

Виталий Николаев

**НЕОЖИДАННЫЕ
ОТКРЫТИЯ
В
ХИМИИ**



Цивильск

2010

Химия – одна из основополагающих наук в жизни человечества. Химические процессы пронизывают все живое и неживое на земле и во вселенной. Каждый из нас живет только потому, что в нашем организме постоянно протекают химические реакции преобразования одних веществ в другие. Как ученые пришли к разгадке тайн некоторых этих превращений, какие закономерности управляют этими преобразованиями, какие новые открытия в химии будут сделаны впереди во благо человечества – все это интересует юных химиков.

Книга эта адресована пытливым юным читателям – будущим дерзновенным химикам.

Вступление.

В истории химии не раз случалось, когда ученые в своей работе сталкивались с различными неожиданностями. Иногда такие неожиданности при их дальнейшем подробном исследовании становились важными научными открытиями.

Большинство неожиданных открытий было сделано в раннем периоде развития химии, так как в ту пору из-за отсутствия научно обоснованных теорий исследователи работали часто наугад, можно сказать, вслепую.

Но подобные открытия возможны и в наше время, когда человеческая мысль достигла наибольшего прогресса. Ярким подтверждением этого может послужить открытие фторопласта в 1938 году. Он был обнаружен совершенно неожиданно в баллоне, из которого внезапно прекратилось поступление тетрафторэтилена. Только при вскрытии баллона выяснилось, что весь газ заполимеризовался в белый порошок — политетрафторэтилен /тефлон/, оказавшийся материалом поразительной химической стойкости. /1/.

Таких открытий могло быть гораздо больше, но некоторые исследователи, увлеченные достижением задуманной цели, не придавали особого значения возникающим неожиданностям или же уровень развития науки и техники не позволял ученым разобраться в сущности встречающихся неожиданностей.

Неожиданности становились счастливыми открытиями только для тех ученых, которые были пытливыми экспериментаторами и работали с большой тщательностью, обладали глубокими теоретическими знаниями и постоянно искали закономерность взаимосвязи между наблюдаемыми явлениями.

Читателям предлагаются небольшие рассказы о некоторых открытиях в различных областях химии, которые были сделаны исследователями совершенно неожиданно для них в ходе экспериментов, предпринятых в других целях.



Удача алхимика.

В XVII веке благодаря прогрессу науки и техники алхимические воззрения на природу потеряли прежнее свое значение. Занятия алхимией стали лишь уделом разных мошенников и шарлатанов, любителей легкой наживы.

Разорившийся гамбургский купец Генрих Брандт увлекся алхимией именно ради обогащения, своем незавидном положении всерьез надеясь накопить богатство с помощью философского камня. Но как найти этот всемогущий камень? Втайне от близких и знакомых в 1669 году проводил он многочисленные опыты с различными веществами. Но все было безуспешно! /2/.

Наконец, он решил поискать волшебный камень в живых организмах и для опытов выбрал мочу. Ее можно было доставать всегда в неограниченном количестве, чтобы, выпаривая, собрать как можно больше сухих остатков, в которых, как полагал Брандт, должен находиться философский камень.

В те времена о составе животных тел знали очень мало, поэтому вполне понятно, с какой надеждой на удачу Брандт приступил к исследованию мочи.

Действительно, выпаривая мочу досуха, он заметил, что собирающиеся на стенках сосуда твердые остатки при дальнейшем нагревании сгорают с образованием густого белого дыма. Это уже что-то значило для человека, полного мистики. Чтобы твердые вещества сразу не сгорели, Брандт стал нагревать их без доступа воздуха в специальной реторте. При этом в приемнике реторты собралось воскоподобное вещество с чесночным запахом.

Вскоре алхимик оказался свидетелем изумительного явления. Он взял в руки это таинственное воскоподобное вещество и оробел от неожиданности: руки его светились, дымили, и было им горячо. Все, что хоть немного соприкасалось с новым загадочным веществом, светилось в темноте. Брандт не сомневался, что нашел все-таки долгожданный философский камень, веками остававшийся сокровенной мечтой всех алхимиков.

Правда, Брандту так и не удалось с помощью открытого им вещества превратить другие металлы в золото или серебро. Но

он не очень огорчился. Теперь, при умелой организации дела, можно было добывать большие деньги и без золота! Брандт воспользовался тем, что его вещество с такими чудесными свойствами очень заинтересовало богатых людей. Вот и начал устраивать он в домах богачей платные демонстрации светящегося вещества.

Многие захотели заиметь это волшебное вещество, надеясь в нем разгадать еще какие-нибудь неизведанные тайны. Ученые и вельможи покупали его на вес золота или даже платили больше. Но вскоре Брандт был не в состоянии получать столько вещества, сколько требовали богатые покупатели, и начал продавать секрет производства самого вещества.

Так, самосветящееся вещество, впервые полученное Брандтом, попадая в руки ученых, стало обычным простым веществом – *белым фосфором*.



Пристли получает очищенный воздух.

Английский священник Джозеф Пристли (1733-1804) за независимое отношение к религии заслужил суровую кару от духовных правителей. Он был отстранен от государственной церкви и обречен на вечное проклятие. Потеряв доходную работу уже в молодые годы, в дальнейшем он вынужден был не гнушаться частой переменной занятий, чтобы оберегать семью от полуголодного существования. /2, 3/.

Как-то после случайного знакомства с известным американским ученым Вениамином Франклиным (1706-1790) во время его пребывания в Англии Пристли задумал написать историю учения об электричестве.

Для создания этого произведения ему пришлось проработать немалую литературу и заниматься опытной проверкой некоторых фактов. С этой работой он справился вполне успешно, и эта книга вышла из печати в 1767 году под названием «История и современное состояние электричества». За эту книгу автору было присвоено звание члена Королевского общества.

Так, любознательный Пристли шаг за шагом приобщался к научной деятельности, хотя для этого не имел никакой специальной подготовки. Первая большая удача окрылила его, и ему захотелось продолжить занятия наукой.

Разумеется, Пристли не в состоянии был более глубоко исследовать свойства электричества. Поэтому он вскоре потерял интерес к этому явлению природы и увлекся опытами по изучению газов.

Устроившись работать личным секретарем лорда Шельберна в Уилштайре, ему удалось в течение года оборудовать свою примитивную лабораторию простыми различными приборами. Несомненно, среди них самым дорогим было нагревательное устройство с увеличительным стеклом. Пользуясь этим аппаратом, Пристли сделал одно из замечательных открытий, принесшее ему мировую известность.

Первое августа 1774 года было воскресным днем. По-летнему ярко светило жаркое солнце, и Пристли поспешил провести

опыты с помощью своего нагревательного аппарата. Он уже располагал некоторыми сведениями о выделении газов при нагревании твердых тел и сам научился собирать различные газы в сосудах вытеснением воды или ртути.

В этот раз Пристли решил выделить "воздух" из красного порошка, полученного из ртути. Для этого красный порошок поместил под перевернутую стеклянную банку и, погрузив ее в ртуть, направил на красный порошок солнечные лучи, собранные увеличительным стеклом. Вскоре красный порошок нагрелся так сильно, что стал разлагаться и выделять какой-то газ, который вытеснил часть ртути из банки.

Теперь оставалось узнать, какими свойствами обладает собранный в банке неизвестный газ.

Долго не раздумывая, экспериментатор внес в банку горящую восковую свечку. При этом свеча загорелась необыкновенно ярким пламенем. Это так сильно воодушевило Пристли, что он потом проделал множество других опытов с этим странным "воздухом". Он выяснил, что полученный им "воздух" благоприятен для дыхания, что в нем долгое время не задыхаются мыши, что тлеющий уголек загорается пламенем, а нагретая тонкая железная проволока накаливается добела и сгорает, разбрызгивая яркие искры. Все это было очень впечатляюще и восхитительно.

Пристли также доказал, что совершенно чистый "воздух" не пригоден для дыхания. В опытах мыши вначале двигались слишком активно, но вскоре падали замертво, хотя "воздуха" в сосуде было достаточно много.

В октябре 1774 года Пристли выехал со своим лордом путешествовать по Европе. В Париже он познакомился с выдающимся французским химиком того времени Антуаном Лавуазье /1743-1794/ и рассказал ему о получении им «воздуха, очищенного от флогистона».

После визита английского коллеги Лавуазье незамедлительно повторил его опыт с красным порошком, т.е. окисью ртути. При этом Лавуазье был ошеломлен тем, что опыт Пристли давал такие же результаты, которые описаны в письме, полученным им

недавно от шведского химика Карла Вильгельма Шееле /1742-1786/.

Впоследствии Лавуазье проделал большую работу по исследованию свойств нового газа, названного им кислородом. Именно благодаря открытию кислорода ему удалось создать новые теории о горении и о составе кислот. Был нанесен сокрушительный удар теории флогистона, господствовавшей в течение ста лет.



Открытие на лягушачьей лапке.

В 1791 году профессор анатомии Болонского университета Луиджи Гальвани (1737 – 1798) при весьма неожиданных обстоятельствах столкнулся с интересным явлением и сделал важное открытие. /3/.

То ли готовясь к очередной лекции, то ли стараясь приготовить по совету знакомого врача целебный суп для больной жены, в тот исторический день Гальвани собственноручно препарировал лягушек в своей лаборатории и складывая их на большом столе, где была установлена модная в те времена электрфорная машина. Кто-то из присутствующих находился около стола и покручивал ручку электрфорной машины, извлекая крошечные молнии. При этом без особой необходимости он задел скальпелем одну лягушачью лапку и вдруг заметил, что она судорожно подернулась.

Гальвани заинтересовало это явление. Он подумал, что вздрагивание лягушачьей лапки связано с возбуждением электричества на дисках электрфорной машины. Ему захотелось проверить, не будут ли сокращаться мышцы лапок лягушки от разрядов молний при грозе.

Дождавшись подходящей погоды, он стал вывешивать свежепрепарированные лягушачьи лапки на железную ограду балкона, прицепив их медными крючками. Ну что за диво? Каждый раз, как только он медным крючком касался железной ограды, лапки тут же вздрагивали, хотя на небе никаких молний еще не видно было. Обескураженный Гальвани решил, что сокращение мышц лапок лягушки не зависит от внешних электрических разрядов, а происходит от действия животного электричества, находящегося в самих лапках. Этот ток разряжается на металлах, с которыми соприкасаются лапки, и в этот момент мышцы сокращаются.

Другой итальянец, профессор физики Тессинского университета Алессандро Вольта (1745 – 1827) не очень-то поверил утверждениям Гальвани о существовании животного электричества. "Что мог знать профессор анатомии о тонкостях физиче-

ских явлений?" – подумал он и решил основательно проверить правильность выводов Гальвани. Почти два года посвятил он этой работе и выяснил, что в опытах Гальвани электричество возникает при контакте двух разнородных металлов меди и железа через тканевую жидкость лапки лягушки, а ее мышцы служили лишь чувствительным электроскопом.

Исходя из этого вывода, в 1794 году Вольта предложил схему первого химического источника электроэнергии, а в 1799 году наготовил батарею из таких элементов. Батарея состояла из крупных серебряных и цинковых пластин, сложенных попарно в столбик. Каждая пара разделялась друг от друга картонным кружочком, смоченным раствором щелочи. Этот источник постоянного электрического тока получал название вольтова столба?



Услуга плохого контакта.

Как только широкому кругу людей стало известно о способе получения электрического тока с помощью вольтова столба, многие ученые и просто любознательные люди стали конструировать "свои" источники электричества. Два англичанина врач Энтони Карлейл и учитель Уильям Никольсон были одними из первых, кто узнал о вольтовом столбе. Им об этом рассказал их общий знакомый, президент Лондонского королевского института Бенкс, которому в начале 1800 года написал письмо сам Алессандро Вольта и подробно описал в нем свое только что сделанное открытие. /3/.

Услышанная новость была так занимательна, что Карлейл и Никольсон тоже решили сами соорудить вольтов столб из серебряных и цинковых пластинок. Они легко припаяли медную проволоку к последней серебряной пластинке, а вот к цинковой пластинке им никак не удавалось припаять другую медную проволоку. Тогда два приятеля единодушно решили ограничиться тем, что просто прижали проволоку к злополучной цинковой пластинке. Но из-за плохого контакта медной проволоки с цинковой пластинкой сооруженный ими вольтов столб "не хотел выдавать" рожденное в нем электричество.

