Д.И. МЕНДЕЛЕЕВ И ВОДКА

В научном творчестве Д.И. Менделеева при всей разносторонности и многообразии его исследований и интересов можно выделить несколько «стержневых» проблем, которым ученый посвятил всю свою жизнь, одна из них – проблема химического соединения.

Исследования растворов, которыми Дмитрий Иванович занимался более 20 лет, имеют непосредственное отношение к этому вопросу химии. Во времена Д.И. Менделеева господствовало мнение, согласно которому считалось, что процесс образования раствора - чисто физический процесс. При образовании молекулы раствора растворенного вещества распределяются среди молекул растворителя путем механического перемешивания за счет сил диффузии. Наблюдаемый на практике химизм в растворах относили к аномальным явлениям. Представители школы физиков ставили своей целью количественно описать свойства разбавленных растворов, химики же пытались изучить природу этих явлений.

В некоторых источниках конца XX — начала XXI века стали появляться мнения о том, что Д.И. Менделеев является «реформатором» русской водки. Поэтому было интересно выяснить, действительно ли Дмитрий Иванович, изучая химию растворов, научно обосновал 40^{0} состав водно-спиртового раствора 1 .

Ниже приведена таблица, составленная на основе литературных источников, приведены аргументы «за» и «против» версии авторства

¹ В данной статье представлены некоторые материалы исследовательской работы, выполненной учащимися 10 класса МОУ «Средняя общеобразовательная школа №43» г. Твери Кузнецовой А. и Шелест Н. в 2007 году (финалисты всероссийского конкурса исследовательских работ учащихся общеобразовательных учреждений, посвященного 175-летию Д.И. Менделеева).

Дмитрия Ивановича. Данные таблицы позволяют уверенно говорить о том, что Д.И. Менделеев не является автором русской водки (см. табл.).

Таблица Аргументы «за» и «против» версии о том, что Д.И. Менделеев является автором водки

Annymeuri //3A//	Аргументи «ПРОТИВ»
Аргументы «ЗА» Менделеев «ищет формулу,	Аргументы «ПРОТИВ» И.С. Дмитриев утверждает, что Д.И. Менделеев «решил стандартную апроксимационную задачу определения эмпирической формулы». Он
коэффициент зависимости плотности (удельного веса) спиртоводных растворов (т.е. водки) от изменения градусности, и приходит к выводу, что такой формулы вывести невозможно. Изменение выражаются параболами, что и является открытием» [2, C. 177]*	использовал «уже широко применявший[ся] в астрономии, механике, гидравлике и других областях естествознания прием» - метод наименьших квадратов (Чебышев П.Л. и Понселе ЖВ.). «Он разложил функцию, явный вид которой был не известен, - в данном случае функцию, связывающую плотность спиртоводного раствора с его концентрацией при фиксированной температуре, в областях ее непрерывности в степенном ряд[у] и определил затем коэффициенты ряда по методу наименьших квадратов» [2, С. 180]
Д.И. Менделеев обратил внимание, что «физические, биохимические и физиологические качества этих смесей [спиртоводных] весьма различны, что побудило Д.И. Менделеева искать идеальное соотношение объёма и веса частей спирта и воды в водке» [7, C. 216]	«В 1887 г Дмитрий Иванович опубликовал в «Journal of the Chemical Society» статью «Соединения этилового спирта с водой», где привел графики и таблицы, наглядно демонстрирующие, что в интервале концентраций от 17,6 до 46% (по весу) никаких особенностей («пиков») в изменении свойств не наблюдается, т.е. свойства плавно меняются с изменением концентрации спирта в воде» [2, С. 180-181]. «Нет данных о том, что Менделеев изучал биохимические свойства спиртоводных растворов различных концентраций, а также их физиологическое действие» [2, С. 181]. «Работ, содержащих результаты исследований биохимических и физиологических качеств указанных растворов либо отражающих интерес Менделеева к подобным трудам, а также посвященных поиску «идеальной водочной смеси», в его наследии не обнаружено» [1, С. 197]

_

^{*} И.С. Дмитриев ссылается на статью В.В. Похлебкина в журнале «Огонек» 1977 года (№50) «Менделеев и водка» (С. 4-5). *Прим.*: в указанном журнале статьи В.В. Похлебкина не обнаружено!

