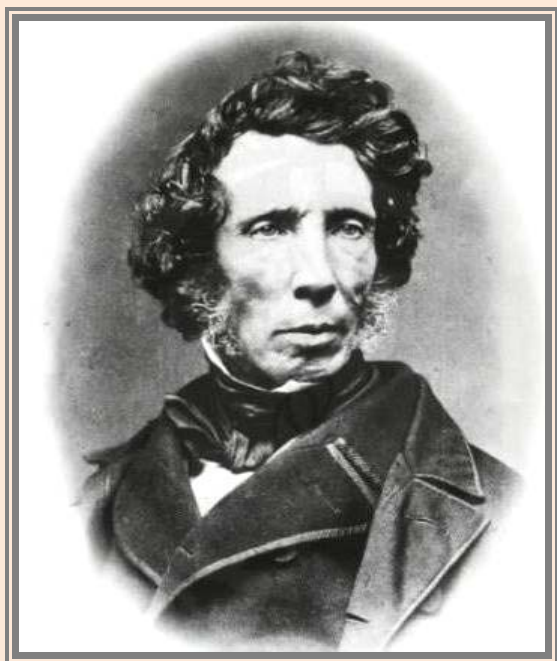


О первом синтезе мочевины

В. А. Красицкий

Практически во всех учебниках органической химии, начиная от школьных и заканчивая вузовскими, в пособиях по истории химии и даже в энциклопедических изданиях содержится одна неточность. Она касается времени и обстоятельств события, сыгравшего важную роль в развитии органической химии. Речь идет о первом синтезе мочевины из неорганических веществ, впервые поколебавшем виталистическое¹ учение, господствовавшее в химии в первой половине XIX века. Оно основывалось на утверждении, что органические вещества могут образовываться только в живых организмах под воздействием особой «жизненной» силы. Немецкий химик Фридрих Велер доказал несостоятельность этого учения. Ему удалось впервые синтезировать из неорганических веществ мочевину – продукт жизнедеятельности человека и животных. Во всех литературных источниках указывается, что случилось это в 1828 г. Причем в некоторых из них говорится, что мочевина образовалась в результате нагревания цианата аммония, а из других следует, что она была получена при нагревании раствора, содержавшего смесь сульфата аммония и цианата натрия.



Фридрих Велер
(1800 – 1882)



Жозеф Луи Гей-Люссак
(1778 – 1850)

¹ От лат. *vitalis* — «жизненный».

К сожалению, эти утверждения не соответствуют действительности. Мочевину Велер впервые получил в 1824 г и при несколько иных обстоятельствах. Об этом красноречиво свидетельствуют сохранившиеся до наших дней факты из научной биографии ученого и его публикации той поры.

Немецкий химик не ставил перед собой конкретную задачу получить мочевину. Он сделал свое открытие случайно в результате изучения химических свойств дициана $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, полученного в 1815 г французским химиком Жозефом Луи Гей-Люссаком.

К моменту открытия мочевины уже было известно, что при взаимодействии дициана со щелочами помимо других продуктов образуются соли циановой кислоты – цианаты:



Зная это, Велер попытался синтезировать цианат аммония, пропуская дициан в аммиачную воду. В результате множества параллельных реакций образовалась смесь, при разделении которой и была получена мочевина. Об этом Велер впервые сообщил в своей статье «О соединениях циана», опубликованной в «Записках Стокгольмской Академии наук» за 1824 год (стр. 271), а затем помещенной в «Анналах физики и химии»². Так как указания из этой статьи о получении мочевины, по-видимому, совершенно ускользнули от внимания химиков, проанализируем ее содержание и приведем дословный перевод некоторых фрагментов этой публикации.

Первая часть статьи – «Отношение циана к аммиаку» начинается так: «При пропускании цианового газа³ в жидкий аммиак⁴ образуются: 1) синильнокислый аммиак⁵; 2) очень много темно-бурой углеобразной материи, которая так часто получается при разложениях циановых соединений и еще мало исследована; 3) щавелевокислый аммиак⁶; 4) своеобразная кристаллическая материя, которая, по-видимому, не есть циановокислый аммиак⁷»...

Далее Велер пишет об удалении из смеси углеобразного вещества и о выделении из раствора неизвестной «материи»: «...Своеобразную кристаллическую материю получают, наконец, выпариванием жидкости, из которой осаждена соль щавелевой кислоты. Материя является в этом случае очень загрязненной; в чистом виде получают ее при разложении циановосвинцовой соли едким аммиаком или циановосеребряной соли нашатырем. Она кристаллизуется в белых, прозрачных, лучистых кристаллах,

² Annalen der Physik und Chemie, 1825, Bd. 79, S. 177 – 182 (Poggendorff's Annalen, Bd. 3).

