

ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ КАТАЛИЗА В РОССИИ ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЫ XIX ВЕКА

**Каримов О.Х., Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Идрисова В.А., Быковский В.С.,
Вахитова Р.Р.**

Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке, Стерлитамак, Россия (453118, Башкортостан, г. Стерлитамак, Пр. Октября, 2), e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Проведен исторический анализ развития катализа в России первой половины XIX века. В контексте взаимодействия отечественных ученых того времени и мировой науки отражены этапы становления первых теоретических воззрений катализа. Обозначены основные факты истории катализа и имена ученых, среди которых необходимо отметить труды российского академика К. Кирхгофа и его первые наблюдения за кинетическими параметрами каталитических реакций. Иностранный почетный член Петербургской Академии наук Й. Берцелиус впервые попытался дать описание явлению катализа и впервые ввел в научную терминологию его современное название. Ю. Либих обобщил физические и химические представления о механизме каталитической реакции. Его теоретические положения о каталитических реакциях продолжили развивать русские ученые, стажировавшиеся у Либиха.

Ключевые слова: катализ, Россия, XIX век, Кирхгоф, Берцелиус, Либих, Зинин, Ходнев.

ABOUT HISTORY OF CATALYSIS IN RUSSIA OF FIRST HALF OF XIX CENTURY

**Karimov O.K., Karimov E.K., Kasyanova L.Z., Idrisova V.A., Bykovsky V.S.,
Vahitova R.R.**

Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Sterlitamak, Sterlitamak, Russia (453118, Bashkortostan, Sterlitamak, Prospect Otyabrya, 2), e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Historical analysis of development of catalysis in Russia in the first half of the XIX century are discussed. In the context of the interaction of domestic scholars of that time with world science reflected the stages of formation of the first theoretical views catalysis. Outlines the key facts of history and the names of scientists catalysis , among which are the works of the Russian academician K. Kirchhoff and his first observation of the kinetic parameters of the catalytic reactions. Honorary member of the St. Petersburg Academy of Sciences J. Berzelius first attempted to describe the phenomenon of catalysis and the first to introduce scientific terminology its current name. J. von Liebig generalized physical and chemical concepts of the mechanism of the catalytic reaction . His theoretical position of catalytic reactions have continued to develop Russian scientists who learned from Liebig.

Keywords: catalysis, Russia, XIX century, Kirchhoff, Berzelius, Liebig, Zinin, Khodnev.

Открытие явления катализа можно отнести к одному из величайших достижений химической науки, послужившей развитию всей современной химической технологии. Как полагают некоторые ученые, явление катализа могло иметь решающее значение в процессе возникновения жизни [12]. Без каталитической химии сегодня трудно представить химическую промышленность, в которой более 90 % всех процессов – каталитические процессы [4].

Подбор и совершенствование катализаторов позволяет значительно развивать химическую промышленность России [1, 8]. Значительные открытия в области промышленного катализа в «веке нефтехимии» (XX веке) порой затмевают масштабностью внедрения фундаментальных и прикладных открытий предшествующего века. Целью данной работы является обозначить основные факты в открытии и развития катализа в России XIX века, позволившие заложить основу многих химических процессов.

Первые сообщения о синтезах серного эфира и этилена из этанола с применением кислотных катализаторов относятся к XVI–XVII векам, однако, отправной точкой в истории развития катализа можно считать XIX век. Достаточно сказать, что катализом занимались почти все выдающиеся физики и химики XIX в.

Вторая половина XIX в. характеризуется в России бурным развитием катализа, во многом это было обусловлено реформенным преобразованием высшей школы в России. Однако представляет интерес и период первой половины XIX в., характеризуемый поисками научной истины и познанием каталитических процессов как таковых. Несомненно, что работы отечественных ученых не только основывались на зарубежном опыте, но и перенимались европейскими исследователями.