Менделеев сделал важное технологическое открытие: «в то время как прежде смешивали различные объёмы воды и спирта, Д.И. Менделеев провёл смешивание различных проб веса воды и спирта, что гораздо труднее и что дало более точные результаты» [7, С. 216]. Дмитрий Иванович «научно доказал, что водки. составление то соединение хлебного cnupma c водой, должно происходить не путём простого слияния объёмов, точным отвешиванием определённой части cnupma, процент содержания алкоголя в водке или её крепость, стал выражаться в весовых частях» [7, C. 216]

Д.И. Менделеев «предпочитал весовые проценты, в частности, потому, что «вес есть величина неизменная», и «если по весовой системе говорят, что спирт 55-процентный, то это сразу показывает, что его можно составить из 55 фунтов безводного спирта и 45 фунтов воды или что он содержит на 55 фунтов безводного спирта фунтов воды – тут не нужно никаких дополнительных сведений: все ясно из двух слов». Д.И. Менделеев «был далеко не первым, использовал весовые проценты в спиртометрии, до него это делал еще в 1795 г. замечательный немецкий химик И.-Б. Рихтер, да и Гильпин изучал весовые отношения спиртоводных растворов. Разумеется, Менделеев хорошо знал их работы» [2, С. 181] «по крайней мере уже в 1862 г.» [1, С. 198]. «В первой главе своей диссертации он [Менделеев] анализирует исследования, аналогичные проводившиеся с конца XVIII в. (упоминается 16 имен); все ученые смешивали спирт и воду в весовых частях, кроме одного (Гувенена), чьи исследования, по словам Менделеева, «были произведены по способам, не допускающим точности (а именно, смешения производились по объему, а не по весу)» [1, C. 198]

В «Кулинарном своем словаре» В.В. Похлебкин утверждает, что Менделеев «ввел смешивание воды и спирта не по объемам, а по весу, доказав, что при таком только смешении сивушные масла. остающиеся ректификации, после оказываются 60 взвешенном состоянии и могут быть убраны фильтром...» [2, C. 178]

И.С. Дмитриев иронией отмечает, что «сивушным маслам абсолютно все равно, как приготовлен данный спиртоводный раствор смешением этанола и воды по весу или же по объему, они не так привередливы, как полагает В.В. Похлебкин» [2, С. 181]. Автор статьи использует в качестве аргумента слова самого В.В. Похлебкина: «Русскими винокурами эмпирически было доказано одно из коренных правил, обеспечивающих особые качества русской водки, а именно, что нельзя непосредственно вести фильтрацию через уголь спирта-сырца или иного вида чистого спирта, необходимо обязательно развести его водой по крайней мере до $45-55^{0}$, а еще лучше до 40^{0} , ибо уголь не может отнять примеси сивушных масел у высокоградусного спирта» [4, С. 481; 7, С. 228]

В.В. Похлёбкин писал: «...если мы возьмём литр водки и смешаем его с литром 96°-98° спирта, то получится не два литра жидкости, а гораздо меньше, причём это уменьшение объёма будет тем сильнее, чем крепче спирт. Что же касается уменьшения веса смеси, то оно будет выражено ещё резче, чем уменьшение объема» [7, С. 215-216]

Уменьшение объема смеси безводного спирта и воды объясняется заполнением пустот между молекулами этанола молекулами воды. Однако, уменьшение веса смеси (массы) невозможно, т.к. при смешении указанных веществ не происходит химического взаимодействия сопровождающегося образованием газа или осадка, а значит, спиртоводного раствора равна сумме масс безводного спирта и воды

«Д.И. Менделеев, принявший деятельное участие в создании современной научной технологии производства водки, решительно отвергал все эти искусственные наименования и настаивал на введении единого официального названия – водка как наиболее точное отражающее характер напитка и одновременно наиболее являющееся русским национальным названием» [7, С. 215]

«Фактически «изобретателем» русской (московской) водки был, во-первых, русский народ, а во-вторых, если говорить о 40-градусном стандарте (причем выгодных для госказны градусах), -российское правительство...» [2, С. 182]

Похлебкин В.В. не без пафоса пишет о том, что Д.И. Менделеева пригласили написать статьи о винокуренном производстве и водке (Энциклопедия Брокгауза и Ефрона, 1892) [2, С. 182]

Написание статей «Винокурение» и «Водка» Менделеевым вовсе не означает, что Дмитрий Иванович является автором водки. Он *«выполняет эту просьбу, но скрывает свое авторство даже не под псевдонимом, а просто под значком дельта — эдаким скромным треугольничком, напоминавшим первую букву его имени»* [2, С. 182] (все публикации под редакцией Д.И. Менделеева отмечены в энциклопедии значком дельта - Δ , а статья «Винокурение» подписана *«Д.Менделеев»* [4, С. 488; 5, С. 755]

