. 675–680.

Kremann, R. "Die periodischen Erscheinungen in der Chemie", in: *Chemischer und chemisch-technischer Vortrage. XIX Band*. Stuttgart: Verlag von Ferdinand Enke, 1913, pp. 289–416.

Lotka, A.J. "Contribution to the theory of periodic reactions", *Journal Phys. Chem.*, 2010, vol. 14, pp. 271.

Lotka, A.J. "Analytical note on certain rhythmic reaction of organic systems in organic systems", *Proc. National Acad. Sci. USA.*, 1920, vol. 6, pp. 410–415.

Ostwald, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Zweiten Baden. Erster Teil*. Leipzig: Verlag von Wilhelm Engelmann Publ., 1896–1902. XV+1104 pp.

Ostwald, W. *Lebenslinien: eine Selbstbiographie*. Stuttgart. Teil 2. Leipzig: Verlag der Sächsischen Publ., 1905. XI+445 pp.

Pechenkin, A.A. "On the history of the Belousov-Zhabotinskii reaction", *Studia Philosophica*, no. IV (40), Proceedings of the 7-th Symposium of the International Society for the Philosophy of Chemistry (Tartu, 16–20 August 2003). Tartu: Tartu University Press Publ., 2004, pp. 106–130.

Pechenkin, A.A. "On the origin of the BZ reaction", *Biological Theory*, 2009, vol. 4, no. 2, pp. 195–205.

Pechenkin, A.A. "B.P. Belousov and his reaction", *Journal of Biosciences*, 2009, vol. 34, no. 3, pp. 365–371.

Pliushev, V. "Na obshikh osnovaniakh" [On common grounds], *Novyi Mir*, 1984, no. 4, pp. 189–207. (In Russian)

Salnikov, I.E. "O teorii gomogennykh periodicheskikh reakttsii" [About the theory of the periodic homogeneous reactions], in: *Doklady Akademii nauk SSSR*, vol. 60, no. 3, 1948, pp. 405. (In Russian)

Salnikov, I.E. "O teorii periodicheskogo protekaniya gomogennykh khimicheskikh reakttsii" [About the theory of the periodical homogeneous chemical reactions], *Jurnal fizicheskoi khimii*, vol. 23, 1949, pp. 258–272. (In Russian)

Salnikov, I.E. "Termokineticheskie kolebaniya – vzaimosviazannye kolebaniya temperatury i kontsentratsii reagentov v gomogennoi srede" [Thermokinetic oscillations as the interconnected oscillations of temperature and reagent concentration in homogeneous media], *Jurnal fizicheskoi khimii*, vol. 72, no. 7, 1998, pp. 1193–1198. (In Russian)

Scott, S.K. *Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics*. Oxford: Oxford Univ. Press Publ., 1994. 92 pp.

Shemiakin, F.M., Mikhalev, P.F. *Fiziko-khimicheskie periodicheskie processy* [The physic-chemical periodical processes]. Moscow-Leningrad: Academy of Sciences Publ., 1938, 173 pp. (In Russian)

Veil, S. *Les phénomènes périodiques de la chimie*. Paris: Hermann, 1934. 19 pp.

Volter, B.V. "Legenda i byl' o khimicheskikh kolebaniakh" [Chemical Oscillations: Mythology and Reality], *Znanie-sila*, 1988, no. 4, pp. 33–37. (In Russian)

Volter, B.V. "Kto otkryl kolebatel'nye khimicheskie reakttsii" [Who discovered the oscillatory chemical reactions], *Khimia i zhizn'* [Chemistry and Life], 1985, no. 2, pp. 8. (In Russian)

Zhabotinsky, A.M. "Predislovie redaktora perevoda" [Foreword of the editor of Russian translation], in: *Kolebaniya i begushie volny v khimicheskikh sistemakh* [Oscillations and traveling waves in chemical systems]. Moscow: Mir Publ., 1988. pp. 5–15. (In Russian)

Zhabotinsky, A.M. "A history of chemical oscillations and waves", *Chaos*, 1991, no. 1(4), pp. 379–386. (In Russian)