Обескураженные приятели все же нашли выход: контакт заметно улучшился, когда они на стык пластинки с проволокой накапали воды.

Вот тут-то Карлейл и Никольсон оказались на пороге своего открытия. Дело в том, что на влажном конце проволоки стали выделяться пузырьки какого-то газа. Явление это друзей заинтересовало. Им очень захотелось узнать, что за газ начал выделяться? И чтобы собрать выделяющийся газ, им пришлось даже специально видоизменить конструкцию плохого контакта. Они взяли стеклянную трубку и, заполнив ее водой, в оба конца вставили медные стержни, присоединенные к полюсам вольтова столба. Таким способом удалось собрать в трубке небольшое количество выделяющегося газа. Поднесли они к трубке пламя, и он

тут же звонко взорвался. В то же время было видно, что один из медных стержней заметно почернел.

Хотя еще в 1783 году французский химик Антуан Лавуазье определил, что вода образована из водорода и кислорода, но до 1800 года никто не пытался разложить воду на водород и кислород с помощью электрического тока.

Так в 1800 году впервые был проведен электролиз воды на водород и кислород. Это было первое открытие, сделанное с помощью вольтова столба, которому предстояло совершать еще немало великих открытий.



Лиловый дым.

Первооткрыватель йода, высказываясь о нем, отмечал, что удивительная окраска паров нового вещества позволяет отличить его от всех донныне известных веществ. /20/. Йод отличается от других простых веществ еще тем, что уже при обычных условиях возгоняется, т.е. переходит в пар и снова затвердевает, минуя жидкое состояние.

Не менее интересно и то, что открытие йода тесно связано с войной и черным порохом, хотя на первый взгляд такое утверждение может показаться невероятным. Ведь порох давно перестали употреблять для праздничных иллюминаций и теперь, упоминая о нем, мы ярко представляем гулкие залпы огнестрельных орудий. Считают, что в 1346 году в ходе Столетней войны в битве под Креси английские войска впервые применили огнестрельное оружие, с помощью которого наголову разгромили французских рыцарей, закованных в железные доспехи. С тех времен черный порох стал одним из грозных средств уничтожения противника и свое господство удерживал в этом вплоть до изобретения бездымного пороха в конце XIX века. Йод, наоборот, широко известен как лекарственный препарат для врачевания. Йодсодержащие вещества применялись в народной медицине еще в глубокой древности, а всем знакомую йодную настойку впервые применил русский хирург Н.И. Пирогов для лечения открытых ран в 1865 году.

Йод открыт в 1811 году во Франции и в 1830 году здесь же впервые стал добываться в промышленном масштабе. Конечно, в годы открытия йода черный порох изготавливали во многих странах. Но больше всех его применяла французская армия. Император Наполеон Бонапарт мировую известность получил только тем, что вел бесконечные войны. Лишь вступление русской армии в Париж в 1812 году положило конец бесславной военной карьере Наполеона. За время войн, которые вела французская армия под командованием Наполеона, она расходовала до двадцати тысяч тонн черного пороха ежегодно. Но еще до

прихода к власти Наполеона I во Франции произошли такие большие перемены, которые сильно ускорили открытие йода.

После победы революции в 1789 году правительству молодой буржуазной республики Франции приходилось вести смертельную борьбу не только против внутренних врагов, но и против иностранных интервентов. В условиях вражеского окружения страна лишилась ввоза из Индии калийной селитры, необходимой для изготовления черного пороха. В эти трудные годы революционное правительство обратилось к гражданам Франции с призывом организовать производство калийной селитры по распространенному в те времена способу. В распространенной среди населения инструкции о получении селитры строго предупреждалось, что, все, кто не участвует в производстве селитры, являются подлецами и контрреволюционерами. /9/.

По инструкции землю, собранную в погребях, конюшнях, овчарнях и коровниках, сначала смешивали с известняком для нейтрализации азотной кислоты, скапливающейся при разложении органических веществ, а потом промывали горячей водой, чтобы получать селитряной рассол.

При обработке поташом выделенного таким способом селитряного рассола получали раствор калийной селитры, который сливали с выпавшего в осадок углекислого кальция и упаривали. Поташ для этих целей получали из золы морских водорослей.

Так возникло во Франции массовое селитроварение, и в это дело были вовлечены очень многие люди.

В 1811 году один из таких селитроваров Бернар Куртуа (1777 – 1838), помогавший своему отцу в годы Великой Французской революции «извлекать из земли основной элемент оружия для поражения тиранов – селитру», выпаривая рассол золы морских водорослей, заметил, что после удаления поташа из рассола выделяются еще какие-то соли. Они очень быстро разъедают стенки медного котла и приводят его в негодность. Куртуа решил узнать, что за едкие соли имеются в рассоле и собрал их.

Как утверждали в рассказах того времени, на селитроварном заводе кто-то погнался за кошкой. Перепутанная кошка, убегая, опрокинула банку с серной кислотой на собранные Бернаром

соли. Из получившейся смеси солей с серной кислотой начал выделяться темно-лиловый дым. /20/.

Конечно, рассказ о кошке мало внушает доверия. Пожалуй, это только веселая шутка. Тем более, если учитывать, что ко времени открытия йода тридцатичетырехлетний Бернар Куртуа уже имел солидный опыт селитровара, успел поработать в течение трех лет в аптеке, иногда даже посещал лекции и лабораторные занятия по химии у знаменитого Фуркруа в Политехнической школе в Париже, то вполне можно понять, с какой страстью изучал он заинтересовавшие его соли. Но одно бесспорно, что подействовал Куртуа на неизвестные соли серной кислотой вовсе не с целью открытия нового химического элемента. Поэтому появление фиолетового дыма при этом для него было полной неожиданностью. Уже потом, видоизменив приборы опыта, он научался собирать фиолетовые пары йода в специальном приемнике в виде кристаллов.

Вот как описывал Куртуа свои наблюдения: «В маточном растворе щелока, полученного из водорослей, содержится достаточно большое количество необычного вещества. Его легко выделить. Для этого достаточно прилить серную кислоту к маточному раствору и нагреть его в реторте, соединенной с приемником. Новое вещество осаждается в виде черного порошка, превращающегося при нагревании в пары великолепного фиолетового цвета...»

Впоследствии знаменитые химики Гэмфри Дэви и Гей-Люссак установили, что вещество, открытое Бернаром Куртуа, является новым химическим элементом. Гей-Люссак предложил назвать его йодом, что по-гречески означает «фиолетовый».



Неудавшееся усовершенствование.

С тех пор, как начали добывать каменный уголь в глубоких шахтах, частые подземные взрывы гремучего газа приносили тяжелое горе во многие сотни семей угольщиков. Шахтеры работали в постоянной тревоге, опасаясь быть заживо заваленными породой при сильных взрывах.

В 1812 году на одной из шахт Англии произошел очень мощный взрыв. Много людей было убито и покалечено. Только после этой чудовищной трагедии шахтовладельцы, напуганные свирепым возмущением горняков, обратились к прославленному Гэмфри Дэви (1778-1829) с просьбой что-нибудь придумать, чтобы обезопасить труд подземных рабочих /3/. Несомненно, при этом толстосумов больше всего волновали собственные интересы. Ведь при взрывах гремучего газа погибали не только люди, шахты тоже на долгое время выходили из строя.

Трудная задача была поставлена перед ученым. И он должен был, во что бы то ни стало, ее разрешить. Но как?

Простое рассуждение подсказывало, что смесь гремучего газа с воздухом чаще всего возгоралась от пламени шахтерских ламп. Но и беда-то именно в том, что нельзя работать под землей без освещения. Значит, оставался один выход – отделить взрывчатый газ от пламени лампы.

Начались опыты. Проходили дни, недели и, наконец, в 1816 году долгий, напряженный труд увенчался победой Дэви и его помощника Майкла Фарадея /1791-1867/. Интересно то, что Фарадей известен миру как выдающийся физик и химик своего времени, но сам он начал работать у Дэви в качестве служителя, потому что был всего мастером переплетных дел. Вот они, трудясь вдвоем вместе, изобрели безопасную шахтерскую лампу. Это была обычная масляная лампа, только пламя ее было запряжено за металлическую сетку. Конечно, свет лампы при этом стал значительно слабее, но зато пламя не вырывалось наружу из-за сетки и спокойно горело при испытаниях даже в самой взрывоопасной шахте, где воздух был насыщен гремучим газом.

Вскоре лампы Дэви распространились во всех каменноугольных шахтах мира, прославляя своего изобретателя и принося спасение от случайной смерти миллионам подземных рабочих.

Плохо было одно – пламя в лампе потухало от резких движений шахтеров. Чтобы избавить лампу от этого недостатка, Дэви решил усовершенствовать ее, поместив над пламенем металлическую проволоку. По замыслу эта проволока, сильно нагреваясь, должна была служить запальником в случае неожиданного погасания пламени.

Для этой цели лучше всего подходила тугоплавкая и устойчивая к окислению платиновая проволока.

Итак, Дэви укрепил над фитилем платиновую проволоку, зажег лампу и, как только проволока достаточно нагрелась, потушил пламя.

Но, увы! Ожидания ученого не оправдались. Лампа вновь не зажигалась.

Странно было другое явление: лампа продолжала светить тусклым сиянием раскаленной платиновой проволоки! Это продолжалось очень долго, вплоть до полного израсходования горючего в резервуаре лампы.

Вот так совершенно случайно были изобретены новые лампы без пламени, получившие название «ночники Дэви». Свет в них излучала тонкая платиновая спираль, а горючим служил винный спирт.

Так родилось неожиданно еще одно новое открытие – установление каталитических свойств платины окислять некоторые органические соединения с выделением света и тепла.

В настоящее время каталитические обогреватели, прообразом которых служили «ночники Дэви», получают все более широкое применение для индивидуального обогрева людей и двигателей машин, работающих на сильных морозах.



Подозревается мышьяк.

В один из прекрасных дней 1817 года в германском городе Магдебурге началась одна пренеприятная история. /4/. В этот день магдебургские аптекари занимались, как всегда, своими обычными делами, не подозревая о грозящей им неприятности.

Но вот к ним нагрянул окружной врач Ролов с очередной проверкой, и его прибытие сразу всполошило всех аптекарей. Хотя, казалось, не было никаких причин для особого беспокойства, но ревизор прослыл человеком жестокого нрава и от него можно было ожидать всякой скверности.

Действительно, вскоре опасения аптекарей оправдались в полной мере.

Осмотрев полки с медикаментами, Ролов распорядился тут же прекратить продажу всех препаратов, содержащих окись цинка. Этот препарат поставляла одна из фабрик соседнего города Шенебек. Ролову достаточно было посмотреть на неблагополучную окись цинка, как он лишь по ее внешнему виду заподозрил присутствие в ней мышьяка – сильнейшего яда! А когда Ролов через раствор окиси цинка в кислоте пропустил сероводород, то у него не осталось никаких сомнений в правильности своих подозрений. Выпавший в результате реакции осадок мог быть только сульфидом мышьяка.

Подумать только, какие же несчастья обрушились теперь на доверчивых больных! Только и жди, как начнут они жаловаться на умышленное отравление их аптекарями города!

Нужно было не только немедленно изъять из аптеки готовые лекарства, содержащие шенебекскую окись цинка, но так же запретить впредь вообще пользоваться при изготовлении лекарств этим продуктом фабрики.

Владелец фабрики, потерпевший большие убытки от такого решения, поднял скандал. Он утверждал, что буроватый цвет окиси цинка обусловлен вовсе не содержанием мышьяка, а всего-то незначительной примесью железа, которое ничуть не повредит здоровью больных.

Ролов был убежден в своей правоте и отстаивал решение запретить впредь использовать шенебекскую окись цинка в приготовлении лекарств. Магдебургские аптекари в страхе недоумевали, какое грозит им наказание за отравление своих клиентов.

Разгоревшийся спор должен был разрешить профессор химии Фридрих Штомейер (1778-1835), который кроме преподавания в Геттингенском университете занимал должность инспектора всех аптек земли Ганновер.

А вот самое неожиданное в этой истории было то, что инспектор Фридрих Штомейер, произведя полный химический анализ присланных ему препаратов цинка, не смог подтвердить правоту ни окружного врача, и ни владельца фабрики. Вместо этого он заявил, что буроватый цвет придавал окиси цинка ранее неизвестный химический элемент, которому он дал название кадмий. Греческое слово *kadmeia* означает древнее название цинковых руд, то есть вновь открытый таким путем новый элемент назван Штомейером похожий на цинк.

