

В.Н. Ипатьев

Каталитические явления в природе

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
В11

В11 **В.Н. Ипатьев**
Каталитические явления в природе / В.Н. Ипатьев – М.: Книга по Требованию,
2015. – 90 с.

ISBN 978-5-458-58447-0

ISBN 978-5-458-58447-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2015

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2015

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ОРГАНИЗМАХ.

В окружающей нас природе мы наблюдаем целый ряд химических превращений, которые совершаются как в организмах животного и растительного царств, так и с телами мертвыми, неорганизованными, составляющими, так называемое, минеральное царство. Главнейшим признаком химического превращения является, как известно, коренное изменение свойств вещества, причем в результате получаются новые тела, непохожие по своему составу и свойствам на первоначально взятые.

Физиологические процессы, составляющие сущность жизни всякого организма, обуславливаются очень сложными химическими реакциями. Эти реакции протекают в организмах, как это принято ныне, по тем же законам, которые управляют образованием разнообразных органических соединений, синтезируемых в химических лабораториях. Такое воззрение на течение химических процессов в организмах окончательно сложилось только за последнее время, благодаря развитию органической и физиологической химии и блестящим опытам физиологов, изучающих ныне некоторые химические реакции или в самих организмах, или в условиях, сходных с теми, которые имеют место в различных органах живых существ.

Еще в начале XIX века знаменитый шведский химик Берцелиус для объяснения синтеза многих органических соединений, из которых, как из материала, создаются организмы животных и растений, считал необходимым призвать на помощь особую *жизненную силу*, присущую организмам, без участия которой, будто бы, из простейших соединений углерода не могут образовываться сложные органические молекулы. Такой взгляд выдающегося ученого первой половины прошлого века покоился на признании поразительной сложности биохимических процессов, идущих

в организмах. Даже блестящие синтезы в химических лабораториях тех органических соединений, которые вырабатывались в телах растений и животных, не могли сразу заставить отказаться от необходимости призывать на помощь эту таинственную жизненную силу.

Но и после того, как был оставлен этот предрассудок, благодаря замечательному развитию химии органических соединений, число которых достигает ныне более 130 тысяч, и несмотря на тщательное изучение химических превращений с теми органическими веществами—жирами, углеводами и белками, которые являются главной составной частью мира живых существ,—мы, однако, испытываем громадное затруднение, когда пытаемся хотя бы в приближении объяснить синтезы и распады в организмах этих важнейших органических соединений. Физиологи проникают все далее и далее в бесконечный ряд химических процессов, имеющих место в телах животных и растений и происходящих вследствие обмена веществ; химики-органики синтезируют в лабораториях сотни веществ, вырабатываемых организмами, и изучают их превращения; совместная работа тех и других дает возможность биологу строить гипотезы относительно синтеза различных органических соединений в организме и делать вероятные предположения относительно их превращений. Такая научная работа ведется уже давно, и только при таких условиях можно ожидать успеха в познании тех химических процессов, которые совершаются в организмах. Но, несмотря на такую совместную работу, мы очень медленно продвигаемся вперед в понимании, с химической точки зрения, тайн жизни живых существ.

Можно привести много примеров тому, как остроумнейшие гипотезы, высказанные химиками-органиками на основании их удивительных опытов, для объяснения синтеза в организмах важнейших классов органических соединений, не давали реальных результатов для понимания этих реакций в органах животных и растений.

Так, например, мы до сих пор еще очень мало знаем о процессе ассимиляции углекислоты в листьях растений—этом важнейшем процессе, при помощи которого начинается в природе синтез органической материи. Казалось бы, что для разъяснения этого процесса органическая химия дала очень богатый экспериментальный материал, а между тем физиологам предстоит еще громадный труд для того, чтобы разобраться в этом сложном явлении. Известный органик А. фон-Байер, на основании опытов