³ Циановый газ – устаревшее название дициана $(\text{CN})_2$.

⁴ Имеется в виду водный раствор аммиака.

⁵ Синильнокислый аммиак – устаревшее название цианида аммония NH_4CN .

⁶ Щавелевокислый аммиак – устаревшее название оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

⁷ Циановокислый аммиак – устаревшее название цианата аммония NH_4OCN .

легко растворима в воде и спирте. Раствор ее средний, не осаждается ни серебряными, ни свинцовыми, ни растворами других солей. С едким кали она не выделяет аммиака, в серной и соляной кислотах растворяется совершенно спокойно. Она, по-видимому, содержит кристаллизационную воду, в которой плавится при нагревании и вследствие этого разлагается, по крайней мере, отчасти, с выделением аммиака. Затем она снова затвердевает и выделяет много кислого, по запаху столь напоминающего уксусную кислоту, пара, который всегда выделяется при разложении циановой соли кислотой, вместе с углекислотой. При этом сублимируется довольно значительное количество порошкообразного, белого, в воде нерастворимого вещества, по-видимому, того же самого, которое я уже однажды получил при другой реакции в очень небольшом количестве. При накаливании кристаллического вещества с калием получается много цианистого калия...».

Вторая и третья части – «Отношение циана к сернистому водороду» и «Отношение циана к сернистому калию» – содержат описание получения роданистых соединений (рубеноводородной и флавеановодородной кислот) и не имеют отношения к синтезу мочевины.

Очевидно, что «кристаллическая материя», описанная Велером под № 4, есть мочевина – к этому выводу он пришел в статье «Об искусственном образовании мочевины»⁸. Именно эта работа цитируется до сих пор в литературе и ошибочно считается первым сообщением о синтезе. Она начинается указанием, что в опубликованной в 1824 г статье описано получение вещества, всегда образующегося среди других продуктов при попытках соединить циановую кислоту с аммиаком: «...То обстоятельство, что при взаимном соединении эти вещества, по-видимому, изменили свою природу и вследствие этого образовали новое вещество, снова привлекло мое внимание к этому предмету, и исследование дало неожиданный результат, что при соединении циановой кислоты с аммиаком образуется мочевина, – факт замечательный и в том отношении, что он представляет пример искусственного получения органического, и именно так называемого животного, вещества из неорганических веществ...». Затем подробно описываются свойства синтетической мочевины, во всех подробностях сходные со свойствами природной, и приводится подробный ее анализ, указывающий на полное тождество состава мочевины и цианата аммония.

Свою статью Ф. Велер заканчивает словами, свидетельствующими о том, что он понял взаимосвязь между цианатом аммония и мочевиной, но пока не говорит об этом

⁸ Über die künstliche Bildung des Harnstoffs. Annalen der Physik und Chemie, 1828, Bd. 88, S. 253 – 256 (Poggendorff's Annalen, Bd. 12).

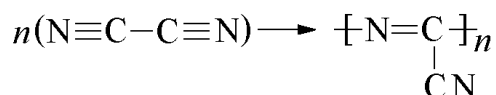
открыто: «...Я воздерживаюсь от всех тех соображений, которые так естественно напрашиваются как выводы из этого факта, особенно по отношению к одинаковому элементарному и количественному составу соединений с очень различными свойствами, как это принимается, между прочим, для гремучей кислоты и циановой кислоты, для одного жидкого углеводорода и маслообразующего газа; более обширным исследованием нескольких подобных случаев останется показать, какие общие законы из них вытекают...».

Таким образом очевидно, что имеющий столь выдающееся историческое значение первый синтез органического вещества из неорганических был осуществлен Велером не позже 1824 г, а в 1828 г он только доказал, что «кристаллическая материя» представляет собой мочевины.

