

Тем временем

1845 г.



***В 1845 году было окончено
строительство Мариинского дворца***

В конце XVIII века во Франции и США произошли буржуазные революции, уничтожившие старые феодальные порядки. Результатом прошедших в начале XIX в. наполеоновских войн стал процесс «втягивания» все новых и новых государств в становление капиталистического уклада. Развитие капитализма изменило социальную кар-

тину общества- развились новые классы – буржуазия и наемные рабочие. Начавшийся в Англии в XVIII веке промышленный переворот охватил в первой половине XIX века большинство европейских стран и США. Возникла и стала ведущей новая отрасль – машиностроение. Однако с 1825 года вначале в Англии, а затем в других индустриально развитых странах, стали происходить кризисы перепроизводства.

В XIX веке начинается бурный процесс урбанизации. Промышленные города превращаются в крупные центры. Это стало возможным в связи с ростом продуктивности сельского хозяйства – возникла возможность прокормить большие города, а также с развитием городского транспорта. В начале XIX в. появляются первые автомобили с паровым двигателем. В 1825–1829 гг. в Англии Георг Стефенсон построил первые железные дороги. В 1832 году открыта первая железная дорога во Франции. Изобретение паровой машины повлияло и на благоустройство городов: появилась возможность доставлять воду и на верхние этажи зданий.

Развитие производства ускорило технический прогресс. В XVIII–XIX в. большие успехи были достигнуты в области науки, многие научные открытия получили

практическое применение. Совершенствовалась связь. Всеобщее распространение получил созданный в 1844 году изобретателем Морзе (США) телеграфный аппарат. Прогрессивные изменения произошли и в просвещении – больше стало грамотных и хорошо образованных людей.

В 1820–1821 гг. в Европе и Америке поднимается новая революционная волна: происходят буржуазные революции в Испании, Португалии, Италии, разворачиваются национально-освободительные движения в странах Латинской Америки и Греции. В 1830 году во Франции вновь происходит революция, установившая буржуазную монархию. Королем французов провозглашается представитель младшей ветви Бурбонов – Луи-Филипп Орлеанский. В 1840–1842 г. происходит англо-китайская (первая «опиумная») война. Захват англичанами ряда приморских городов Китая, о. Сянган (Гонконг), открытие пяти китайских портов для торговли с Англией. Начало превращения Китая в полуколонию.

Портреты

Асканио Соберо



Асканио Соберо (1812–1888), Италия

Асканьо Собреро родился в Касале-Монферрато (Италия). В 1833 году окончил Туринский университет. С 1840 по 1843 год работал в лаборатории Т.Ж.Пелуза в Париже. В 1860 года был профессором Промышленного музея, Артиллерийской академии, с 1883 года – Высшей инженерной школы в Турине.

В 1846 году получил нитроглицерин. Взрывчатая сила этого вещества произвела большое впечатление на Собреро, и он не пытался искать военные применения нитроглицерина. Итальянский химик получил также азотнокислый эфир маннита, изучал терпены. Установил, что в присутствии воды при действии кислорода на скипидар образуется гидрат пинола $C_{10}H_{18}O_2$, впоследствии названный в его честь собреролом. Написал учебник «Курс химии применительно к ремеслам».

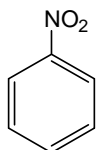
Минимум знаний

1846 г.

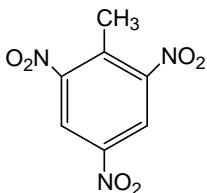
Асканио Собrero получил нитроглицерин, а Кристиан Шёнбейн – пироксилин и коллодий

Два важнейших в истории человечества взрывчатых вещества были получены почти одновременно в 1846 году. И оба вещества – сложные эфиры азотной кислоты. Итальянский химик Асканио Собrero, преподаватель Высшей инженерной школы в Турине, при действии азотной кислоты в смеси с концентрированной серной кислотой на глицерин получил бесцветную маслянистую жидкость, сладковатую на вкус. Короче, внешне очень похожую на глицерин, но вызывающую сильное сердцебиение при приёме внутрь. Собrero назвал вещество «пироглицерином», что можно перевести как «огненный глицерин» (от греческого πύρρος – «огненный»). Позднее его не совсем удачно стали называть нитроглицерином, ведь нитросоединениями принято называть вещества, в которых нитрогруппа ($-\text{NO}_2$) связана с атомом углерода (как, например, в нитробензоле и тринитротолуоле, или тротиле). В молекуле глицерина нитрогруппа замещает атом водорода

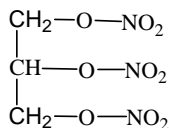
гидроксильной группы, то есть связана не с атомом углерода, а с атомом водорода, поэтому называть этот сложный эфир следовало нитроэфиром глицерина или тринитратом глицерина.