После этого своего открытия Штомейер спешно начал всесторонне исследовать физические и химические свойства нового элемента. Уже в 1818 году он опубликовал обстоятельные сведения открытого им кадмия.

Ролов был смущен и расстроен: такой промах он совершил! Ведь такой исторический случай упустил! Попытался даже приписать себе приоритет открытия нового химического элемента, ссылаясь при этом только на то, что он первый обратил внимание на подозрительный цвет окиси цинка, хотя сам в дальнейшей разработке вопроса никакого участия не принимал.

Современные данные указывают еще на один факт, в котором Ролов был прав: соединения кадмия могут стать смертельным ядом, если в организм попадут не с пищей, а прямо через кожу.



Испорченный газ.

На рубеже XVIII и XIX веков в Англии соверен промышленный переворот. В стране начали усиленно разрастаться города. В них возникали все новые и новые фабрики и заводы.

В условиях возрастающего производства все острее становилась проблема освещения заводских цехов, дворов, железнодорожных станций, портов, площадей и улиц городов. Людей никак не удовлетворял применявшихся в те времена свет лучин, масляных лампад восковых свечей.

Но выход из создавшегося положения был найден. Его предложил Вильям Мердок (1754-1839), ученик известного изобретателя паровой машины Джемса Уатта (1736-1819).

В 1792 году Мердок решил заняться изучением процесса коксования каменного угля. В ту пору добытый уголь нагревали в больших кучах и полученный кокс использовали в металлургии. Мердок захотелось узнать, что представляют собой вещества, придающие каменному углю привычные свойства, и куда они исчезают при получении кокса.

С этой целью он произвел сухую перегонку каменного угля в небольшой железной реторте. При этом обнаружил, что при сильном нагревании каменного угля из него выделяется газ и он горит ярким пламенем. Мердоку сразу же пришла мысль использовать этот газ для освещения.

Началась кропотливая работа по созданию подходящего газового светильника и больших аппаратов для получения и хранения необходимого количества светильного газа.

Наконец, в 1798 году Мердоку удалось преодолеть возникающие в таких случаях все непредвиденные трудности и он осветил производственные помещения крупного машиностроительного завода «Болтон и Уатт» газовыми светильниками.

Замечательный почин, совершенный Мердоком в городе Бирмингеме, вскоре был подхвачен другими предпринимателями, и газовое освещение за короткое время распространилось не только в Англии, но и в других странах мира. Почти на всем протяжении XIX века в городских фонарях горел светильный газ. Например, только в России еще в 1888 году насчитывалось 210 мелких заво-

дов, вырабатывающих светильный газ, хотя к этому времени широко было внедрено керосиновое освещение.

Хлопотливым делом было газовое освещение. Часто случались различные неприятности. Так, однажды в Лондонскую фирму газового освещения стали поступать жалобы из отдаленных районов города. Потребители возмущались, что газ, доставленный к ним в железных цистернах, горит совсем тусклым пламенем. Особенно плохо светили фонари в прохладные дни.

Для выяснения причин ухудшения свойств светильного газа фирма обратилась к члену Королевского общества Майклу Фарадею /1791-1867/, который в те годы получил известность изучением различных газов.

Фарадей довольно быстро разрешил поставленную перед ним задачу. /5/. При тщательном осмотре железных цилиндров с испорченным газом он обнаружил на их внутренних стенках капли незнакомой жидкости. Оказалось, эта жидкость в цилиндрах появилась при концентрации некоторой части светильного газа. Она имела весьма ароматный запах. Быстро испарялась и горела ярким коптящим пламенем. Легко можно было догадаться, что яркость пламени светильного газа обуславливалась паров этой жидкости.

16 июня 1825 года М. Фарадей сделал доклад в Королевском обществе об открытии нового вещества, названного им двойным углеводородом.

Об этом веществе ученые вспомнили только в 1834 году, когда немецкий химик Э. Митчерлих при нагревании бензойной кислоты с известью получил вещество, открытое Фарадеем, и назвал его бензином. Но знаменитый химик Юстус Либих, печатая статью о работе Митчерлиха в редактируемом им журнале «Анналы химии», предложил называть это вещество не бензином, а бензолом, что означает ароматный маслянистый сок.

В 1845 году бензол был обнаружен в каменноугольной смоле, получающейся при сухой перегонке угля. В настоящее время значительные количества бензола получают, кроме выделения его из продуктов коксохимии, путем ароматизации нефти. Бензол находит самое широкое применение в химической промышленности.



Мочевина против витализма.

В первой половине XIX века в науке господствовало идеалистическое учение о жизненной силе, получившее название витализм. Его поддерживали крупные философы, химики, биологи и другие ученые.

Исходя из этого учения, знаменитый швед Иенс Якоб Берцелиус /1779-1848/ – «король» химиков своего времени, считал, что органические вещества растительного и животного происхождения невозможно получать из неорганических соединений. Мнение великого экспериментатора и теоретика было непререкаемым. Это он достаточно точно определил атомные веса всех известных тогда 49 химических элементов. Он же вел буквенные обозначения химических элементов вместо прежних сложных значков, заложив основы современного химического языка. В первом учебнике органической химии, написанном им в 1827 году, Берцелиус прямо указывал, что трудно питать надежду когда-нибудь получить искусственно органические вещества. Поэтому легко представить, какой неприятной неожиданностью было письмо, полученное им в 1828 году от любимого ученика, берлинского профессора Фридриха Велера.

Молодой химик Фридрих Велер /1800-1882/ спешил сообщить своему учителю радостную весть: «Я должен Вам заявить, – писал он, – что могу делать мочевину, не нуждаясь при этом в почках и вообще животном, будь это человек или собака». /22/.

То, о чем писал Велер в письме, было и для него самого большой неожиданностью. Дело в том, что он вовсе не собирался получать мочевину. Велер всего-навсего исследовал свойства солей циановой кислоты, которую сам открыл в 1822 году. Его усердие в исследовании соединений циановой кислоты объяснялось еще и тем, что циановая кислота оказалась одинаковой по составу с гремучей кислотой. Свойства этой кислоты изучал в то время начинающий свою научную карьеру совсем еще молодой химик Юстус Либих /1803-1873/. По поводу этих веществ между ними разгорелся спор, перешедший в самую горячую дружбу, которая прервалась только из-за смерти Либиха.

Берцелиус разрешил этот спор, выяснив, что оба исследователя правы. Просто они столкнулись с явлением изомерии, о котором раньше никому ничего не было известно.

Еще в 1822 году Велер окислением цианистого калия получил циановокислый калий, а потом синтезировал ряд других солей циановой кислоты. На очереди было получение циановокислого аммония. Для этого, как ему казалось, вполне подходила реакция обмена между водными растворами циановокислого серебра и хлористого аммония. В результате взаимодействия этих веществ образовался осадок хлористого серебра, и Велер его отфильтровал. При выпаривании полученного раствора выделилось сухое вещество, которое прямо-таки озадачило экспериментатора: вместо ожидаемого циановокислого аммония получилось совершенно другое вещество – мочеви́на!

Хотя мочеви́на имела сходный состав с циановокислым аммонием, но считалось, что она, как продукт жизнедеятельности животных, может образоваться только в их теле. Эксперимент Велера опроверг это мнение.

Так, ничуть этого не желая. Велер первый нанес разрушающий удар по учению о жизненной силе, хотя сам был горячим сторонником этого антиматериалистического учения.

Полученное от Велера известие все же не поколебало веру Берцелиуса в непознаваемость и могущество жизненной силы. Эту убежденность он сохранил до конца своей жизни. А Велеру ответил шуткой: «Тот, кто положил начало своего бессмертия в моче, имеет все основания завершить свой путь вознесением на небеса при помощи этого же предмета...». /6/.

Долго еще продолжалась борьба за установление материалистического понимания происхождения органических веществ. Лишь благодаря ряду блестящих синтезов органических соединений, а также теоретических обобщений, совершенных в середине XIX века, стал возможным полный разгром бесплодного лжеучения о жизненной силе.



Скандалный бал.

Французский король Луи Филипп любил устраивать во дворце Тюильри пышные балы для придворной знати. В такие часы для освещения просторных залов зажигались сотни больших восковых свечей.

Однажды эти свечи стали виновниками досадного происшествия, с которого началась одна занятная история в химии. /1/.

В этот раз, к удивлению присутствующих, свечи горели очень странно. От язычков их пламени кверху тянулись тонкие струи дыма и рассыпались в мириады тонких хлопьев копоти. В залах почти не ощущалось привычного душистого запаха горящих восковых свечей. Более того, воздух становился каким-то удушливым, слезящим глаза.

Танцующие кавалеры и дамы, не выдержав пребывания в таком смрадном воздухе, поспешили скорее покинуть дворец. И дело кончилось тем, что решено было срочно произвести расследование причины скандала.

Профессору химии Сорбонны, одному из авторитетнейших членов Парижской академии наук, Ж. Б. А. Дюма /1800-1884/ поручили сделать анализ злополучных свечей.

Исследовав удушливый дым присланных свечей, Дюма пришел к выводу, что всему виной являлся хлор, использованный для беления воска, из которого были сделаны эти свечи. В процессе беления часть хлора поглотилась воском, и поэтому при горении свечей выделялся ядовитый хлористый водород, из-за чего и разбежались королевские гости.

Тщательный анализ показал, что при белении воска в его молекулах происходит замещение некоторых атомов водорода на хлор. Подобные случаи хлорирования органических соединений были известны и ранее. Но они оставались почти незамеченными. Только сейчас, после исследования неудачливых свечей с посрамленного бала в королевской резиденции, Дюма выступил с решительным утверждением, что общепринятая электрохимическая теория Берцелиуса ошибочна.

Так, в 1834 году был нанесен первый удар по электрохимической теории после тридцати лет ее успешного существования в роли руководящего учения в неорганической химии.

Электрохимическая теория считала, что атомы имеют два полюса, в одном из которых преобладает положительный или отрицательный заряд электричества. Причем количество преобладающего заряда не одинаково у различных элементов. При образовании химических соединений атомы связываются между собой, притягиваясь разноименными полюсами.

Считалось, что в органических веществах водород заряжен положительно, и поэтому для многих химиков было совершенно невероятным утверждение Дюма о замещении водорода отрицательно заряженным хлором.

Ну, вот в 1839 году Дюма в подтверждение своих высказываний об ошибочности теории Берцелиуса получил трихлоруксусную кислоту. При этом ему удалось заместить хлором в молекуле уксусной кислоты три атома водорода.

Исходя из этих фактов, Дюма полностью отверг теорию, получившую название теории замещения. Он утверждал, что водород и хлор в молекулах органических веществ играют одинаковую роль, легко замещая друг друга. Поэтому трихлоруксусная кислота почти не отличается от обычной уксусной кислоты.

Защищая свою теорию, Дюма чрезмерно увлекся идеями замещения хлором атомов других элементов в молекулах сложных веществ. За это он вполне справедливо был раскритикован в одной сатирической статье. Опубликованной в 1840 году в научном журнале «Анналы химии». Статья называлась «О вечной песне о замещениях» и была подписана псевдонимом «S.C.H. Windler», который при чтении без точек означает «Обманщик». В ней рассказывалось, что будто бы в Лондоне при отбеливании тканей удалось заместить хлором в молекулах клетчатки все атомы водорода, кислорода и даже углерода. Из такой ткани, состоящей только из атомов хлора, люди умудрились сшить добротное платье. /7/.

Но не все ученые были против теории замещения. Поэтому в 1834 – 1845 годах идеи Дюма вызвали ожесточенную пере-

бранку между химиками. В этот период органическая химия еще не сформировалась в самостоятельную науку. Она, по образному высказыванию Ф. Велера, казалась «дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть ...». /7/. В ней накопилось такое громадное число фактов, и так разнообразно объясняли их, что, по словам того же Велера, она могла «кого угодно свести с ума». /7/. И только лишь в 1860 – 1870 годах, благодаря теории химического строения органических соединений, созданной русским ученым А.М. Бутлеровым /1828 – 1886/, был заложен прочный фундамент будущей великой науки, которая дала в руки человечества власть над миром веществ.



Ацетилен – вместо калия!

Дублинский профессор химии Эдмунд Дэви, конечно, хорошо знал, что его двоюродный брат Гэмфри Дэви еще в 1807 году впервые получил металлический калий электролизом гидроокиси калия и подробно изучил его свойства.

