

*Орлова Ольга Евгеньевна,
Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение,
средняя общеобразовательная школа №7
с углубленным изучением отдельных предметов,
учитель химии и биологии,
городской округ Железнодорожный*

Д.И. Менделеев – как химик-органик

Д.И. Менделеев – один из последних ученых-энциклопедистов. По широте своих интересов и колоссальному количеству сделанного он приближается к универсальным гениям эпохи Возрождения. В частности, этим и объясняется то обстоятельство, что Менделеев внес вклад не только в неорганическую химию, которую он реформировал коренным образом, но и во все разделы химии, в том числе и в органическую химию.

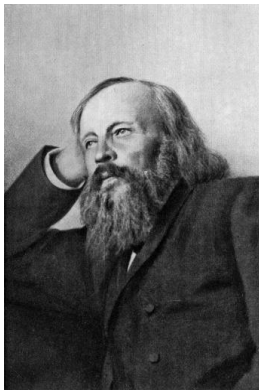


Рис.1. Менделеев Д.И.

Он успешно работал в этой области и сделал множество интересных наблюдений и исследований. Менделеев был органиком по существу.

По первым работам Д.И. Менделеева трудно судить, с каким ученым следует иметь дело, кто это – химик или физик, и приходишь к заключению, что он был и великолепным физиком, и превосходным химиком.

Даже через восемь лет после работы над «Основами химии» Менделеев продолжает заниматься вопросами органической

химии.

В трудах Первого съезда русских естествоиспытателей в Петербурге помещены его статьи «О нитрилах» и «О новом углеводороде из каменноугольного дегтя». Несколько позже были опубликованы его статьи о пропиловом спирте брожения [6, с.56].

В статье «О нитрилах» Менделеев сделал попытку систематизировать сведения о большом классе органических производных азота, включающих нитрилы $R-C-N$, амины $R-NH$, имины $R-CH-NH$ и соли аммония NH_4^+ -Г-. В этой работе намечены основные принципы теории замещения, которая, в частности, устанавливала аналогии в рядах производных аммиака и воды.

Из числа последних работ по теоретической органической химии можно выделить статью «Азотистые эфиры и нитросоединения», в которой описаны их общие формулы: $R-O-NO_2$ и $R-NO_2$.

Для химика-органика до сих пор интересны его замечания о том, что имеются различия в реакциях азотистых эфиров и нитросоединений с общей элементарной формулой RNO_2 , а также различия их элементарных групп R .

В статье об удельных объемах углеводорода Менделеев указывает, что замена водорода хлором, цианом, группами NO_2 , NH_2 , CO_2H и т.п., мало изменяет удельный объем.



Члены Химической секции Первого съезда русских естествоиспытателей и врачей
Сидят (слева направо): В.Ю. Рихтер, С.И. Ковалевский, Н.П. Нечасов, В.В. Марковников,
А.А. Воскресенский, П.А. Ильенков, П.П. Алексеев, А.Н. Энгельгардт
Стоят (слева направо): Ф.Р. Вреден, П.А. Лачинов, Г.А. Шмидт, А.Р. Шуляченко, А.П. Бородин,
Н.А. Меншуткин, Н.Н. Соколов, Ф.Ф. Байлыштейн, К.И. Лисенко, Д.И. Менделеев, Ф.н. Савченков

Рис.2. Члены Химической секции Первого съезда русских естествоиспытателей и врачей.

Завершающим аккордом его ранних работ является замечательный учебник «Органическая химия», напечатанная в 1861 году. [9, с.34].

Для наиболее полного обозрения известных соединений в основании своей системы Менделеев берет два начала: гомологию и происхождение и выбирает «для начала изложения порядок жирных кислот, потому что он отличается полнотой, и члены его, по типическим реакциям, представляют много сходств с известными уже читателям реакциями неорганических кислот».