А. М. Бутлерова, О. Лёва и Е. Фишера, показавших, что муравьиный альдегид (CH_2O) под влиянием щелочи уплотняется в сахаристые вещества ($6\text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), высказал гипотезу, что первым продуктом восстановления углекислоты в зеленых частях растений является, именно, муравьиный альдегид, который и должен дать в растении далее углеводы. Действием света в настоящее время осуществляется восстановление углекислоты в муравьиный альдегид, а аналитические приемы позволяют доказать, что, действительно, в листьях растений находится муравьиный альдегид. За последнее время, благодаря работам органиков, мы имеем возможность производить некоторые синтезы сахаристых веществ, приближаясь к тому естественному процессу, который совершается в организмах растений. И несмотря на такие блестящие экспериментальные исследования, мы еще очень далеки от того, чтобы понять химические процессы, совершающиеся в самом хлорофильном зерне растения, где происходит ассимиляция углекислоты с образованием более простых органических соединений — углеводов и самых сложных соединений, содержащих азот, фосфор и серу, т. е. белков, из которых образуется содержимое живой клетки.

ДЕЙСТВИЕ ФЕРМЕНТОВ И ЭНЗИМ.

Но, как ни медленно мы подвигаемся вперед в разъяснении химических процессов, совершающихся в живой природе, стремление проникнуть в эту область у научных работников отнюдь не падает. Напротив, эта нива привлекает к себе лучших силы химиков, физиологов и биологов, совместная работа которых является лучшим залогом будущего успеха. Чем же возбуждается и поддерживается энергия к такой совместной работе?—Эту энергию научные работники черпают в высшей степени плодотворном учении, которое является краеугольным камнем всей физиологической химии,—в учении о *ферментах*. Чтобы оценить значение этого учения для понимания химических процессов, совершающихся в организмах, следует сопоставить течение какой-нибудь химической реакции, происходящей с органическим веществом в лаборатории и в живом существе. Всем известно, что углеводы в организмах сгорают в углекислоту и в воду. Подобный процесс мы можем произвести и в химических лабораториях, но для этого мы должны прибегнуть к такой высокой температуре или

к таким сильным окислителям, присутствие которых мы никак не можем допустить в живых существах. Тогда что же вызывает эти окислительные процессы в живой природе, которые при этом еще регулируются в такой мере, в какой они нужны для образования энергии, необходимой для поддержания жизни данного организма?—Во всех существах живой природы находятся особые вещества, вырабатываемые живыми клетками; вещества эти, присутствуя в ничтожном количестве, способны вызвать химические превращения громадного количества другого вещества, на которое направляется их действие. Эти вещества, вызывающие химическое превращение, называются *ферментами* или *энзимами*. Примерами их могут служить: диастаз, образующийся в прорастающих зернах ячменя и производящий превращение крахмала в сахар; птиллин, находящийся в слюне, который также осахаривает крахмал; пепсин—фермент желудочного сока и панкреатин—фермент сока поджелудочной железы, действующие на белковые вещества; эмульсин, находящийся в горьком миндале, и т.п.

Чтобы указать, какое количественное соотношение существует между ферментом и веществом, на которое он действует, можно привести пример свертывания молока ферментом, находящимся в коровьем желудке—сычуге: 1 весовая часть фермента вызывает превращение 400.000 весов. частей белка—казеина, находящегося в молоке. По составу ферменты похожи на белковые вещества. Они проявляют свою деятельность в определенном интервале температуры; животные ферменты развивают максимальную работу при температуре между 35°—45°, ниже чего их деятельность быстро падает, становясь крайне незначительной при 0°, а при высших температурах всегда наступает быстрое разрушение ферментов. Ферменты действуют *специфично*, т. е. каждый фермент производит свое действие только на вещество вполне определенного структурного и стереохимического строения.

Всевозможные процессы расщепления сложных органических соединений—белков, жиров, углеводов, процессы окисления, восстановления и синтеза органических соединений, совершаются в организмах, как показывают позднейшие исследования, под влиянием ферментов. Следовательно, если мы хотим в химической лаборатории произвести химические превращения с указанными выше органическими соединениями, то должны иметь в своем распоряжении соответственные ферменты.

На основании классических опытов Пастера, сложилось убеждение, что ферменты необходимо делить на две категории: фер-

менты *организованные*, как, напр., дрожжи, представляющие собою низшие организмы, жизнедеятельность которых и порождает явления брожения, и ферменты *неорганизованные* или *энзимы*, как, например, пепсин, диастаз, которые действуют без соприкосновения с живой клеткой и вырабатываются в тех органах живых существ, где им предстоит действовать. В 1897 году бр. Бухнеры показали, однако, что ферментные процессы не требуют вовсе жизнедеятельности организма. Так, брожение может происходить и под влиянием сока, выдавленного из дрожжевых клеток. Этот сок, названный им *zymазой*, и представляет собою настоящий фермент, действующий совершенно независимо от жизненных явлений в дрожжевых клетках.