Но, несмотря на это, в 1836 году Эдмунд тоже задумал попытаться получить калий, но совершенно другим способом. /8/. Он полагал, что кислая калиевая соль винной кислоты, содержащийся в винном камне, может оказаться замечательным материалом для получения калия, если подобрать подходящий восстановитель.

Итак, предварительно прокалив винный камень, Дэви поместил его в смеси с древесным углем в железный сосуд и сильно нагрел. Но ему не удалось в сосуде обнаружить ни одной блестящей капельки калия. Вместо этого получилась какая-то черная масса.

Раздосадованный неудачей, Дэви все же решил проверить, не выделиться водород, если эту черную массу поместить в воду – вдруг в ней все же имеются хотя бы мельчайшие крупинки калия?

В самом деле, из воды сразу начали выделяться пузыри!

Но это был не водород! В отличие от водорода этот газ горел коптящим пламенем.

Бесспорно, после этого все внимание Дэви было приковано к неизвестному доселе газу. Изучив свойства этого странного газа, ученый установил, что открыл новое вещество и назвал его двууглеродистым водородом. Он даже предложил открытый им газ использовать для искусственного освещения. Правда, при этом Дэви отмечал, что нужно будет найти более дешевый способ получения этого газа.

Французский химик Марселен Бертло (Berthelot) /1827 – 1907/ миру известен как автор полученных синтетическим путем многочисленных органических соединений. Он синтезировал и этот новый газ в 1862 году из угля и водорода. Для этого Бертло пропускал через пламя электрической дуги водород, который при этом вступал в реакцию с угольными электродами. Бертло подробно изучил свойства полученного таким путем двууглеродистого водорода и дал ему современное название ацетилен.

В этом же году Ф. Велер предложил более удобный способ получения ацетилена. Нагревая сплав цинка и кальция с углем, он получил карбид кальция, каждые три грамма которого при взаимодействии с водой могут образовать около одного литра ацетилена.

После того как в 1895 году было налажено промышленное производство карбида кальция по способу француза Анри Муассана, началось широкое применение ацетиленовых фонарей для освещения городских улиц и домов. Даже в автомобильных фарах горели ацетиленовые лампы!

Уместно рассказать, как все это произошло. А было так. Анри Муассан /1852 – 1907/, член Парижской академии наук, профессор химии Парижской высшей фармацевтической школы, в 1892 году сконструировал электрическую печь, дающую весьма высокую температуру – до 3500⁰С. Вдохновленный успехом, изобретатель начал нагревать в своей печи тугоплавкие различные вещества и их всевозможные смеси. Вот как-то нагревали смесь извести с углем, но получилась сероватая масса, и ее выбросили в мусорную кучу на дворе как не нужную ни для чего вещь. Вскоре пошел дождь после этого. Люди заметили, что от мокрой мусорной кучи идет неприятный запах. Виной этому оказалась как раз выброшенная серая масса из электропечи. Вот тут-то выяснил Муассан, что получил не только карбид кальция, но и новый способ производства ацетилена.

Считают, что приоритет открытия карбида кальция принадлежит Ф. Велеру. Но, видимо, все же не Велер, а Э. Дэви впервые открыл его и использовал для получения ацетилена. Дело в том, что в описанном выше опыте Дэви полученное им черное вещество по всей вероятности содержало в себе не карбид калия, а карбид кальция. Такой вывод напрашивается потому, что в состав винного камня кроме кислого виннокислого калия входят и кальциевые соединения винной кислоты. В условиях опыта Э. Дэви вряд ли мог образоваться карбид калия. Он обычно получается только при взаимодействии металлического калия с ацетиленом.



Рабочий не виновен.

В 1822 году профессор физики Копенгагенского университета Ганс Христиан Эрстед /1777 – 1851/ на лекции решил продемонстрировать студентам нагревание проволоки при пропускании электрического тока. Когда он соединил проволоку с полюсами гальванического элемента, случайно заметил, как магнитная стрелка прибора, оказавшегося на демонстрационном столе, вдруг пришла в движение. Это неизвестное ранее явление очень обрадовало профессора. Он давно считал, что электрический ток и магнитные силы должны иметь единую природу, но доказать это экспериментально никак не удавалось. Теперь помог счастливый случай, ставший началом создания учения об электромагнетизме. /21/.

Всего через четырнадцать лет, в 1834 году, основываясь на учение об электромагнетизме, русский ученый Борис Семенович Якоби /1801 – 1874/ изобрел первый в мире электродвигатель.

В 1837 году Якоби был вызван в Петербург для проведения опытов с лодками, на которых решено было установить электродвигатели. Якоби перед этим работал в Дерптском /Гарту/ университете, куда был приглашен в качестве профессора из Германии еще в 1835 году.

Опыты с лодками-электроходами проходили успешно. Гребной винт на этой лодке приводился в движение электродвигателем Якоби. Уже в 1838 году одна такая лодка возила по Неве до четырнадцати пассажиров, вызывая восхищение петербуржцев. Одно было плохо: существовавшие гальванические элементы вырабатывали очень мало электроэнергии. Вот в поисках лучшего гальванического элемента Якоби ставил различные опыты.

В 1836 году Якоби решил испытать гальванический элемент собственной конструкции, в котором одним из электродов служила медная пластина, опущенная в раствор медного купороса. На следующий день, рассматривая этот электрод, он был удивлен его странной формой: электрод состоял как бы из двух пластин, аккуратно склеенных вместе.

Не имея возможности сразу заняться этим вопросом, Якоби лишь вечером вызвал к себе рабочего, изготовившего этот электрод. Возмущенный недобросовестностью рабочего, Якоби начал его яростно бранить, что тот слепил электрод из двух пластин, вместо того чтобы сделать его из одной толстой пластины. А рабочий всячески клялся, что все сделал по полученным указаниям, эту пластину видит он в первый раз.

Тогда Якоби тщательно рассмотрел неудачливый электрод и теперь только сообразил, что рабочий не виновен – второй слой пластины появился в ходе опыта. Источником меди для образования этого слоя послужил раствор медного купороса.

Вот так Б.С. Якоби оказался перед новым явлением, названным впоследствии гальванопластикой. Он всесторонне изучил это явление и в 1838 году о нем сделал сообщение в Петербургской академии наук. Доклад назывался «Гальванопластика, или способ по данным образцам производить изделия из медных растворов с помощью гальванопластического тока».

Правительство наградило Бориса Семеновича солидной денежной премией в 25 тысяч рублей за открытие. Это открытие положило начало новой отрасли промышленности гальванопластики. Теперь с помощью гальванического элемента получают не только медные копии, но и серебрят и золотят разные металлические изделия. /10/.



Вулканизация каучука.

Еще спутники Христофора Колумба в конце 1400-х годов восхищались непромокаемой обувью, которую носили туземцы Южной Америки. Обувь эта была сделана из сока тропического дерева гевеи. /6/.

Французский ученый Кондамин Шарль Мари /1701 – 1774/ после путешествия по Южной Америке в 1735 году опубликовал записки о способах изготовления туземцами Бразилии различных изделий из каучука – высохшего сока гевеи. В этих записках рассказывалось, в частности, об изготовлении непромокаемой одежды, галош, бутылок, мячей для игры.

Спрос на эти изделия в Европе был совсем не велик. В городах США и Европы продавались в основном каучуковые пластины, вырезанные из каучуковых бутылок самими торговцами. Покупали эти пластины те, которые хотели смастерить себе всевозможные прокладки, трубочки и даже непромокаемую одежду по способу Макинтоша. Способ этот заключался в том, что в жидких отходах сухой перегонки каменного угля растворяли каучук и этим раствором пропитывали верхнюю одежду.

Торговцы обычно пересыпали пластины молотой серой. Так пластины лучше сохранялись и не прилипали друг к другу.

В 1839 году произошло одно замечательное событие. Американский торговец Чарльз Гудьир /1800 – 1860/ случайно уронил одну каучуковую пластину на горячую плиту. Гудьир сразу не заметил свою небрежность, а когда увидел драгоценную пластину на плите, пришел в ужас. Он быстро поднял отвратительно воняющий сернистым газом каучук и, волнуясь, стал мять ее в руках. Ведь жалко же выбросить пластину! Может, удастся продать ее хоть по дешевке?

К великому изумлению Гудьира, каучук, полежав на горячей плите, стал даже лучше прежнего! Он был эластичнее и тверже! А в жидкостях, в которых он прежде растворялся, теперь лишь слегка набухал. Понял Гудьир, что такие новые превосходные свойства нагретому каучуку придала сера. И было ясно: и галоши, и другие непромокаемые изделия лучше делать из такого нового материала. Позднее Гудьир оформил патент на свое изобретение резины, по-

лученной путем вулканизации каучука серой при нагревании. Вулканизация каучука серой и превращение его в резину стала величайшим открытием.

Если в 1827 году мировое потребление каучука составляло около трех тонн, то в 1929 году было использовано 707 тысяч тонн! / 6/.

Велика заслуга русских в становлении и развитии резиновой промышленности мира.

В декабре 1930 года в СССР начал работать первый в мире завод синтетического каучука. И уже через месяц была изготовлена первая автомобильная покрышка из резины, полученной из отечественного синтетического каучука, созданного умом химика-органика Сергея Васильевича Лебедева /1874 – 1934/.

Мощная промышленность синтетического каучука возникла исключительно благодаря успешным работам химика С.В. Лебедева, профессора Военно-Медицинской академии в Ленинграде. В 1926 году Лебедев создал исследовательскую группу из своих учеников и в течение почти двух лет напряженно трудился над созданием способа промышленного производства синтетического каучука, хотя имел к этому времени немалый опыт по синтезу каучукоподобных веществ.

Исследования по полимеризации дивинила им были начаты еще в 1908 году и в следующем году ему удалось получить первое каучукоподобное вещество. Группа Лебедева, по его словам, работала совершенно бесплатно, во внеслужебное время, по вечерам и выходным дням. /6/.

И вот, к началу 1928 года Лебедев представил на рассмотрение Высшего Совета Народного Хозяйства СССР /Совнархоз/ разработанный им способ синтеза в качестве образца 2 кг натрий-дивинилового каучука. Исходное сырье – дивинил – Лебедев получал каталитическим разложением этилового спирта. Хотя этиловый спирт сам является недешевым веществом, но для того времени предложенный Лебедевым способ получения из него дивинила был выдающимся достижением.

Так началось «триумфальное шествие» синтетического каучука по миру.



Реакция Зинина.

Николай Николаевич Зинин /1812 – 1880/ – выдающийся русский химик, родоначальник «казанской школы» химиков-органиков. Его смело можно называть отцом русской химии. Но мировую известность получил он, прежде всего, благодаря открытой им химической реакции, носящей его имя.

Значение этой реакции для человечества поистине неопределимо. Она совершила исторический переворот в химических производствах. Именно ей обязана своим возникновением промышленная химия синтетических красителей, которая в свою очередь дала могучий толчок проведению глубоких теоретических обобщений и осуществлению экспериментальных открытий в химии.

А как же пришел Зинин к этому важному открытию?

Сначала несколько строк из биографии Николая Николаевича Зинина.

Родился он 13 августа 1812 года в столице Карабахского ханства, Шуше, за Кавказом в семье русского офицера-дипломата. Но вскоре умерли мать и затем отец. Круглую сироту купцы по пути на ярмарку в Нижний Новгород довели до Саратова и оставили там у дяди. Здесь мальчик учился в гимназии и весьма успешно окончил ее в 1830 году. Но как раз перед экзаменами дядя его умер, а тетка забрала все имущество покойного и уехала в Пензу. Николай Зинин остался один почти ни с чем. Но жить и учиться очень хотелось бедняге-юноше. В том же году добрался он по Волге на попутном суденышке до Казани с целью поступить в университет. Вот ректор Казанского университета Николай Иванович Лобачевский – математик с мировым именем, отец новой «геометрии Лобачевского» – ознакомился с аттестатом и прошением выпускника Саратовской гимназии принять его в физико-математическое отделение и попросил Зинина указать свой адрес для уведомления. А что мог ответить ректору растерявшийся юноша?

« – У меня нет адреса, господин ректор... Я прошу зачислить меня казенным студентом... – объяснился гость, и Лобачевский с двух слов понял, что у юноши нет ни средств для жизни, ни пристанища.