Все работы Д.И.Менделеева имели практическую значимость, так, например, в 1863 году в связи с разработкой технологии спиртоводных производств Менделеев начал большой цикл научных работ по этой теме. На первом этапе он занимался конструированием приборов для определения концентрации спирта — спиртомеров.

На следующем этапе, в течение 1864 года, Менделеев самостоятельно выполнил большое и тщательное исследование удельных весов спиртоводных растворов во всем интервале концентраций при нескольких температурах, и для обработки результатов он пользовался математическими методами. Эта экспериментальная работа легла в основу докторской диссертации «О соединении спирта с водой» [10, с.99]. Она является логическим продолжением исследований в области «молекулярной механики». Здесь ученый от исследования природы индивидуальных соединений переходит к сложным системам, содержащим два взаимодействующих компонента. Менделеев выводит уравнение, связывающее плотность спиртоводных растворов с концентрацией и температурой, и находит состав, отвечающий наибольшему сжатию и остающийся постоянным при изменении температуры. Этот состав отвечает молекулярному соотношению $C_2H_5OH : 3H_2O$. Ученый работает также над получением безводного спирта.

Менделеев много интересовался прикладной органической химией. В 60-х годах он занимается изучением Бакинской нефти с помощью физико-химических методов [10, с.98].

Основная задача исследования нефти с различных месторождений состояла в том, чтобы выяснить, какие углеводороды входят в ее состав.

Менделеев не без основания считал, что в нефти наличествуют углеводороды, относящиеся к различным гомологическим рядам.

Он очень близко подошел к правильному пониманию особенностей состава Бакинской нефти, содержащей, как выяснилось позднее, большое количество полиметиленовых углеводородов. Следует отметить, что в начале 80-х годов вопрос о природе полиметиленов был далек от объяснения и очень интенсивно изучался. С разных сторон к этому вопросу подходили: Ф.Вреден, Ф.Ф.Бейльштейн, В.В.Марковников, В.Н.Оглоблин и другие ученые. Однако ясного представления о циклическом строении углеводородов этого ряда еще не было. Именно поэтому результаты исследований Менделеева в отношении углеводородного состава нефти столь трудно поддавались расшифровке [10, с.101].

В связи с исследованиями по химии нефти следует упомянуть о полемике, которая возникла между Менделеевым и выдающимся русским химиком-органиком В.В.Марковниковым и его сотрудником В.Н.Оглоблиным. Эту полемику впоследствии Менделеев характеризовал, как не имеющую принципиального значения. Тем не менее, исторически она интересна, так как обе стороны высказывали ряд идей общего характера. В частности, в своих ответах Менделеев давал анализ всего того огромного разнообразия процессов, которые сопровождали перегонку нефти (процесс испарения, образование нераздельно кипящих смесей, разложение отдельных сложных соединений, изомеризация и др.). Очень характерным является тот оптимизм, с которым ученый подходил к решению этой сложнейшей проблемы:

«Сложное — писал он, — не значит, не подчиняющееся простым законам» [7, с.90].

Менделеевым был разработан новый метод перегонки, очень близкий к современному методу дефлегмации. Лабораторные исследования по перегонке нефти были неотделимы от практических технологических разработок ученого [2, с.120].



Лаборатория Д.И. Менделеева

Рис. 3

Особенно много такого рода работ было осуществлено Менделеевым в период пребывания на Константиновском заводе В.И.Рагозина вблизи Ярославля, который в то время занимал видное место в мировой нефтяной промышленности.

Прежде всего, ученый уделял внимание главному направлению работы завода – производству смазочных масел. Перегонку труднолетучих фракций Менделеев считал одним из важнейших вопросов, связанных с производством нефтепродуктов.

Важнейшим методом обработки тяжелых фракций нефти и нефтяных остатков являлась перегонка с водяным паром. В этом случае было возможно получение широкого ассортимента продуктов, поскольку реальная температура перегонки достаточно низка [1, с.23].