Таким образом, это открытие, сделавшее эпоху, упраздняет, вообще, различие между энзимами и организованными ферментами и устанавливает единое представление о ферменте: живая клетка только вырабатывает его, но не может претендовать на исключительную роль в биохимическом процессе. Ферменты или энзимы, вырабатываемые организмами, производят все биохимические процессы без участия деятельности клеток.

Проявление деятельности фермента, однако, зависит от массы условий, при которых ему приходится действовать, и часто незначительные причины парализуют его действие; иногда для развития деятельности фермента требуется участие другого энзима, и только при совместном действии их происходит данный физиологический процесс. Если к сказанному прибавить, что выделить фермент в индивидуальном состоянии представляет большей частью громадные затруднения, а иногда и совсем невозможно, то станет совершенно понятным, почему в настоящее время мы далеки еще от того, чтобы установить надежные схемы течения биохимических процессов и понять химизм, имеющий место между ферментом и субстратом, на который он действует.

Стремление к этому знанию, однако, вполне целесообразно и не является безпадежным: уже и ныне имеются основания к тому, чтобы допустить образование нестойких промежуточных соединений между ферментом и тем веществом, на который он действует.

ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕРТВОЙ ПРИРОДЕ.

Для выяснения этого сложного химизма обратимся к рассмотрению химических явлений, совершающихся в мертвой природе, к которой относятся все минеральные вещества, входящие в состав почвы, и те органические соединения, которые произошли вследствие разрушения организмов животных и растений. Естественно предположить, что химические процессы, которые совершаются с этими соединениями в природе, более доступны нашему изучению вследствие большей простоты.

Со смертью животного или растительного организма происходят процессы их разложения, гниения и тления, при чем органические соединения, подвергаясь реакциям медленного окисления, сгорают в углекислоту и в воду. Точно так же и минеральные вещества, входящие в состав почвы, подвергаются различным реакциям, при чем они превращаются в такие соединения, которые могут всасываться растениями и служить им пищей ¹⁾.

Каков же характер этих разнообразных превращений, определяющих жизнь почвы?—Оказывается, что здесь мы имеем явления, совершенно аналогичные явлениям, совершающимся в живых организмах, и входящие в состав каждой почвы *неорганические коллоиды* обладают такими же свойствами, какие считались присущими только живой материи; а мириады микроорганизмов—бактерий, грибков и проч., которые мы находим во всякой почве, своей жизнедеятельностью порождают те химические процессы, благодаря которым, по всем вероятностям, обеспечивается плодородие почвы. Эти микроорганизмы действуют на соединения, находящиеся в почве, как *биологический фермент*, подобно тому, как это имеет место в биохимических процессах живых организмов. Неорганические коллоиды, к которым мы можем отнести мельчайшие глинистые частички почвы, взвешенные в почвенной жидкости, неспособные осаждаться иногда в течение громадного промежутка времени и, образуя, поэтому *коллоидный раствор*, оказываются способными действовать на различные вещества совершенно так же, как растительные и животные ферменты. Небольшое количество этого *минерального*

¹⁾ В статье проф. С. П. Кравкова «Жизнь почвы» (из серии «Библиотека Натуралиста») сделан интересный очерк тем процессам, которые совершаются в почве как с минеральными веществами, так и с органическими остатками умерших организмов.

фермента (в мелко распыленном состоянии) может вызывать ускорение медленно идущих реакций, которые без этого агента имели бы скорость, равную почти нулю. Такие ферменты принято называть *катализаторами*. Исследователю химических процессов, совершающихся в почве, необходимо главное свое внимание сосредоточить на изучении действия ферментов и катализаторов на те соединения, которые находятся в почвенном слое.

Остальные факторы, влияющие также на течение химических реакций, как-то—влажность, температура, давление, должны быть изучены совместно с действием катализаторов. Надо заметить, что эти последние, подобно биологическим ферментам, являются также зависимыми от внешних условий и могут терять свою активность под влиянием некоторых *ядовитых* для них веществ.