– В таком случае оставайтесь пока в нашем пансионе, впредь до формального постановления... – просто разрешил ректор трудный вопрос. – Аттестат ваш хорош, я думаю, что экзамен будет таков же... Теперь пройдите в канцелярию, отдайте все это, – продолжил он, быстро чертя пером на прощении, и там все сделают!». /10/.

Вскоре, 24 ноября 1830 года, после официального экзамена Николай Николаевич Зинин был зачислен в казенные студенты отделения физико-математических наук Казанского университета. Экзаменовал его сам Лобачевский. Он же занимал кафедру чистой математики и читал курс теоретической и опытной физики. С первых дней знакомства, удовлетворенный способностями Зинина к изучению математических наук, Лобачевский никогда не оставлял юношу без заботливого внимания.

Можно сказать, что уже с начала пребывания в университете Н.Н. Зинин был предназначен оставлению при университете для подготовки к профессуре. Поэтому он, когда в 1833 году окончил университет, был оставлен там же и с весны 1834 года начал читать лекции по аналитической механике, гидростатике и гидравлике. А через год с 17 апреля по 23 мая сдавал устные и письменные экзамены сначала по чистой и прикладной математике, а затем по химии на ученую степень магистра. После экзаменов ему предложили подготовить диссертацию на химическую тему «О явлениях химического сродства и о превосходстве теории Берцелиуса о постоянных химических пропорциях перед химической статикою Бертолета». Такое решение очень возмутило Зинина, так как он считал своим призванием только математику. Но университету нужен был профессор химии, и Зинину вопреки своему желанию пришлось начинать специализироваться на химии. /10/.

Диссертация была посвящена теоретическим вопросам химии, поэтому вплоть до поездки за границу осенью 1837 года, можно сказать, Зинин еще не столкнулся по-настоящему с экспериментальной химией. В те годы в Казанском университете даже не было химической лаборатории. Практические занятия со студентами проводились в непригодном помещении. Химию преподавал человек, не имеющий специального химического образования. Теперь можно понять, почему выпускник этого университета Зинин

испытывал отвращение к химии, а математику считал своим призванием.

Ректор университета Н.Н. Лобачевский, поручив Зинину такое важное дело, был уверен, что энергичный и талантливый Николай Николаевич сумеет поставить изучение химии в университете в один ряд с другими дисциплинами. Зинин же не имел права не подчиниться воле ректора: университет его учил, кормил, одевал за счет казны, а он дал подписку после окончания учебы служить казне в течение шести лет.

Приехав в Германию, поначалу Зинин слушал лекции у разных ученых по различным наукам, потомзнакомился с химическими производствами и, наконец, остановился в Гиссене у Юстуса Либиха /1803-1873/. Лаборатория Либиха была для того времени образцовой. Студенты здесь имели большую самостоятельность, хотя почвы, все темы для экспериментов им давались самим Либихом, исходя из его интересов.

Юстус Либих вошел в историю как выдающийся ученый XIX века, как один из творцов науки органической химии. Он автор теории питания растений минеральными веществами почвы. В 1860 году опубликовал книгу под названием «Органическая химия в ее приложении к земледелию и физиологии». Но в то же время Либих не придавал большого значения азотным удобрениям, так как во времена Либиха многие стороны обмена азотистых веществ в растительном организме и судьба этих веществ в почве еще не были известны.

Обучаясь у Либиха, Зинин опубликовал в 1839 году работу в либиховском журнале «Анналы Химии и Фармации», где сообщил о найденном им удобном способе превращения горькоминдального масла в бензоин, подготовил докторскую диссертацию на тему «О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому ряду». В конце 1840 года он прибыл в Петербург и по настоянию приятелей остался там для защиты диссертации. Защита диссертации состоялась 30 января 1841 года перед светом петербургской химии. Присутствовали его близкие друзья адъюнкт Академии наук Юлий Федорович Фрицше, профессор химии Петербургского университета Александр Абрамович Воскресенский, профессор кафедры теоретической хирургии Петербургской меди-

ко-хирургической академии Петр Александрович Дубовицкий, основатель термохимии Гесс и другие. Весной в степени доктора наук Н.Н. Зинин вернулся в Казань, где за лето подготовился к чтению лекций в новом учебном году.

Приступая к научным исследованиям, Зинин решил заняться изучением действия сероводорода на органические вещества. Прежде всего, ему хотелось выяснить свойства нитробензола, открытого немецким химиком Эйльхардом Митчерлихом /1794 – 1863/ незадолго до этого в 1834 году и поэтому пока мало изученного другими химиками.

Уже в самом начале эксперимента в результате взаимодействия нитробензола с сернистым аммонием Зинин получил бесцветную маслянистую жидкость, которую он назвал бензидамом.

Николаю Николаевичу показалось, что эта жидкость очень похожа на анилин, который ему показал Юлий Федорович Фрицше /1808 – 1871/ во время пребывания в Петербурге. Тогда Фрицше рассказывал, что эту жидкость он недавно получил нагреванием природного индиго с едким кали и назвал ее анилином, исходя из арабского слова «аниль» – «синий», а португальцы называют его индиго.

В эти годы в Западной Европе, откуда в 1840 году вернулся Зинин из научной командировки, ученые придерживались теории о жизненной силе. Поэтому Зинин очень удивился результату своего опыта. Ведь если Фрицше получил анилин из растительного продукта, то ему удалось получить это же вещество из неорганических соединений без вмешательства каких бы ни было жизненных сил. Это же смертельной удар по витализму – теории о жизненной силе!

Зинин запаковал небольшое количество бензидама во флакончик и отправил в Петербург Юлию Федоровичу. Тот вскоре подтвердил, что анилин и бензидам – это совершенно одинаковые вещества.

В начале 1842 года в «Бюллетенях Петербургской академии наук» было опубликовано сообщение о получении бензидама по способу Н.Н. Зинина.

На этом могла бы кончиться история реакции Зинина, и о ней знали бы лишь некоторые специалисты-химики. Зинин сам тоже не придавал особого значения этой реакции. Ведь, проведя этот опыт,

он даже не ставил цели получения анилина. Ему просто хотелось выяснить, что же получится в результате взаимодействия нитробензола с сернистым аммонием. Более того, анилин был еще совершенно неизученным веществом. Зинин вспомнил о нем лишь потому, что он случайно попал ему в руки, и решил поэкспериментировать из-за любопытства.

Но этой реакции суждено было не только войти в историю химии, но стать знаменитым творцом этой истории, совершить буквальный переворот в развитии химической науки и промышленности!

С «реакции Зинина» началось мощное развитие синтетической промышленности органической химии, которая уже в середине XX века достигла колоссальных размеров.

Зинину посчастливилось быть свидетелем, как его детище – получаемый по его способу анилин, благодаря трудам других ученых, в особенности Уильяма Перкина и К. Геймана, завоевал себе великое будущее.

В 1856 году английский химик Уильям Перкин пытался получить хинин окислением анилина хромовой смесью. Но вместо ожидаемого хинина в осадок выпало какое-то темно-фиолетовое вещество. И этим осадком оказалась впервые полученная синтетическая анилиновая краска.

В 1856 же году в Варшаве профессор Натансон получил другую красную анилиновую краску – фуксин.

Открытие Зинина дало возможность легко получать анилин из технического нитробензола. Благодаря открытию Зинина анило-красочная промышленность получила быстрое и мощное развитие.

В 1880 году, выступая по случаю смерти Н.Н. Зинина, известный немецкий химик Август Гофман сказал: «Если бы Зинин не сделал ничего больше, кроме превращения нитробензола в анилин, то его имя и тогда осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии». /11/.



Вместо хинина – синтетические красители!

Одним из любимых студентов профессора А.В. Гофмана /1818 – 1892/, руководителя Королевского химического колледжа в Лондоне, был восемнадцатилетний Уильям Генрих Перкин /1838 – 1907/. /12, 13/. Он так страстно увлекался химией, что в 1856 году не покинул лабораторию даже в дни пасхальных каникул. Профессор разрешил ему попытаться синтезировать хинин, в котором английские колонизаторы нуждались больше в чем-либо другом. Причиной этому была малярия, что свирепствовала в их колониях и уносила в иной мир массу людей. Только хинин могла спасти несчастных больных малярией от неминуемой смерти.

Вот и взялся за работу Перкин с великим рвением, предвкусывая в случае удачи не только большую прибыль, но и мировую славу.

Гофман посоветовал ему для получения хинина попробовать окислить хромовой смесью азотсодержащие вещества анилин или толуидин, хотя сам в правильности выбора этих веществ ничуть не был уверен.

Уже кончались каникулы, а Перкину никак не удавалось обнаружить даже следов хинина в получаемых продуктах реакции. Вместо ожидаемых белых кристалликов хинина всегда получались какие-то грязные осадки.

Однажды, убирая со стола тряпкой эти грязные осадки, Перкин обратил внимание на то, как тряпка окрашивается в красивый фиолетовый цвет. Это заинтересовало его. И он повторил опыт и, к своему изумлению, получил тот же результат. Взволнованный такой новостью, Перкин поделился ею со своим приятелем молодым художником. Теперь они вместе повторили опыт окисления анилина хромовой смесью и полученным веществом выкрасили куски тканей. Все было восхитительно!

Небольшое количество красителя Перкин в тайне от всех послал владельцу красильной фабрики в городе Перте. Тот сообщил, что новый краситель такой превосходный, что не имеет себе равных в мире.

Перкин поспешил получить патент на свое изобретение, оставил учебу в химическом колледже и с помощью отца взялся за строительство фабрики синтетического красителя, названного анилиновым пурпуром.

Уже в 1857 году фабрика выпустила в продажу первую партию анилинового пурпура. На фабрике анилин получали из нитробензола по реакции Зинина, а нитробензол в свою очередь изготавливали из бензола, выделяемого при перегонке каменноугольной смолы.

А вот до этого предприниматели мучались и не знали, куда девать им смолу, получающуюся при коксовании каменного угля. Эта смола считалась ни для чего ненужным отбросом.

Но участие У.Г. Перкина в развитии экспериментальной и теоретической химии не ограничилось этим блестящим успехом. До конца своей жизни он оставался незаурядным ученым и преуспевающим промышленником, да еще вырастил трех сыновей, тоже ставших химиками.

Рассказ о синтетическом красителе будет далеко неполным, если ничего не говорить еще об одном открытии, сделанном в том же 1856 году.

Итак, молодой польский химик Якуб Натансон /1832 – 1884/ как-то задумал провести кое-какие опыты с анилином, чтобы подробнее узнать о свойствах новоявленного анилина. Но у него был в наличии только весьма нечистый технический анилин. Однако Натансону не хотелось возиться очисткой этого анилина и он приступил к своим опытам, которые проводил в лаборатории Дерптского университета. Стал он нагревать смесь анилина с дихлорэтаном и получил незнакомое вещество с зелеными кристаллами. Когда растворил эти кристаллы в воде, то получился раствор красивого ярко-красного цвета. Оказалось, что полученное новое вещество изумительно хорошо выкрашивает шерстяные, шелковые и хлопчатобумажные ткани в красный цвет. В 1859 году французский химик наладил промышленное производство этого красителя и дал ему благозвучное название фуксин.

А вот что самое поразительное в небрежности Натансона? Стоило ему для своего эксперимента предварительно тщательно очистить анилин, то не получил бы он фуксина! Дело в том, как потом выяснилось, фуксин образуется именно из смеси равных количеств анилина, ортотолуидина и паратолуидина. Конечно, проводя свой эксперимент с анилином, Натансон даже понятия не имел о содержании в неочищенном анилине этих двух последних веществ.



Жидкость исчезает внезапно.

Весной 1859 года молодой доцент Петербургского университета Дмитрий Иванович Менделеев /1834 – 1907/ прибыл в Германию для повышения своих научных знаний и остановился в Гейдельбергском университете. Но его не удовлетворяли условия работы в химической лаборатории Р. Бунзена. Поэтому пришлось ему организовать собственную лабораторию, пусть даже в стареньком сарайчике, снятом на короткое время. А все необходимые для этой лаборатории приборы заказал на свои средства в Париже у одного частного специалиста.

Вот в этой лаборатории Менделеев сделал одно замечательное открытие, хотя оно никак не входило в план его работы во время этой заграничной командировки.

Приступая к экспериментам, Дмитрий Иванович хотел выяснить, есть ли какая-нибудь зависимость между химическими реакциями и взаимным притяжением частиц разнородных частиц.