Французские химики Н. Клеман и Ш. Дезорм, разрабатывая процесс получения серной кислоты при сжигании серы, обнаружили, что образующийся диоксид серы окисляется лишь в присутствии селитры, при нагревании которой выделяются оксиды азота. При этом оксиды азота не расходуются в химических реакциях. Клеман и Дезорм показали, что ускорить процесс можно без использования селитры, прибавляя лишь газообразный диоксид азота к смеси диоксида серы, воздуха и водяных паров. Свои результаты Клеман и Дезорм опубликовали в 1806 г. [10]. Для обоснования открытия они выдвинули теорию, согласно которой кислород в диоксиде азота находится в более активной форме для окисления сернистой кислоты, чем кислород воздуха. В соответствии с этим окиси азота была отведена роль переносчика кислорода [2].

В России XIX в. главным центром научных исследований являлась Императорская Академия наук в Санкт-Петербурге. Именно здесь в 1811 г. российский химик немецкого происхождения К. Кирхгоф представляет три образца сахара и сахарного сиропа, полученных из картофельного крахмала [9]. Он обнаружил способность разбавленной серной кислоты вызывать превращение крахмала в сахарозу и, далее, в глюкозу. Через три года он установил, что эта реакция может протекать и в присутствии ячменного солода. Кирхгоф детально изучил влияние концентрации кислоты и температуры на скорость гидролиза крахмала, определил оптимальные параметры реакции.

Значение результатов его исследований того времени было велико не только в отношении развития химической технологии, но и в отношении государственных задач того времени. В России остро стояла проблема получения пищевого сахара на базе отечественного сырья. Над этой проблемой трудились и другие ученые, например, академик Т. Ловиц (учитель Кирхгофа) и преподаватель Московского университета И.Я. Биндгейм.

На следующий год после представления результатов своей работы К. Кирхгоф избирается экстраординарным академиком Петербургской Академии наук и одновременно

награждается орденом св. Анны II степени, становится членом американской Бостонской Академии, а позже – членом Венского экономического общества и Падуанской Академии наук.

Во время проведения своих исследований при гидролизе пшеничной муки Кирхгоф впервые осуществил ферментативное превращение крахмала в сахар. Позднее результаты этой работы легли в основу работ не только производственников и русских ученых (А.А. Колли и Н.А. Бунге), но и Пайена и Персо, выделивших в 1833 г. фермент амилазу.

Несомненной заслугой Кирхгофа является констатация особой роли серной кислоты в реакции гидролиза. Он обнаружил, что ее количество после превращения крахмала остается неизменным. Одновременно им была выдвинута идея о воздействии серной кислоты на процесс гидролиза аналогично воздействию теплоты на ряд реакций [2].

Началом сознательного применения металлов для ускорения химических реакций считают работы Л. Тенара, братьев Э. и Г. Дэви и И. В. Деберейнера (1813–1823 гг.).

Л. Тенар осуществил серию экспериментов по разложению аммиака в присутствии различных металлов. Открыв в 1818 г. пероксид водорода и изучая в течение нескольких лет его свойства, он обнаружил, что многие твердые вещества вызывают разложение пероксида водорода.

В 1817 г. Э. Деви приготовил мелкораздробленную платину – «платиновую чернь», в присутствии которой пары спирта и эфира окислялись кислородом (беспламенное горение). Данные опыты впоследствии продолжил И.В. Деберейнер (Германия), окислив спирт до уксусной кислоты в присутствии платины. В 1823 г. он обнаружил еще одно своеобразное свойство платины – в ее присутствии самопроизвольно загорался водород. Так была открыта способность губчатой платины катализировать химические реакции.

Другой не менее известный в истории катализа ученый – Й.Я. Берцелиус, будучи секретарем Королевской шведской академии наук и иностранным почетным членом Петербургской Академии наук, определил тогда открытие Деберейнера как самое блестящее открытие года.

Параллельно исследованиям влияния металлов на изменения органических соединений М. Фарадей (Великобритания) исследовал влияние примесей на каталитические функции платины [2].