Менделеев основательно изучает Бакинские промыслы, совершает поездку в Пенсильванию, неоднократно посещает Кавказские промыслы и завершает в 1877 году книгу «Нефтяная промышленность в Пенсильвании и на Кавказе». На заседании Отделения химии РФХО Менделеев отчитывается о проделанной работе, и излагает свою теорию о происхождении нефти.

Менделеев объяснял, что нефть многие века находится под землей в присутствии воды и благодаря этому может принять в себя органические вещества, образующиеся в воде и пластах земли [4, с.36].

В 1880 году Менделеев сделал интересное наблюдение о возможности непрерывного процесса перегонки сложных жидкостей.

Он произвел перегонку шести проб Бакинской нефти и установил важный факт, что с повышением температуры кипения фракций не наблюдается такого непрерывного повышения их удельных весов, какое известно для гомологических рядов углеводородов, но на кривой удельных весов нефти чередуются минимумы и максимумы.

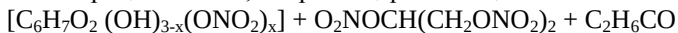
Такое колебание чисел удельных весов показывало на присутствие, по крайней мере, двух рядов углеводородов: более легких, предельных, и более тяжелых, непредельных.

С технологией получения нефтепродуктов был связан и вопрос об использовании в качестве осветительных масел нефтепродуктов большего удельного веса и с более высокой температурой вспышки, чем применявшийся в то время керосин.

В процессе работы на Константиновском заводе Менделеев получил нужные образцы тяжелых осветительных масел [4, с.45].

Помимо изучения нефти Менделеев, после ухода из университета, занялся вопросами пороховедения по предложению Морского министерства. С этой целью он едет в командировку за границу в 1890 году.

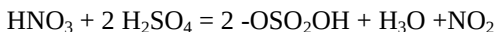
Менделеев и его спутники посетили Вульвичский арсенал в Англии, оружейные и пороховые заводы, и получили небольшое количество кордита представляющего собой смесь нитроцеллюлозы, нитроглицерина и ацетона:



После посещения полигона Менделеев отмечал в записной книжке:

«Бездымный порох: пироксилин $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ 12,2-13,5 N_2 + нитроглицерин $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]$ + касторовое масло; тянут, режут чешуйки и проволочные столбики. Дали образцы» [7, с.103].

Особое внимание Менделеев обращал на состав нитрующей смеси: растворы серной и азотной кислоты.



Большое значение придавал созданию специальной лаборатории, способной вести перспективные исследования широкого класса взрывчатых веществ, в том числе паров и сжиженных газов.

Лаборатория по изучению пороха при Морском министерстве была открыта лишь летом 1891 года [11, с.36]. К декабрю 1890 года Менделеев получил первые порции полностью растворимой нитроклетчатки, а 23 января 1891 года — наилучший конечный продукт, который ученый назвал пирокolloдием – $C_{30}H_{38}(NO_2)_{12}O_{25}$ 12,6 + 1 N_2 .

В конце жизни (1906 году), комментируя свои труды, Менделеев определил состав пирокolloдия следующей лаконичной записью: «Секрет мой. Суть дела при получении пирокolloдия: количество разбавляющей воды должно быть равно количеству воды гидратной.

Например:

$\text{H}_2\text{SO} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + (n+m) \text{H}_2\text{O}$ дадут одинаковый пироколлодий, если взяты в большом избытке относительно клетчатки».

Таким образом, за полтора года под руководством Менделеева была разработана вся технология производства пироколлодия и, на его основе, — бездымного пороха, превосходящего по своим характеристикам все иностранные.

В период 1893–1898 гг. Менделеев продолжает работу в области пороховедения. Он продолжил дальнейшие исследования особенностей пироколлодийного пороха.

Усилия ученого в эти годы направлены на создание в стране крупного производства пироколлодия [1, с.150].