В те времена такая заинтересованность химиков была вполне оправдана тем, что физическая химия делала лишь первые робкие шаги в своем развитии. Поэтому в этой области было очень много загадочного, неизученного, требующего своего разрешения.

А эксперименты Менделеева были очень просты. Он их начал с «взвешивания» силы сцепления различных жидкостей с пластинкой, прикрепленной к одному концу рычага весов. К другому концу рычага весов помещались в нужном количестве гири, которые и указывали эту силу при отрывании пластинки от жидкости.

Потом Менделеев видоизменил свой эксперимент. Он полагал, если нагреть жидкости, то ускоряется беспорядочное движение их молекул, а при этом сила их сцепления с твердым телом уменьшается. В этом случае он пользовался стеклянными трубками с тонким канальцем, то есть капиллярами, опущенными в сосуд с жидкостью. Подогревая жидкости, он наблюдал, как по мере нагревания действительно изменяется их уровень в капиллярах из-за уменьшения силы сцепления со стеклом. Пользуясь термометром, стало возможным установить закономерность изменения силы сцепления молекул жидкости со стеклом в зависимости от температуры. Измеряя плотности жидкостей при различных температу-

рах, можно было говорить об изменении силы сцепления их молекул со стеклом при этих условиях.

Но эти эксперименты не позволили Менделееву делать какой-нибудь вывод о наличии зависимости химического сродства от силы сцепления частиц. По этому поводу 17 декабря 1859 года Менделеев в своей рабочей тетради записал: «Хотя из собранных фактов не видно, нельзя открыть общих законов для определенного сцепления жидкостей, что зависит, конечно, от недостатка фактов, тем не менее, я полагаю полезной дальнейшую разработку этого предмета». /16/.

Вскоре Менделеев задумал изучить изменение плотности жидкостей при необычных условиях: при крайне высоких температурах и при крайне высоких давлениях. Для создания этих условий он сильно нагревал жидкости в запаянных с обоих концов стеклянных трубках, из которых до запаивания обязательно удалял воздух. Хлопотливые были эти опыты: трубки то и дело разбивались, и Менделееву, обжигая руки, по несколько раз запаивать все новые трубки. Но, как ни старался Менделеев, ему не удалось установить никаких новых фактов изменения плотности жидкостей от нагревания.

Но зато ученый при этом замечал очень интересное явление: от сильного нагревания поверхность жидкости в запаянном сосуде странно изменяла свою форму. Сначала она из вогнутой становилась более ровной, потом совсем плоской, и при дальнейшем повышении температуры вдруг исчезала видимая граница между жидкостью и паром, так как вся жидкость мгновенно переходила в парообразное состояние.

В 1860 году в «Горном журнале» Д.И. Менделеев опубликовал статью об этом эксперименте и назвал температуру быстрого перехода всей жидкости в пар абсолютной температурой кипения. Это открытие позволило сделать вывод, что любую жидкость можно превратить в газ, а так же любой газ превратить в жидкость. Для этого жидкости необходимо нагреть, а газы охладить до достижения абсолютной температуры кипения. Так был разрешен, наконец, спор о «не сжижающихся» газах.



Кто изобрел динамит?

Тревожная была весна 1853 года в России. Правительство Николая I усиленно готовилось к войне с Турцией и выступающими с ней в союзе Англией и Францией. Но уже первые военные походы русской армии, совершенные в течение лета, ясно показали ее слабость технической оснащённости. А ведь впереди ожидалась тяжелейшая битва: Синопское сражение, бой на реке Альме, героическая оборона Севастополя.

Как бы ненавидели эту войну многие русские ученые, они, как весь русский народ, как честные сыны отечества, тяжело переживали военные потери страны, старались по возможности облегчать судьбы и страдания русских воинов.

Одними из таких ученых были профессор Медико-хирургической академии в Петербурге Николай Николаевич Зинин /1812-1880/, перешедший сюда работать в конце 1847 года из Казанского университета, и его ученик артиллерист Василий Фомич Петрушевский /1829 – 1891/, работавший в те годы в химической лаборатории академии над исследованием органических нитросоединений. Эти два химика хорошо понимали, что их лучшим вкладом в победу над врагами было бы улучшение вооружения армии. Но что бы они могли сделать для этого? Понятно, ученым химикам нужно придумать такие средства, которые силу химических реакций превратили в мощь русской армии. А вот как это сделать?

Вспомнили Зинин с Петрушевским, наконец, что в 1847 году итальянский химик Асканио Собrero /1812 – 1888/ сообщил об открытии гремучего масла, полученного им действием крепких азотной и серной кислот на глицерин. Этот эфир получил название нитроглицерин и оказался исключительно сильным взрывчатым веществом. Вот и решили они попытаться использовать нитроглицерин для приготовления такой взрывчатой смеси, которой в качестве взрывчатого вещества можно начинить гранаты и мины. /10/.

К опытам они приступили незамедлительно. Но проводить эксперименты в лаборатории было опасно, поэтому работали на

даче Зинина под Петербургом. Но и здесь частые взрывы привлекали большое внимание людей с ближайших дач. Особенно любопытствовал молодой инженер Альфред Нобель /1833 – 1896/. Он отдыхал на соседней даче, принадлежавшей его отцу, шведскому эмигранту Эмануилу Нобелю.

Хоть и скрывали химики от Нобеля цель своих опытов, но предприимчивый инженер был очень смекалистым, чтобы воспользоваться в будущем результатами этих экспериментов.

Русское артиллерийское ведомство было очень заинтересовано в успешном завершении этих опытов. Поэтому вскоре они были засекречены, в помощь химикам приставили нескольких офицеров и техников. Более того, дальнейшие опыты перенесли на военный полигон в Кронштадте. Но поиски подходящей взрывчатой смеси сильно затянулись. Они продолжались и в 1854 году. Самое неприятное было то, что снаряды с испытуемыми смесями иногда взрывались внезапно от случайных толчков и ударов. Из-за этого применение нитроглицерина в качестве взрывчатого вещества в военных целях решили отложить.

Зинин полностью отвлекся от этих занятий и погрузился в дела академии. Только Петрушевский никак не захотел расстаться с испытаниями. В нем кипела страсть изобретателя. В 1863 году, уже, будучи профессором Михайловской артиллерийской академии, он еще раз серьезно занялся опытами с гремучим маслом. Эму удалось получить более трех тонн этой жидкости, и он продолжал изготавливать различные смеси ее с другими веществами. Так, выяснил он, что пропитанный нитроглицерином углекислый магний является вполне подходящим безопасным взрывчатым веществом. Эта смесь взрывалась только от действия специального запала, предложенного самим Петрушевским.

Но вот сенсация! В 1867 году вдруг стало известно, что Альфред Нобель в нескольких странах оформил патент на производство взрывчатого вещества, изготовленного с применением нитроглицерина. Оказывается, после знакомства с опытами русских химиков на даче Зинина он тоже заинтересовался гремучим маслом и вскоре, переехав в Швецию, наладил получение этого

вещества. Распространялись слухи, что Нобель опыты с нитроглицерином проводил на пароме среди озера. Стекло­вые бутылки с нитроглицерином Нобель уклады­вал в ящики, и чтобы они не разбивались от ударов друг с другом, пересыпал их инфузорной землей. Как-то одна бутылка все же разби­лась, и содержимое ее пропиталось землей в ящике. Очень жаль было Нобелю потерять целую бутылку драгоценной жидкости, но теперь невозможно было отделить ее от земли и оставалось только вы­бросить эту драгоценную кашу. Вдруг Нобеля осенила мысль: а что, если попробовать проверить на взрывчатость эту кашу? Вот тут-то постигла экспериментатора не­сказанная удача! Смесь нитроглицерина с инфузорной землей не боялась никаких ударов и взрывалась только от пламени специального приспособления – капсуля-детонатора.

Эту смесь Нобель назвал динамитом и вскоре органи­зовал его производство в ряде стран Европы. Это открытие принесло автору огромные прибыли. Часть своего капитала Нобель завещал на выдачу ежегодных премий ученым мира за выдающиеся достижения в области физики, химии, медицины и физиологии, за лучшие литературные произведения, а так же за большие усилия в деле борьбы за мир.



Жертва открытия – автор.

В 1885 году Николай Дмитриевич Зелинский /1861 – 1953/ окончил Новороссийский университет и, как талантливый студент, испытывающий необычайную тягу к науке, был оставлен на кафедре химии. В том же году его направили в двухгодичную командировку в Германию для специализации по органической химии.

Сначала в течение одного семестра Зелинский проходил практику в Лейпцигском университете и затем прибыл в Геттингенский университет к профессору химии Виктору Мейеру /1848 – 1897/ для дальнейшей стажировки.

Мейер тепло встретил Зелинского и подробно рассказал о работе химической лаборатории. Сообщил, что в данное время занимается изучением производных недавно открытого им тиофена и тут же поведал о забавном случае, связанным с открытием этого вещества. Во время лекции он хотел показать студентам характерную реакцию на бензол – появление синего окрашивания при действии изотина и серной кислоты. Но в этот раз реакция никак не удавалась. Студенты уже в зале подняли веселый шумок, но профессор все не мог сообразить, в чем же причина неудачи. Тогда он проделал эту же реакцию с бензолом из другой склянки. К всеобщему удивлению, в этот раз все получилось, как и ожидали. Лишь после лекции профессор выяснил, что такая характерная реакция происходит лишь с бензолом, полученным из каменноугольной смолы, а синтетический бензол этим свойством не обладает. Вот тут-то выяснил Мейер, что характерную реакцию посинения дает вовсе не бензол, а присутствующий в нем в качестве примеси ранее неизвестное вещество, которому он дал название тиофен.

Мейер, рассказывая Зинину об этом, понял, какой одаренный молодой химик стоит перед ним. И решил профессор поручить ему одно серьезное дело – синтезировать какое-либо соединение тиофенового ряда. И Николай Дмитриевич был рад такому поручению: он подумал, что это как раз удобный случай для исследования взаимного влияния атомов в молекуле на основе

теории А.М. Бутлерова о химическом строении органических веществ.

И вот закипела работа. Предполагалось, что сначала Зелинский получит органическое вещество с открытой цепью атомов углерода в молекуле, в которой один атом серы будет связываться с атомом углерода. Потом этот атом серы замкнет открытую цепь молекулы в кольцо, при котором образуется молекула тиофена или его производного.

С этой целью при взаимодействии монохлоргидрина гликоля с сернистым калием Зелинский получил более сложное вещество тиодигликоль, на концах молекулярной цепи которого находились по одной гидроксильной группе.

После этого решено было убрать эти гидроксильные группы, чтобы, связывая два углеродных атома с помощью освободившихся валентностей, получить замкнутую в кольцо молекулу тиофена. Но тут с Дмитрием Николаевичем случилось страшное несчастье – он очутился в больнице, тяжело отравленный неизвестным веществом, образовавшимся вместо ожидаемого тиофена. Лежал Зелинский почти при смерти, задыхаясь от поражения дыхательных путей, а руки его разъедались ожогами. Только самоотверженность и заботливый уход геттингенских врачей спасли его от неминуемой гибели.

Как выяснилось потом, в колбе у Зелинского образовался не тиофен, а получилось маслянистое вещество дихлордиэтилсульфид, обладающее смертельным действием на живые существа. Опасны не только капли этой жидкости, на даже пары, наполняющие окружающий воздух едким запахом горчицы или чеснока. Вещество это поражает глаза, дыхательные пути и кожу, образуя долго заживающие язвы. При больших концентрациях паров этого яда в воздухе смерть может через полчаса.

Н.Д. Зелинский стал первой жертвой полученного им яда, но далеко не последней. 12 августа 1917 года кайзеровская Германия впервые применила это вещество для отравления солдат противника в бою под городом Ипр в Бельгии. С тех пор смертоносный дихлордиэтилсульфид стал широко известен под названием иприт. Только за первую мировую войну было произ-

ведено около 11 700 тонн иприта. /9/. А в 1936 году фашистская Италия использовала иприт при захвате Эфиопии. Ядовитая жидкость была распылена с самолета, и ее губительный запах окутал всю страну, уничтожая десятки тысяч невинных людей и несметное количество различных диких и домашних животных.

В годы первой мировой войны Н.Д. Зелинский еще раз вступил нелегкую схватку с отравляющими веществами и вышел победителем. Он создал универсальный противогаз и этим спас десятки тысяч русских солдат от мучительной смерти при отравлении ядовитыми веществами, которые применяла против них германская армия.