В заключение приведем уравнения реакций, о которых писал Велер в указанных статьях. При пропускании дициана в водный раствор аммиака одновременно протекали реакции:



Они сопровождались процессом полимеризации дициана, приводившим к образованию черного нерастворимого в воде полимера – «парациана» – $(\text{C}_2\text{N}_2)_n$:



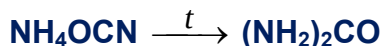
После его отделения в образовавшийся раствор, содержащий цианид, цианат и оксалат аммония, осторожно добавлялась известковая вода до прекращения выделения осадка оксалата кальция:



Осадок был отфильтрован, а фильтрат подвергнут выпариванию. При нагревании из него, помимо водяных паров, выделялись аммиак и синильная кислота:



Цианат аммония при нагревании изомеризовался в мочевины, которая при дальнейшем выпаривании выделялась из раствора в виде белых кристаллов:



Оригинальные тексты цитированных статей Ф. Велера находятся в свободном доступе. Ознакомиться с ними можно, например, по ссылкам: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k15088m.image.f191.langEN> и <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k15097k.image.f261.langEN> - прим. ред.

VII.

Ueber Cyan-Verbindungen,

von

F. WÖHLER.

(Aus den Abh. d. K. Akad. d. Wiss. zu Stockholm, 1824. H. II. p. 271.)

1. Verhalten des Cyans zu Ammoniak.

Wenn man Cyangas in liquides Ammoniak leitet, so entsteht 1) blausaures Ammoniak, 2) sehr viel der dunkelbraunen kohlenartigen Materie, die sich so oft bei Zersetzungen von Cyan-Verbindungen erzeugt, und noch wenig untersucht ist, 3) oxalsaures Ammoniak, 4) eine eigenthümliche krySTALLisirte Materie, die aber kein cyansaures Ammoniak zu seyn scheint. — Die braune kohlenartige Materie setzt sich theils von selbst ab, theils durch Erhitzen und Abdampfen der Flüssigkeit. Die Oxalsäure trennt man durch Kalkwasser, behandelt den Niederschlag mit kohlensaurem Kali, zerlegt das oxalsaure Kali durch Bleizucker, und das oxalsaure Blei durch Schwefelwasserstoffgas, wodurch man eine saure Flüssigkeit erhält, die beim Verdampfen krySTALLisirte Oxalsäure hinterläßt. Bei Absorption des Cyans von andern Alkalien bildet sich diese Säure nicht. Die eigenthümliche krySTALLisirte Materie erhält man endlich durch Verdampfen der Flüssigkeit, woraus die Oxalsäure gefällt ist. Sie ist aber dann sehr unrein. Rein erhält man sie, wenn cyansaures Blei durch kauftisches Ammoniak, oder

Annal. d. Physik. B. 79 St. 2. J. 1825, St. 2.

M



Современные заводы азотных удобрений производят широкий спектр веществ, в том числе и мочевины

Дополнение редакции

Хотелось бы обратить внимание читателей, что реальные химические эксперименты значительно отличаются от их описаний в учебниках и научно-популярной литературе. Реакции (особенно – органические) редко идут в одном направлении, часто возникают проблемы с разделением и очисткой веществ, низким выходом или недостаточной стабильностью продуктов. Исходные вещества предполагаемого синтеза могут оказаться более дорогими и труднодоступными, чем ожидаемые продукты. От некоторых синтезов приходится отказываться ввиду их опасности для здоровья экспериментаторов.

В учебниках все эти подробности, как правило, опускаются и это понятно: в учебной литературе излагают основные, наиболее существенные свойства и превращения веществ. Излишние подробности могут помешать успешному усвоению материала.

Однако существует и обратная сторона медали: в результате таких упрощений у учеников и студентов может сформироваться не совсем верное представление о том, что такое практическая химия. Вследствие этого даже при выполнении простых лабораторных работ могут возникнуть сложности.

Рассмотрим, например, растворение меди в концентрированной серной кислоте при нагревании. Эту реакцию обычно пишут так:



Действительно если нагреть медь с концентрированной серной кислотой образуется серый осадок и зеленый раствор. Логично предположить, что серый осадок – безводный сульфат меди (II) CuSO_4 . Однако при контакте этого осадка с водой образуется красный осадок металлической меди и голубой раствор. Дело в том, что в реакции первоначально образуется сульфат одновалентной меди Cu_2SO_4 (серый осадок), который разлагается при добавлении воды на медь (красный осадок) и сульфат двухвалентной меди (голубой раствор). Эти реакции давно и хорошо изучены, но с целью упрощения они не вошли во многие учебники.

Подобных примеров можно привести много, но суть их одна: упрощенное и излишне схематичное преподавание химии облегчает освоение основ предмета, но значительно усложняет дальнейшее продвижение к знанию. В науке прямых дорог не бывает.