С этого момента явление катализа стало объектом науки и основой каталитических методов проведения химических реакций. В последующие годы были найдены и другие примеры резкого ускорения химических реакций в присутствии некоторых веществ (Й.Я. Берцелиус, Ю. Либих, Э. Митчерлих, К.Л. Бертолле, К. Кюльман и др.). Учеными уже констатировалось, что поверхность твердых тел, или само твердое тело, может являться

активатором реакции. Большая часть первых гипотез катализа ограничивало каталитическое влияние агента рамками только физического воздействия на ход реакций. Эти гипотезы подчеркивали, что любое химическое изменение реагентов протекает по законам стехиометрии. Однако единого представления о катализе не существовало вплоть до 30-х гг. XIX в., несмотря на то, что конечной целью всех этих объяснений был поиск причин неучастия масс катализатора в стехиометрических уравнениях [2].

Первые обобщения фактов каталитического действия были сделаны Л. Митчерлихом и Й.Я. Берцелиусом в 1834–1835 гг. [5]. В 1834 г. Митчерлих впервые объединил каталитические процессы под название контактных реакций: когда исходные вещества не подвергаются изменениям в своей химической природе, но в присутствии небольших количеств внесенного в них контактного материала претерпевают химическое превращение. А уже спустя год, в 1835 г., Берцелиус, обобщив накопленный опыт, предложил иной путь рассмотрения каталитических реакций. Именно он предложил термин «катализ» (от греческого «каталисис» – разрушение) для обозначения явлений нестехиометрического вмешательства «третьих тел», катализаторов, в химические реакции. Влияние небольшой добавки, не участвующей в реакции, на ход этой реакции было непонятно химикам XIX века. По мнению Берцелиуса, «каталитическая способность» (каталитическая активность в современном понимании) многих как простых, так и сложных тел в твердом виде и форме раствора, является одним из проявлений электрохимических отношений материи. Большой заслугой Берцелиуса для выработки предпосылок возникновения кинетики и для ее становления явилось то, что он сумел обобщить проведенные ранее исследования вне стехиометрического влияния веществ на различные реакции и объединить все эти процессы общностью причины каталитической силы [3], Берцелиус называл каталитическую силу «причиной химического действия» и выдвинул тезис о «тысячи каталитических реакций в организме».

Хотя Берцелиус не смог найти единого объяснения механизмов «каталитических процессов», содержащиеся в его работе обобщения (ограничение каталитических процессов, а также показ широкой распространенности и специфики каталитических превращений), способствовали более деятельному ограничению механизмов каталитических реакций.

Иначе, чем Берцелиус, рассуждал немецкий химик Ю. Либих. В 1839 г. с теоретическими выводами в области катализа выступил Ю. Либих, предложивший объяснение природы этого явления, связанной с постепенным изменением сродства реагирующих веществ. В своем труде [13] он указывал, что «[причина катализа] заключается в способности, которой обладает тело, находящееся в состоянии разложения или соединения, т.е. в состоянии химического действия, – в способности вызывать в другом

соприкасающемся с ним теле такую же химическую деятельность, или делать его способным претерпевать то же изменение, которое оно испытывает само».

Таким образом, Либих связывал отклонение от стехиометрии с непрерывностью химического взаимодействия, начатого под действием этих причин, считая, что катализатор при этом остается химически неизменным. Теория Либиха явилась обобщением формальных физических (действие химически неизменного катализатора) и химических (стехиометрических) представлений о механизме каталитических превращений.

Указанные подходы к объяснению первопричины катализа быстро распространились в России русскими химиками, стажировавшимися у Ю. Либиха в Гиссене в 1830–1840-е гг.

Среди русских химиков, развивших теорию Либиха, был А.И. Ходнев. В 1852 г. он опубликовал статью под названием «Каталитические явления», в которой выступил против самой идеи катализа [2]. Катализ он рассматривал через призму обычных химических реакций, обосновывая каталитические эффекты образованием интермедиатов. Однако именно эти рассуждения об образовании промежуточных веществ послужили новым толчком в создании современной теории катализа. Спустя три года сам Ходнев признал общность различных каталитических процессов и их отличие от обычных химических реакций.