Карбонил никеля.

В 1890 году стало известно, что немецкий химик Людвиг Монд /1839 – 1909/ открыл очень интересное по необычному составу и физико-химическим свойствам соединение никеля, названное им карбонил никеля. /4, 17/.

Как сообщал Монд, новое соединение никеля было получено им вот при каких обстоятельствах. Работал Л. Монд химиком на заводе, где получали соду по способу Сольве. На трубопроводах, по которым подавались аммиак и углекислый газ, вентили были сделаны из никеля. Но эти вентили очень быстро становились непригодными для пользования из-за чрезмерной коррозии, хотя общеизвестно, что никель достаточно устойчивый металл к разрушающему действию агрессивных различных веществ.

Монд должен был выяснить, именно какие вещества так быстро разъедают никелевые вентили. Он подумал, что, наверное, виновата в этом окись углерода, содержащаяся в небольшом количестве в углекислом газе.

Для выяснения правильности своих догадок, Монд начал проводить лабораторные исследования взаимодействия никеля с окисью углерода. Поместил он в стеклянную трубку никелевый порошок и, слегка подогревая трубку, пропустил через нее окись углерода. Конечно, Монд хорошо знал, что окись углерода опасный яд, и им можно отравить не только себя, но всех тех, кто в это время работал в лаборатории. Поэтому выходящий из трубки газ он тут же сжигал, который сгорал в виде маленького факела. Уже несколько дней Монд со своими помощниками проделывал эту реакцию, но ничего утешительного обнаружить не удавалось. Вот однажды он случайно заметил, как пламя у конца трубки на короткое время стало ярко светящимся.

Эта неожиданность заинтересовало Монда, и он стал исследовать причину ее появления. Вот внес он в яркое пламя холодную фарфоровую пластинку, надеясь, что-нибудь обнаружить при этом. Действительно, на пластине отложились металлические пятна! Потом стали подогревать стеклянную трубку с никелевым порошком, – и яркое пламя снова стало бесцветным, но

стенки трубки при этом покрылись изнутри блестящим слоем никеля. Дальнейшие исследования показали, что Монду удалось получить совершенно новое ранее неизвестное вещество, каждая молекула которого из одного атома никеля, соединенного с четырьмя молекулами окиси углерода. Эта реакция проходила при нагревании взаимодействующих веществ до ста градусов.

Полученное вещество Монд назвал карбонил никеля. Это вещество обычно является жидкостью, так как уже при 20°C расплавляется, а при нагревании до $43,2^{\circ}\text{C}$ закипает. При повышенных температурах очень неустойчивый и разлагается на металлический никель и окись углерода. Для животных очень ядовит и даже опаснее окиси углерода. Но, несмотря на это, в настоящее время он находит очень широкое применение. Например, используется в производстве некоторых органических соединений в качестве катализатора, используется для получения прочных никелевых покрытий. В Англии еще в 1970-е годы действовал завод, построенный Мондом для получения чистого никеля разложением его карбонила, оставаясь крупнейшим предприятием по производству никеля.

В 1891 году Монд получил еще один карбонил металла. Это был пентакарбонил железа, молекула которого образуется при соединении одного атома железа с пятью молекулами окиси углерода. Самое удивительное в том, что пентакарбонил железа фактически был «обнаружен» еще раньше: продукты его разложения забивали в виде бурого порошка колпачки железных горелок газовых светильников. Но тогда никто не задумывался, из чего образуется этот бурый порошок, и его люди просто удаляли из горелки и выбрасывали.

Пентакарбонил железа, как и карбонил никеля, жидкость с неприятным запахом, затвердевает тоже при 20°C , но закипает только при $102,5^{\circ}\text{C}$.

Вот как произошла новая встреча с пентакарбонил никеля. Однажды в стальном баллоне, в котором долго хранилась окись углерода, была обнаружена странная жидкость, но никто не мог понять, как она туда попала. А образовалась эта жидкость самопроизвольно и являлась она пентакарбонил никеля. Но в за-

водских условия для его получения пользуются довольно сложным способом: окись углерода пропускают при давлении около 8 атмосфер и температуре 100^0 С через тонкодисперсное железо высокой чистоты.

Пентакарбонил железа часто является незаменимым катализатором при синтезе многих органических соединений, применяется при получении высококачественного железа для изготовления электротехнических деталей, различных подшипников, аккумуляторных пластин, металлических фильтров.

В настоящее время известны карбонилы большинства металлов и они находят очень широкое промышленное применение.



Плоды высокой точности.

Изучение состава воздуха и свойств различных газов имеет свою давнюю историю, многие страницы которой заполнены английскими исследователями. /20/.

В самом конце 1660 года английские естествоиспытатели основали Королевское общество содействия естествознанию. В их числе были знаменитый Роберт Бойль /1629 – 1691/ и его ближайший помощник, впоследствии ставший разносторонним ученым, Роберт Гук /1630 – 1703/.

Уже в начале 1661 года Роберт Бойль демонстрировал на заседаниях общества различные опыты по изучению свойств воздуха при помощи насоса, изготовленного Гуком. Испытывали не только комнатный воздух. Но и тот, который выделяется при брожении вина, и тот, который получали действием азотной кислоты на толченые ракушки. Было выяснено, что искусственный воздух, то есть тот, который получали в лаборатории, не пригоден для дыхания: люди кашляли, задыхались, а мелкие животные совсем умирали от него.

Еще лет двадцать назад до опытов Бойля голландский химик Ян Бабтист Ван-Гельмонт /1577 – 1644/ тоже изучал различные газы, он же ввел в употребление термин газ.

Тысячи опытов проводились по изучению газов со времен Вана-Гельмонта и Бойля. Были получены и изучены водород, кислород, азот, хлор, аммиак и многие другие газы. В то же время все исследователи Европы были убеждены, что атмосферный воздух состоит только из трех газов: углекислого газа, кислорода и азота, а остальные газы можно получить только химическим путем из различных веществ. Так же считали, что углекислый газ и кислород можно легко удалить из воздуха, соединяя с соответствующими веществами, а остающийся после них газ является химически пассивным и ни с чем не соединяется. Этот газ не поддерживал ни горение, ни дыхание, поэтому его называли безжизненным, или по-гречески **азот** /**a** – отрицание, **zoos** – живой/.

В 1785 году английский химик Генри Кавендиш /1731 – 1810/ задумал получить окисел азота. В это время уже была известна теория горения, созданная французским химиком Антуаном Лавуазье, которая утверждала, что при соединении с кислородом большинство веществ образует окислы. Но азот не соединялся с кислородом. Поэтому Кавендиш решил попытаться окислить его при высокой температуре электрических разрядов, получаемых с помощью ручной электрической машины.

Кавендишу удалось таким способом действительно соединить азот с кислородом, и полученные окислы азота поглощались щелочью. Конечно, Кавендиш добился своей цели. Он доказал, что входящий в состав воздуха азот тоже соединяется с кислородом. Но Кавендиш в отличие от других исследователей был особенно внимательным, тщательным и точным в своей работе. От его внимания не ускользнул тот факт, что после удаления химическим путем всех газов из трубки, через которую он старательно пропускал электрические разряды, в ней оставалось еще небольшое количество какого-то газа.

Кавендиш полагал, что в трубке почему-то оставался именно азот без окисления и пытался довести до конца этот процесс. Но все было тщетно, и исследователь так и не установил, какой же газ остался в трубке.

А ведь Кавендиш стоял у порога открытия инертных газов! Но он не сумел сделать вперед решающего шага.

В 1890 году другой английский ученый Джон Уильям Релей /1842 – 1919/ тоже занялся исследованием газов. Пользуясь более совершенными методами измерения, он уточнил молекулярные веса и плотности некоторых газов. Он даже сравнивал плотности атмосферного азота и азота, полученного из аммиака. Исследователь так сильно был удивлен, когда выяснил, что «воздушный» азот имеет на одну двухсотую большую плотность, чем «аммиачный» азот. Ведь это же неспроста? Значит, он тоже оказался у того порога, где сто лет назад стоял его соотечественник Кавендиш!

Ему очень захотелось узнать, что находится за эти порогом. Но это одному ему было не под силу. Поэтому Релей в 1892 году обратился к коллегам за помощью через журнал «Натура».

Отозвался химик Уильям Рамзай /1852 – 1916/. Они договорились, что Релей повторит опыт Кавендиша, а Рамзай попытается удалить весь азот из исследуемого воздуха, связывая его с нагретым докрасна магнием.

После десяти дней непрерывной обработки магнием остаток воздуха Рамзай смешал с кислородом и для полной очистки от азота еще раз подверг его действию электрических разрядов по способу Кавендиша. Оказалось, что остаточный газ представляет собой одноатомный химический элемент плотностью 19,9 по водороду.

Когда оба исследователя закончили свои опыты, 13 августа 1894 года сделали совместный доклад на съезде Британской ассоциации в Оксфорде об открытии нового химического элемента, названного ими аргоном, что по-гречески означает недеятельный.

Открытием аргона началась новая полоса в утверждении и развитии Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. В дальнейшем, руководствуясь принципами периодической системы элементов, Рамзай со своими сотрудниками получил еще четыре новых инертных газа: гелий, неон, криптон, ксенон. Оказалось, что все эти инертные газы тоже содержатся в воздухе, но в самых незначительных количествах.

Остается добавить, что обнаруженный в 1894 году аргон тоже содержал примеси других инертных газов, но тогда их не обнаружили только в силу несовершенства методов исследования.



Портрет нового явления.

Одно из величайших открытий в познании строения атома – явление радиоактивности, и оно было открыто на фотопластинке.

Но его история очень тесно связана с другим не менее интересным и важным открытием. И вот как это происходило.

В ноябре 1890 года немецкий физик, профессор Вюрцбургского университета Вильгельм Конрад Рентген /1845 – 1928/ изучал флюоресценцию платиноцианистого бария от действия катодных лучей, испускаемых при разряде индукционной катушки в трубке Крукса. И при этом совершенно неожиданно открыл ранее неизвестные лучи, названные впоследствии в честь их первооткрывателя рентгеновскими лучами. /23/.

А дело произошло вот как. Экран с нанесенным на него платиноцианистым барием Рентген еще не успел установить на пути катодных лучей, а сам уже включил трубку Крукса. Но стоило ему включить электрический ток в трубке, как в темноте засветился экран. Как это было поразительно! Не могли же катодные лучи так круто свернуть со своего пути, чтобы попасть на экран!

Свечение экрана можно было объяснить только тем, что трубка Крукса кроме катодных лучей испускала еще какие-то неизвестные лучи, о существовании которых раньше никто не подозревал. А вот на пути этих лучей случайно оказался экран, флюоресцирующий от их действия.

Рентген начал усиленно изучать свойства этих лучей. Уже к концу 1895 года он опубликовал брошюрку с названием «О новом роде лучей», в которой подытожил результаты первых исследований своего открытия.

Одну из этих брошюр он прислал Анри Пуанкаре в Париж, известному французскому физiku. И Пуанкаре не замедлил сообщить ученому миру об открытии новых лучей, выступив 20 января 1896 года на заседании Парижской академии наук.

Присутствовавший на этом заседании профессор физики Анри Антуан Беккерель /1852 – 1908/, специалист по флюоресценции, живо заинтересовался новыми лучами. Особенно его заинтересовали то, что рентгеновские лучи, способные проникать в твердые тела и действовать на фотопластинку подобно видимому свету, были

открыты при работе с флюоресцирующим веществом и то, что при излучении рентгеновских лучей начинают флюоресцировать стеклянные стенки разрядной трубки. /2/.

Беккерель решил проверить, не возникают ли рентгеновские лучи всегда только при флюоресценции веществ? Если же такое предположение подтвердится, то рентгеновские лучи можно получать даже без катодной трубки и нужно иметь в своем распоряжении лишь флюоресцирующее вещество.

Вскоре Беккерель приступил к проверке своего предположения. Для этого он заворачивал фотопластинки в светонепроницаемую черную бумагу и поверх бумаги помещал кристаллы испытуемого флюоресцирующего вещества. Затем все это выставлял на улицу, где их освещал в течение нескольких часов яркими лучами солнца. После этого фотопластинки проявлял в темноте, надеясь увидеть на них следы от действия рентгеновских лучей.

Так испытывались одно вещество за другим, но, увы, каждый раз никаких следов не обнаруживалось. Шли дни за днями, а ожидаемых следов нет!