Не только на поверхности земли, но и в недрах ее, без участия кислорода воздуха, с остатками животных и растений происходят химические процессы, для понимания которых приходится в настоящее время прибегнуть к участию ферментов и катализаторов. Несмотря на то, что в глубоких недрах земли химические процессы протекают под большими давлениями и высокими температурами, мы и там должны признать участие катализаторов, которые играют большую роль как в направлении совершающихся реакций, так и в составе образующихся продуктов. Доказательством правильности такого взгляда может служить факт нахождения в недрах земли различных по своему составу нефтей, происхождение которых, помимо всех прочих условий, возможно объяснить только участием катализаторов ¹⁾.

Итак, течение химических процессов, совершающихся повсюду в живой и мертвой природе, происходит под влиянием особых веществ—ферментов и катализаторов, которые, не изменяясь, а действуя только своим присутствием, могут произвести превращение громадной массы данного вещества.

К характеристике ферментных и каталитических химических явлений, совершающихся в природе, мы должны еще прибавить, что они протекают незаметно для нас, т. е. не сопровождаются такими эффектами, которые мы наблюдаем при изучении большого числа химических реакций в лабораториях. Эти последние реакции также происходили на нашей планете, но в то время когда она формировалась из огненноподобного состояния и, в силу

¹⁾ См. акад. В. Н. Ипатьев. «Нефть и ее происхождение». Изд. Научного Химико-Технического издательства Пгг. 1922 г.

охлаждающего влияния мирового пространства, остывала и постепенно образовывала на своей поверхности твердую кору, в состав которой вошли металлы, их окислы, соли и, вообще, разнообразные минералы.

Если в природе ферментные и каталитические реакции играют такую громадную роль, что почти ни один процесс не может обойтись без участия катализаторов, то для успеха изучения химических явлений в природе является неизбежным проникнуть в эту таинственную область превращений, которая с первого взгляда резко отличается от обыкновенных химических реакций, протекающих на основании известных стехиометрических законов. Но, когда хотят анализировать сложное явление, следует обратиться сначала к изучению более простых процессов, сходных по своим признакам со сложными. В виду этого, влияние ферментов и катализаторов является необходимым изучить на реакциях с определенными химическими соединениями, как неорганическими, так и органическими, и заметить те правильности, по которым совершаются такие процессы. За последнее время, в виду громадной важности каталитических процессов, появилось очень большое число работ по *катализу органических соединений*, и уже полученные данные нашли себе широкое применение для объяснения многих биохимических процессов, в особенности для выяснения химизма дыхательных процессов.

Для того, чтобы выяснить явление катализа, мы рассмотрим, в общих чертах, развитие этого важнейшего отдела современной химии и покажем, в общих чертах, как гипотезы, принимаемые ныне для объяснения каталитических процессов, могут быть перенесены и на физиологические процессы, предоставив биологам более подробно развить теорию действия ферментов в живых организмах.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ КАТАЛИЗА И ТЕОРИЙ, ЕГО ОБЪЯСНЯЮЩИХ.

Уже в самых ранних технических процессах человек, иногда бессознательно, пользовался катализом. Не только явления, в которых энзимы являются ускорителями реакции, как, например, алкогольное брожение и приготовление уксуса или алкогольных жидкостей, брожение сахара и многие другие были известны уже различным народам всех времен, но и такие процессы, как получение сернистого эфира перегонкой алкоголя с серной

кислотой, были знакомы уже арабам. Однако, какое бы то ни было теоретическое обоснование этого явления отсутствовало. Мы хотели бы здесь же отметить, что этимологическое значение греческого слова «катализ» по смыслу обозначает то же, что слово «анализ», но приставка «ката» оттеняет значение разложения в направлении вниз, т. е. упрощения, отсюда катализ значит реакция разложения с упрощением ¹⁾. Самое слово «катализ» было введено *Берцелиусом*, которым он в своем образцовом руководстве химии объяснил явления такого рода, при которых вещества, видимо не принимающие участия в реакции, однако, могут вызывать эти реакции; при этом он опять принял обозначение, которым в 17 столетии, впрочем, совершенно, в другом смысле, пользовался *Libavius* в своих трудах ²⁾. Наименование «контактное действие» для тех же явлений дано было *Митчерлихом* ³⁾.