нитробензол



2,4,6-тринитротолуол,
или тротил



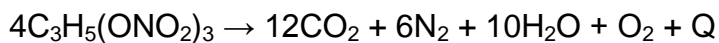
нитроглицерин

Изучая свойства нового вещества, Собrero обнаружил его чрезвычайную взрывоопасность. Нитроглицерин был непредсказуем: он мог взорваться и от нагревания, и от сотрясения, и даже при получении, производя при этом огромные разрушения, а мог спокойно гореть, и не думая взрываться. В 1847 году Собrero опубликовал статью о свойствах «пироглицерина» и прекратил слишком опасные опыты. Но интерес, пробудившийся к новому взрывчатому веществу, с тех пор не утихал. Обнаружилось и другое полезное свойство нитроглицерина – способность вызывать расширение сосудов сердца. В

1855 году нитроглицерин был включён в Британскую фармакопею как лекарственный препарат.

В 1850 году семнадцатилетний Альфред Нобель, сын шведского предпринимателя, владельца механического завода в Петербурге Эммануила Нобеля, изучавший химию в Европе, в лаборатории Теофиля Пелуза в Париже познакомился с нитроглицерином. Альфред Нобель не понаслышке был знаком со взрывчатыми веществами: его отец разбогател на изготовлении морских мин по заказу царского правительства для ведения Крымской войны и даже был награждён золотой медалью. У юноши возникла идея приспособить коварное вещество для военных целей. Вернувшись в Россию, он обращается к своему учителю химии Николаю Николаевичу Зинину. Зинин при участии Нобеля и военного инженера-химика Василия Фомича Петрушевского проводит ряд экспериментов с «гремучим маслом». Сконструировать снаряд с нитроглицерином им не удаётся, но польза от детального изучения капризного вещества налицо: Зинин установил температуру вспышки нитроглицерина и разработал правила безопасного обращения с ним. При температуре около 200° с нитроглицери-

ном происходит мгновенная экзотермическая реакция, при которой образуется огромное количество газов:



Объём газообразных продуктов, образующихся из 1 кг нитроглицерина, равен 715 литров. Отсюда и огромная разрушающая сила взрыва.

Петрушевский продолжал экспериментировать с нитроглицерином, пробуя изготавливать из него земляные мины. Электрические взрыватели для этих мин конструировал академик Б. С. Якоби, изобретатель гальванопластики и электродвигателя. Было налажено небольшое производство нитроглицерина, но после взрыва в 1866 году в Петергофе работы было приказано прекратить. Тем временем Нобель, не состоявший на военной службе и не посвящённый в военные испытания возможностей нитроглицерина, получил от Инженерного ведомства заказ и деньги на проведение эксперимента по изготовлению новой взрывчатки. В результате он изобрёл капсуль-детонатор с гремучей ртутью, позволявший без осечки взрывать нитроглицерин. В 1863 году Альфред покидает Россию и едет в Швецию, куда четыре года назад перебрались его родители и братья. Там в Геленборге под Стокгольмом семья Нобелей уже

открыла маленькую нитроглицериновую фабрику. Альфред поспешил получить патент на применение нитроглицерина в технике, хотя перспективы его применения пока были туманны. Непредсказуемый нрав этого вещества уже не раз проявился взрывами на производстве, при транспортировке, на складах. Многие страны ввели запрет на производство и транспортировку нитроглицерина на своей территории. В 1864 году несчастье постигло и предприятие Нобелей в Геленборге. При взрыве погиб младший брат Альфреда, а отец тяжело заболел от горя. Альфред не отступился от своей идеи, основал «Нитроглицериновую компанию», начал строить новые заводы, уделяя особое внимание безопасности производства. В конце 1864 года Нобель нашёл техническое решение проблемы безопасного использования нитроглицерина, а в 1867 году взял на своё изобретение патент. Идея заключалась в том, что взрывоопасен чистый нитроглицерин, а в смеси с невзрывчатыми веществами он ведёт себя спокойно. Сначала возникла идея перевозить раствор нитроглицерина в метиловом спирте (в воде он не растворяется). Но тут возникала проблема разделения смеси жидкостей перед использованием. И Нобель решил пропитывать нитроглицери-