Вплоть до 80-х г. XIX в. катализ изучался преимущественно в органической химии. Однако состояние каталитических процессов органических веществ в дореволюционной России не отвечало развитию русской химии, которая для своего времени была одной из передовых в мире [11].

К числу ранних обобщений в области катализа необходимо отнести работы другого ученика Ю. Либиха, русского ученого Н.Н. Зинина. В своих работах, исследуя получение бензоина конденсацией бензальдегида в присутствии специфического катализатора цианистого калия, он отметил своеобразие каталитических процессов, отличающих их от других химических реакций. Как и его учитель, Зинин считал, что причина катализа состоит в изменении сродства реагента при контакте с катализатором за счет молекулярных флуктуаций [2].

В 1842 г. Н. Н. Зинин открыл превращение нитробензола в анилин. Эта реакция легла в основу анилинокрасочной промышленности – одной из самых быстроразвивающихся отраслей тяжелого органического синтеза. Открытие Зинина поставило индустрию красителей на синтетическую базу, и, как отмечал выдающийся современник Зинина немецкий химик А.В. Гофман, одного этого достаточно, чтобы имя Николая Николаевича Зинина было золотыми буквами вписано в историю химии [7].

Наряду с внедрением в промышленность каталитических технологий, начинают проясняться вопросы выявления механизма каталитического воздействия [6]. Наибольшего своего пика мнения относительно природы катализа достигают уже во второй половине XIX в. вместе с развитием всей науки страны.

Список литературы

1. Григорьев Д.А. Этапы развития промышленно переработки синтетической нефти процесса Фишера – Тропша / Д.А. Григорьев, О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, А.Д. Лapidус // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 10. – С. 26-35.
2. Из истории катализа: события, люди, школы / под ред. В.Д. Кальнера. – М.: Калвис, 2005. – 568 с.
3. История развития представлений о катализе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.liveinternet.ru/community/3168041/post99289906/> (дата обращения: 5.02.2014).
4. Каримов О.Х. Исследования процесса сушки алюмохромового катализатора в электромагнитном поле СВЧ-диапазона / О.Х. Каримов, Р.Р. Даминев, Л.З. Касьянова, Э.Х. Каримова, Р.Р. Вахитова // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал. – 2013. – № 4. – С. 291-301; http://www.ogbus.ru/authors/KarimovOKh/KarimovOKh_1.pdf
5. Кузнецов В.И. Развитие учения о катализе. – М.: Наука, 1964. – 423 с.
6. Лунин В.В. Катализ: опыт историко-методологического анализа / В.В. Лунин, Б.В. Романовский // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 1999. – Т. 40, № 5. – С.293-299.
7. Моисеев И.И. Основной органический синтез – от Н.Н. Зинина до наших дней // Вестник Российской академии наук. – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 540–550.
8. Насыров Р.Р. Утилизация нефтесодержащих отходов на цементном производстве / Р.Р. Насыров, Е.Ю. Брызгина // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10-6. – С. 1200-1202.
9. Осинкин А.А. Жизнь и деятельность академика К. Кирхгофа // Труды Института истории естествознания и техники. Т. 30. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 252-287.
10. Савинкина Е.В. История химии. Элективный курс: учебное пособие / Е.В. Савинкина, Г.П. Логинова, С.С. Плоткин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 200 с.
11. Слинко М.Г. Краткая история промышленных каталитических процессов // Вестник Российской академии наук. 2001. – Т. 71, № 7. – С. 633-635.
12. Темкин, О.Н. Каталитическая химия // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 1. – С. 57-65.

13. J. Liebig Ueber Gahrung, Verwesung und Faulnis // Ann. Chem. Pharm. 1839. – Bd. 30. – S. 363-368.

Рецензенты:

Даминев Р.Р., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии, филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Sterlitaмаке, г. Sterlitaмак.

Дмитриев Ю.К., д.т.н., профессор кафедры общей химической технологии, филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Sterlitaмаке, г. Sterlitaмак.