Если оставить в стороне те случайные, отрывочные каталитические явления, известные в глубокой древности, но не находившие в то время никакого объяснения, то можно сказать, что лишь в конце XVIII столетия наблюдается начало более систематического собирания опытного материала. Весьма характерно, что понятие ускорения химической реакции совершенно отсутствует у древних. Впервые, это понятие встречается у *псевдо-Геллера*, который упоминает об ускоряющем действии азотной кислоты при очищении золота. С другой стороны, уже древние формулировали положение: «согрга non agunt nisi fluida», что присутствие воды необходимо для наступления реакции. На пороге XVIII века в 1794 г. ⁴⁾ *Fulhame* и *v. Armin* высказывают мысль, что роль

¹⁾ *Е. П. Орлов*. Исследование в области кинетики химических реакций и катализа. Харьков 1913 г.

²⁾ *Libavius*. Alchemia, Lib. II, f. I, Frankfurt, 1611.

³⁾ По традициям русской школы химиков название «катализ» долгое время относилось только к таким реакциям, где нельзя установить для катализатора промежуточных реакций. Как правильно подчеркивал Ф. М. Флавицкий в своем отзыве о сочинении А. И. Арбузова «О явлениях катализа в области превращения некоторых соединений фосфора», применение различных терминов для выражения таких превращений, когда одно из веществ остается без изменения, сыграло важную роль в истории вопроса. Назвавши одним общим термином катализа все явления известного рода, Оствальд, а за ним и его последователи, стали игнорировать исследования русских химиков, среди которых, кроме Бутлерова, достаточно назвать Н. Меншуткина, Г. Густавсона, Д. П. Коновалова и др. История катализа представляет собою прекрасный пример того, какое важное значение может иметь самый термин.

⁴⁾ *Gertrud Woker*. Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Stuttgart. 1910.

воды в химической реакции соответствует тому действию, которое мы теперь называем каталитическим, что вода увеличивает скорость процесса восстановления, и почти одновременно, в 1800 г., *в. Armin* изучает действие электричества на ускорение химического процесса, причем вводит понятие «контактного действия».

Через два десятилетия *Theodore de Saussure* ясно высказывает мысль об ускоряющем влиянии клейковины на разложение крахмала водою¹⁾. Тот же момент ускорения подчеркивают в 1843 г. *Raiset* и *Millon*²⁾, указывающие на ускоряющее действие платины при разложении азотнокислой мочевины.

С каталитическими явлениями прежде всего встретились при производстве серной кислоты, затем при осахаривании—гидролизе крахмала, при самоокислении фосфора и, наконец, при действии металлов на различные органические вещества. На каждом из этих явлений мы и остановимся.

Хотя приготовление серной кислоты было уже хорошо известно алхимикам XIV века, лишь в середине XIX столетия в Англии развилось техническое производство ее при помощи сжигания серы с прибавлением селитры. В XVII веке серную кислоту добывали, оставляя стоять в больших стекляшках полученную сжиганием серы двукисл вместе с воздухом и водой—(замечено впервые *Ангелусом Сала*).—При окислении сернистой кислоты медленно получалась серная кислота. Чтобы облегчить сгорание и окисление серы, к ней, по совету *Лефевра* и *Лемери* (1820), пробовали прибавлять селитру. Реакция значительно ускорялась, и это ускорение имело место даже в том случае, когда количество прибавленной селитры было гораздо меньше, чем это требовалось для окисления серы. В 1774 г. *Лаволи* вводит водяные пары во время горения серы.

Какую роль играла селитра? Большинство химиков предполагало, что она доводит окисление серы, начатое кислородом воздуха, до серной кислоты, отдавая при этом весь свой кислород.

Первая попытка разобраться в явлениях, совершающихся при камерном процессе, принадлежит *Clément* и *Desormes*³⁾.

В своих исследованиях, оказавших впоследствии большое влияние, они показали, что действие зависит от образующихся

¹⁾ В своем докладе 17 декабря 1818 г. в Royal Society «Observations sur la décomposition de l'amidon par l'action de l'air et de l'eau».

²⁾ *В. Леонтович*. Материалы к изучению явления катализа, под ред. В. Н. Ипатьева. СПб. 1904.

³⁾ *Ann. de Chemie* 59, 329 (1806).