ном твёрдое пористое вещество. Он испытал множество таких материалов, но оптимальным оказался минерал диатомит (или инфузорная земля, или кизельгур) – лёгкий, дешёвый, пористый материал, образующийся в природе при осаждении на дно водоёмов мельчайших водорослей диатомей, «скелет» которых образован оксидом кремния. Такой материал не взрывался от толчка, удара или поджигания, а детонировал только при взрыве детонатора. При этом по силе взрыва он в 5 раз превосходил порох. Эта взрывчатка получила название «динамит» (от греческого δύναμις – «сила»). Существует легенда, что открытие динамита произошло случайно. Ящики, в которых транспортировали бутылки с нитроглицерином, заполняли диатомитом, чтобы стеклянная тара не побилась. Согласно преданию, Нобель заметил, как нитроглицерин из разбившейся при транспортировке бутылки впитался в рыхлый диатомит. Это наблюдение якобы и подтолкнуло изобретателя к созданию динамита. Сам Нобель эту версию с возмущением отвергал. Его поиск был целенаправленным и продуманным. Нобель не только совершил важнейшее открытие, но и проявил себя как талантливый предприниматель.

Новая взрывчатка содержала нитроглицерин, изрядно скомпрометировавший себя и запрещённый к производству во многих странах Европы. Пришлось преодолевать недоверие к динамиту, добиваться заказов на его производство. Но стоило заказчикам испытать динамит в деле при добыче руды, строительстве тоннеля или канала, как сомнения пропадали. За семь лет Нобель построил семнадцать заводов в разных странах, и на них производилось больше взрывчатых веществ, чем на всех государственных пороховых заводах мира.

В 1846 году было получено ещё одно вещество, как и нитроглицерин, являющееся сложным эфиром азотной кислоты. Открытие совершил немецкий химик Кристиан Фридрих Шёнбейн (или Шёнбайн, как это произносится по-немецки). Существует маловероятная легенда, что нитроцеллюлозу Шёнбейн получил случайно. Учёный якобы вытер разлитую азотную кислоту хлопчатобумажным фартуком жены, а потом повесил его сушиться у печки. Когда фартук высох, на него попала искра, и произошёл взрыв. Явление заинтересовало химика, и он стал специально обрабатывать хлопок азотной кислотой. Известно, однако, что Шёнбейн

специально занимался нитрованием органических веществ и ранее уже получил «взрывчатый сахар», обработав сахар азотной кислотой. «Взрывчатый хлопок» Шёнбейн назвал Schießbaumwolle, что значит «стрелятельный хлопок», но в других языках прижилось название «пироксилин» (от греческих слов πύρρος – «огненный» и ξύλον – «срубленное дерево»).

Ещё раньше опыты по нитрованию целлюлозы проводил Анри Браконно, директор Ботанического сада в Нанси, увлекавшийся химией. Имя Браконно прославлено также получением в 1820 году аминокислоты глицина. В 1832 году Браконно изучал действие азотной кислоты на крахмал и целлюлозу. Эти вещества растворялись в концентрированной азотной кислоте, а при действии на полученный раствор воды выпадал белый осадок, который Браконно назвал ксилоидином (от греческого ξύλον – «срубленное дерево»). Браконно обнаружил, что ксилоидин горюч. Оказалось, что это вещество, нерастворимое в воде, растворяется в смеси спирта и эфира, образуя студнеобразную массу. Поэтому ксилоидин стали называть коллоксилином (от греческих слов κόλλα – «клей» и ξύλον – «срубленное дерево»). Опыты Браконно продолжил в Париже Теофиль