Вот подошла очередь испытывать соли урана – они тоже были хорошими флюоресцирующими веществами. О чудо! На фотопластинке наконец-то появились долгожданные изображения кристаллов уранилсульфата калия!

24 февраля 1896 года Беккерель с радостью сделал сообщение о своем удачном эксперименте на заседании Парижской академии наук. Но сам решил продолжить и дальше изучение этого интересного явления. К сожалению, 26 и 27 февраля в Париже стояла очень пасмурная погода, и Беккерелю пришлось отложить проведение подготовленных опытов. Кассеты с фотопластинками и кристаллами солей урана на них он аккуратно положил в темный ящик стола, где они пролежали до следующего солнечного дня.

И вот, наконец, 1 марта засияло солнце. И Беккерель снова принялся за опыты. Но прежде чем выставить на свет кассеты с фотопластинками, на которых лежали кристаллы уранилсульфата калия, он проявил на всякий случай одну из пластинок, чтобы проверит, не засветились ли они в ящике за такое долгое время. Может, их нужно заменить новыми?

Результат предусмотрительности ошеломил Беккереля. Нет, фотопластинки ничуть не испортились! Они были в целостности. Удивительно было то, что на них отпечатались четкие контуры кристаллов соли урана. С чего бы это так? Ведь не было флюоресценции, так как фотопластинки пролежали в полной темноте. Значит, не могло быть и рентгеновского излучения.

Обескураженный Беккерель вновь и вновь подвергал испытанию другие флюоресцирующие вещества. Но ни одно из них, кроме уранилсульфата калия, не давало таинственных изображений.

Выводы напрашивались сами. Выходит, не подтвердилось его предположение, что рентгеновские лучи сопутствуют флюоресценции. Значит, появление на фотопластинке изображений кристаллов уранилсульфата калия зависит только от присутствия урана в этой соли. Видимо, уран является источником каких-то неизвестных лучей, действующих на фотопластинку подобно рентгеновским лучам.

Для окончательного подтверждения этого предположения Беккерелю нужно было провести опыт с чистым ураном. Выручил Анри Муассан. Он как раз в это время разрабатывал способ получения чистого урана.

Как и ожидалось, чистый уран действовал на фотопластинки еще сильнее, чем его соединение. Теперь Беккерель понял, что он сделал открытие, обнаружив еще один вид лучей, которые испускает только уран. Оказалось, что Беккерель открыл естественную радиоактивность химических элементов.

Дальнейшее изучение этого явления проводила Мария Склодовская-Кюри /1867-1934/ совместно с мужем Пьером Кюри /1859-1906/.



Открытие хроматографии.

Как-то раз корреспондент одной молодежной газеты попросил академика Б.А. Арбузова назвать какой-нибудь случай, когда научное открытие было сделано благодаря счастливой случайности. И ученый без колебания назвал открытие хроматографического анализа. Он охарактеризовал его как выдающееся открытие двадцатого столетия в области экспериментальной химии, промышленности и биологии, по своей эффективности часто превышающий спектральный анализ. /18/.

По словам академика, это открытие было сделано очень просто.

Однажды Цвет взял раствор хлорофилла и вылил его в колонку с размельченным мелом, и увидел он, как белый порошок мела при прохождении зеленого раствора постепенно окрасился в два цвета – зеленый и желтый.

Как просто было сделано это открытие и какой титанический труд потребовался ради этой простоты!

Михаил Семенович Цвет /1872 – 1919/ – выдающийся русский физиолог растений и биохимии, получил мировую известность именно за создание метода хроматографического адсорбционного анализа. /19/.

Правда, это открытие не сразу было оценено современниками Цвета. Даже самые авторитетные ученые, считавшиеся специалистами в области изучения хлоропластов, вначале не смогли понять достоинства и великую будущность этого открытия и, более того, некоторые из них всячески старались преуменьшить его значение. Особенно усердствовали в этом отношении крупные знатоки химии хлорофилла Л. Мархлевский и Р. Вильштеттер.

Цвет так и умер непризнанный ученым миром. Только спустя два десятилетия после его смерти выяснилось, что в самых разнообразных исследованиях в биохимии, аналитической химии, химической технологии, медицине, фармацевтической и пищевой промышленности и во многих других отраслях народного хозяйства – везде, где требуется разделение сложных смесей,

нельзя обойтись без хроматографического анализа. Хроматографический метод вошел в золотой фонд мировой науки. Он принес заслуженную славу своему творцу и обессмертил его имя.

Дословный перевод на русский язык термина «хроматография», образованного из двух греческих слов, означает писание цветом. Действительно, первоначально хроматография применялась только для разделения смесей окрашенных веществ. И это вполне оправдывало ее название. Но теперь область применения этого метода значительно расширилась. Им пользуются для разделения не только окрашенных, но и бесцветных смесей различных газов, паров, жидкостей, растворов всевозможных веществ. И никто не осмелится заменить это слово другим, более удачным. И нужно ли делать это, если в слове хроматография увековечено имя автора открытия. Ведь греческое слово «хромос» по-русски означает не что иное, как «цвет». Это же – фамилия Михаила Семеновича! Какое удачное совпадение!

И каким тернистым был творческий и жизненный путь Цвета.

Родился он в далекой Италии, куда его родители приехали на лечение. Скорее умерла не поправившаяся после родов мать. А отец вынужден был срочно подыскать для малыша Так маленький Микеле остался на чужбине и до тринадцати лет воспитывался в семье кормилицы в швейцарском городе Лозанне. В 1885 году в Женеву на десять лет приехал из России отец с новой семьей, и Михаил Цвет переселился к ним.

В 1891 году поступил он на физико-математический факультет Женевского университета.

Уже в годы студенчества под влиянием талантливых преподавателей Цвет активно включился в научную деятельность. В 1893 году стал бакалавром физических и естественных наук и увлекся изучением анатомии растений. В 1895 году, окончив университетский курс обучения, поступил в докторантуру и начал работать в университетской лаборатории над диссертацией «Исследования физиологии клетки».

С детства Михаил Цвет считал Россию своей родиной и ему очень хотелось жить на русской земле. Поэтому, когда в 1896

году отец снова выехал в Россию, он тоже следом отправился за ним. Но суровая судьба ожидала его в России. Царские чиновники не признали его ученую степень доктора ботаники, присвоенную ему в Женевском университете, и он думать не мог о преподавательской работе в высших учебных заведениях России. Оставшись без оплачиваемой работы, Цвет вынужден был срочно сдать экзамен на магистра. Целый год длилось такое удручающее положение. Наконец удалось устроиться в Петербургской биологической лаборатории, где он вел занятия по ботанике с курсистками и одновременно трудился над магистерской диссертацией.

В 1899 году сдал магистерский экзамен в Казанском университете и в апреле 1901 года представил к защите диссертацию на тему «Физико-химическое строение хлорофильного зерна».

Работая над докторской диссертацией, Цвет пришел к выводу, что свойства растительных пигментов лучше исследовать, если их предварительно отделить от белковой основы хлоропластов и потом только разделить друг от друга. Но существовавшие тогда химические методы не позволяли делать это, не нарушив естественную структуру пигментов. Цвет выяснил, пигменты в хлоропластах удерживаются за счет адсорбционных связей и для разделения пигментов решил использовать как раз адсорбцию.

Для этого Цвет обрабатывал свежие листья растений петролейным эфиром /смесь жидких углеводородов/ с добавлением небольшого количества этилового спирта и полученные растворы с различными адсорбентами /поглотители/, не вступающими в химическое взаимодействие с испытуемыми пигментами.

Уже 30 декабря 1901 года в докладе на XI съезде русских естествоиспытателей и врачей в Петербурге Цвет сообщил, «что некоторые из хлорофильных пигментов, будучи внедрены в бумагу, крахмал или порошкообразную углекислую известь, не извлекаются из этих сред петролейными углеводородами, хотя они растворимы в последних» . /19/.

Но достигнутые успехи не успокоили Цвета. Устроившись работать с начала 1902 года ассистентом кафедры анатомии и физиологии в Варшавском университете, он все свое свободное

время использовал на разработку метода адсорбционного анализа.

И вот 8 марта 1903 года Цвет выступил на заседании ботанического отделения Варшавского общества естествоиспытателей с докладом «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу». Наконец-то ученому миру стало известно, что Михаил Семенович Цвет открыл хроматографический адсорбционный метод анализа.

Цвет всю дальнейшую активную жизнь свою отдал усовершенствованию и пропаганде этого метода анализа.

Сейчас трудно сказать, когда именно Цвет совершил то историческое сливание раствора хлорофилла в колонку с порошком мела, в результате которого получил первую хроматограмму. Но к открытию нового метода его привело именно то, что он, не удовлетворившись результатом простого взбалтывания в колбе раствора хлорофилла с порошком мела, решил пропускать раствор через плотный слой адсорбента. Именно при таком способе различные пигменты не только полнее осаждаются, но и поглощаются не одновременно, а образуют в высоком столбике адсорбента идущие друг за другом разноцветно окрашенные слои. Вот эти разноцветные столбики адсорбента Цвет назвал хроматограммами.

Если вытолкнуть столбик окрашенного адсорбента из трубки, разделить на куски с различными цветами, то затем подходящими растворителями можно выделить отдельно нужные вещества. Это – основа хроматографического метода анализа и промышленного разделения многих смесей.



1974 год.

Использованная литература.

1. Популярная библиотека химических элементов. Водород – хром, «Наука», М., 1971.
2. Книга для чтения по химии, ч. 1, Учпедгиз, М., 1955.
3. Б. Могилевский. Гемфри Деви. Журнально-газетное объединение, М., 1937.
4. Популярная библиотека химических элементов. Марганец – олово, «Наука», М., 1972.
5. Л.М. Притыкин. Биография бензола, ж. «Химия и жизнь», 1974, № 3.
6. Книга для чтения по химии, ч. 2, Учпедгиз, М., 1961.
7. В.М. Потапов. Органическая химия, «Просвещение», М., 1970.
8. Е.Д. Трелецкий. Ацетилен, ж. «Химия и жизнь», 1973, № 5.
9. П.П. Коржев. Справочник по химии, Учпедгиз, М., 1958.
10. Л. Гумилевский. Зинин, «Молодая гвардия», М., 1965.
11. Л.А. Цветков. Органическая химия, «Просвещение», М., 1974.
12. В.П. Парини, З.С. Казакова. Палитра химии, «Наука», М., 1964.
13. П.Н. Ершов. Химическая радуга, Кемеровское кн. изд., 1962.
14. О. Писаржевский. Д.И. Менделеев, «Молодая гвардия», М., 1951.
15. Е. Нилов. Зелинский, «Молодая гвардия», М., 1964.
16. Научное наследство, изд. АН СССР, т. 2, М., 1951.
17. И.И. Семенов, К.В. Овчинников. «Неожиданные» неорганические соединения, «Химия», Л., 1972.
18. Газета «Комсомольская правда», 8 июня 1978 г.
19. Е.М. Сенченкова. Михаил Семенович Цвет, «Наука», М., 1973.
20. Г.Г. Диогенов. История открытия химических элементов, Учпедгиз, М., 1960.
21. П.С. Кудрявцев. Фарадей, «Просвещение», М., 1969.
22. Ю.И. Соловьев, З.И. Куринной. Якоб Берцелиус, изд. АН СССР, М., 1961.
23. Д. Томсон. Дух науки, «Знание», М., 1970.



Содержание.

	Стр.
Вступление	3
Удача алхимика	4
Пристли получает очищенный воздух	6
Открытие на лягушачьей лапке	9
Услуга плохого контакта	11
Лиловый дым	13
Неудавшееся усовершенствование	16
Подозревается мышьяк	18
Испорченный газ	20
Мочевина против витализма	22
Скандальный бал	24
Ацетилен - вместо калия!	27
Рабочий не виновен	29
Вулканизация каучука	31
Реакция Зинина	33
Вместо хинина – синтетические красители!	38
Жидкость исчезает внезапно	41
Кто изобрел динамит?	43
Жертва открытия – автор	46
Карбонил никеля	49
Плоды высокой точности	52
Портрет нового явления	55
Открытие хроматографии	58
Использованная литература	62



Николаев Виталий Николаевич

**НЕОЖИДАННЫЕ ОТКРЫТИЯ
В ХИМИИ**

**Авторское издание
Николаев Виталий Николаевич
Цивильск
2010**