В 1895–1896 гг. в «Морском сборнике» были опубликованы две большие статьи ученого под общим названием «О пироколлодийном бездымном порохе». В них значительное внимание уделяется химической стороне вопроса (приводится реакция получения пироколлодия: $5\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 12\text{HNO}_3 = \text{C}_{30}\text{H}_{38}(\text{NO}_2)_{12}\text{O}_{25} + 12\text{H}_2\text{O}$, оценивается объем газов, образовавшихся при его горении, детально рассматриваются соединения, могущие служить сырьем для его производства). Д.И.Менделеев проводит сравнение пироколлодийного с другими видами пороха по двенадцати различным параметрам и выявляет его многочисленные преимущества, прежде всего, отсутствие следов детонации. Таким образом, опять замечательный ученый-теоретик помог разрешить важный практический вопрос органической технологии [5, с.27].

Приведем названия основных публикаций Д.И.Менделеева по органической химии:

- «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы состава» (1855);
- «Новое красильное вещество» (1857);
- «Оптическая сахарометрия» (1857);
- «Опыт теории пределов органических веществ» (1858);
- «О сернисто-энантолевой кислоте» (1859);
- «Заметки о расширении гомологических жидкостей» (1860, 1884);
- «Частичное сцепление жидких органических соединений» (1860);
- «О сцеплении некоторых жидкостей и об отношении частичного сцепления к химическим реакциям» (1860);
- «О постепенном и непрерывном переходе от жирных соединений к ароматическим» (1862);
- «О соединении спирта с водой» (1865–1887);
- «О новом углеводороде из каменноугольного дегтя» (1867);
- «О пропиловом спирте брожения» (1867);
- «О нитрилах» (1867);
- «О соединениях, содержащих группу NO_2 » (1868);
- «Удельные объемы углеводородных соединений, содержащих группу NO_2 » (1870);
- «Азотистые эфиры и нитросоединения, имеющие соответственно общие формулы RONO_2 и RNO_2 » (1871);
- «Приготовление, физические свойства и некоторые реакции азотистометилового эфира» (1871);
- «Заметки о теплоте горения углеводородов» (1882);
- «О пентане из кавказской нефти» (1882);
- «Белковые вещества» (1891);
- «Удельный вес водных растворов глицерина» (1893).

Менделеев заботился о приоритете русской химической науки и поэтому многие свои статьи опубликовал одновременно на русском, немецком, французском, английском языках...В заключение можно еще раз подчеркнуть, что такой гениальный ученый, как Д.И. Менделеев, сочетал в себе способности химика-неорганика, химика-органика, физика, инженера-практика и являлся ученым-патриотом. Но когда его называли гением, он морщился, махал руками и ворчал: «Какой там гений...Трудился всю жизнь, вот и стал гением...».

Литература

1. *Быков Г.В.* История органической химии. М.: Наука, 1979. 23,150с.
2. Менделеев Д.И. (библиографический указатель трудов по периодическому закону и общим вопросам химии и физики). Л.: Наука, 1969. 120с.
3. Менделеев Д.И. – великий русский химик // Сб. статей под ред. А.Ф. Капустинского. М.: Советская наука, 1949. 20с.
4. *Иванов Д.* Менделеев Д.И. М.: Просвещение, 1980. 36,45с.
5. *Кузнецов И.В.* Люди русской науки. М.: ОГИЗ, 1948. 27с.
6. *Курбатов В.Н.* Менделеев. М.: Наука, 1978. 56с.
7. *Макареня Л.А.* Менделеев Д.И. М.: Просвещение, 1988. 90,103с.
8. *Петраков И.* Для жатвы народной. М.: Просвещение, 1981.71с.
9. *Писаржевский О.Н.* Менделеев Д.И. М.: Просвещение,1988. 34с.
10. *Сторонкин А.В.* Летопись жизни и деятельности Д.И. Менделеева. М.: Просвещение, 1989. 98,99, 101с.
11. *Соловьев Ю.И.* История химии. М.: Просвещение, 1978. 36с.