Пелуз, обработавший азотной кислотой бумагу и вату, но не изучивший свойства полученных веществ. Коллоксилин, сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты, является динитратом целлюлозы, то есть в каждом структурном звене макромолекулы целлюлозы в этерификации приняли участие в среднем две гидроксильные группы. Такой продукт горюч, но не взрывчат. Пироксилин же является тринитратом целлюлозы, то есть в этерификации участвуют все три гидроксильных группы каждого структурного звена. Это вещество из-за более высокого содержания азота способно взрываться. Ещё одно отличие коллоксилина от пироксилина: пироксилин не растворяется, а коллоксилин способен образовывать вязкие растворы в смеси спирта и эфира. Обе разновидности нитроцеллюлозы получили применение и производятся промышленностью. Так, широкое применение нашёл раствор коллоксилина в смеси спирта и эфира. Этот вязкий раствор, получивший название «коллодий» (от греческого κολλώδης – «вязкий, клейкий»), был впервые получен в 1846 году Кристианом Шёнбейном. По другим сведениям, первым изобрёл коллодий француз Менар. Если держат коллодий в неплотно закупоренном сосуде, растворитель легко испаряется, и остаётся гиб-

кая прозрачная водонепроницаемая плёнка. В 1848 году американский медик Мэйнард ввёл коллодий в медицинскую практику как средство для заклейки мелких порезов и фиксации марлевых повязок. Жидкость наносилась на ранку, растворитель испарялся, и на коже оставался защитный слой нитроцеллюлозы. Коллодий используется в медицине и ветеринарии до сих пор, хотя уже имеются более удобные и совершенные средства. Ещё одно интересное применение коллодия – имитация шрамов и ран для профессионального грима. Нумизматы покрывают коллодием монеты для защиты от окисления. Чертёжники и картографы используют коллодий для смазывания подчисток, чтобы тушь или краска на этом участке не растекалась. Благодаря коллодию в 1903 году было изобретено трёхслойное стекло триплекс. Толчком к изобретению послужило такое наблюдение: один французский химик уронил пустую колбу, но она не раскололась на множество осколков, а сохранила свою форму, только покрылась сетью трещин. Оказалось, что раньше в колбе держали коллодий, и на её стенках осталась плёнка высохшей нитроцеллюлозы. Возникла идея создать безосколочное стекло, поместив между слоями хрупкого силикатного стекла вязкий про-

зрачный полимер. Современный триплекс изготавливают не только из силикатного стекла, но и из органического, например, поликарбонатного, а в качестве «начинки» используют поливинилбутираль. В 1850 году британский скульптор и фотограф Фредерик Скотт Арчер приготовил из коллодия светочувствительное покрытие для стеклянных пластин. Такие коллодионные пластины применялись в фотографии (так называемый мокроколлодионный процесс) до изобретения плёночной фотографии, и интерес к этому виду фотоискусства существует до сих пор. В 1889 году Илэр де Шардонне изобрёл способ получения из коллодия первого в мире искусственного нитроцеллюлозного волокна.

Пироксилин (тринитрат целлюлозы), в отличие от коллоксилина, не просто сгорает, а взрывается. Важным качеством этого вещества оказалось отсутствие дыма при его сгорании. Поэтому Кристиан Шёнбейн сразу подумал о военном применении полученного им вещества. Он предлагал купить своё изобретение нескольким европейским странам, но откликнулась только Австрия. Пироксилиновая вата технологически была непригодна для использования в качестве пороха, а в процессе его производства и испытаний произошло немало взрывов с

человеческими жертвами. Бездымный порох на основе пироксилина был создан уже после смерти Шёнбейна в 1884 году французским исследователем Вьелем. Проблема заключалась в неоднородности волокнистого материала. Вьель придумал растворять в эфирно-спиртовом растворителе смесь пироксилина с коллоксилином. При это образуется однородная студнеобразная масса, которую формуют, а затем сушат. Ранее, в 1875 году Альфред Нобель изобрёл «гремучий студень», изготовленный из смеси нитроглицерина и коллоксилина, а десять лет спустя получил более совершенный артиллерийский порох баллистит, добавив камфору к смеси нитроглицерина и коллоксилина.

Методические рекомендации

Материалы этой карточки можно использовать при подготовке уроков по химии по темам «Сложные эфиры», «Углеводы. Целлюлоза» и в профильной школе в курсе основ биоорганической химии по теме «Лекарственные средства».

Портрет А.Собреро можно демонстрировать на соответствующих уроках.

Что еще можно прочитать

Н.Коханович. Русский порох. «Химия и жизнь», 2000, №7, с.54–57.

Станицин В. Порох. «Химия и жизнь», 1975, №10, с.48–54.