«... Технология нового производства водки, был[а] разработан[а] комиссией во главе с великим русским химиком Д.И. Менделеевым» [7, С. 255]

Были рассмотрены проекты введения представленные министерство монополии, в чиновниками, разными лицами врачами, винозаводчиками и т.п. (проекта за подписью Менделеева в этом весьма объемном архивном деле «В 1893 г. Государственный не обнаружено)...». совет принимает решение о введении, в виде опыта казенной продажи питей с 1895 г.». Для проведения эксперимента был создан Особый отдел по казенной продаже питей при Департаменте неокладных сборов («Менделеев в списках Особого числи[лся]»). Д.И. Менделеев не председателем подкомиссии, «рассматривавшей бандерольного технические условия обложения спиртных напитков». «Предметом трудов... были виноградные (чистые, крепленые, игристые и т.д.), плодовые вина (типа сидра) и мед» [1, C. 199]

Анализ статей, докторской диссертации Д.И. Менделеева «О соединении спирта с водой» и других работ по химии растворов и статей Бондаренко Л.Б. и Дмитриева И.С. позволяет сформулировать доказательства того, что Д.И. Менделеев не является автором русской водки:

- 1. «Водка русское национальное название хлебного вина (спирта), полученного на основе зернового сырья (ржи, пшеницы), передвоенного, а затем разведенного мягкой родниковой водой до 40^{0} » (В.В. Похлебкин. Кулинарный словарь, 1996). Таким образом, не всякий крепкий раствор спирта в воде есть водка. Водочные «градусы» это объемные проценты (при 20^{0} С водочным 40^{0} отвечают 33,3% по весу).
- 2. В своей диссертации Д.И. Менделеев исследовал: а) удельный вес растворов спирт/вода от 50 до 100% (по весу); б) контракцию (эффект сжатия раствора) от 40 до 55%, обнаружив максимум контракции при 46% (по весу). Д.И. Менделеев не уделил особого внимания раствору спирт/вода с концентрацией 33% (по весу). Для этой концентрации он приводит данные других исследователей. В 1887 г. Д.И. Менделеев опубликовал статью «Соединения этилового спирта с водой», где привел графики и таблицы, показывающие, что в интервале концентраций от 17,6

до 46% по весу никаких особенностей («пиков») в изменении свойств не наблюдается*.

3. Никогда, ни при каких обстоятельствах Менделеев не предлагал «узаконить» сорокаградусную водку. Кроме того, сам Менделеев водки не употреблял (иногда пил сухое вино).

Л.Б. Бондаренко в своей статье «Из истории русской спиртометрии» пишет, что «сам Менделеев водку не пил, предпочитая ей хорошее виноградное вино, и с экономической точки зрения особых надежд на нее как на источник казенного дохода (в отличие от производства этилового спирта) не возлагал» [2, С.199-200].



Рис. 2. Надпись на этикетке водки «Менделеев», производства «ЛИВИЗ», 2001

Что же было на самом деле? В 1865 году Д.И.Менделеев защитил диссертацию «Рассуждение о соединении спирта с водою» (см. также ПРИЛОЖЕНИЕ 2). Эта монография была его первой серьезной работой по растворам и, как оказалось впоследствии, она явилась основой для создания гидратной теории растворов. Но в ней не было ни слова о водке. Тем более, отыскать в этом труде обоснование рецепта «идеальной» русской водки при всем старании не удастся. В нем есть указание на специфические свойства смеси из одной части спирта и трех частей воды, однако

$$C^2H^6O + 12H^2O = 17.56\%$$
 cnupma;
 $C^2H^6O + 3H^2O = 46.00\%$ cnupma;
 $3C^2H^6O + H^2O = 88.46\%$ cnupma».

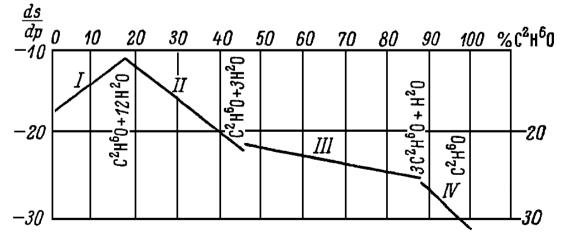


Рис. Зависимость ds/dp от состава в водных растворах этанола [6, С.1093]

^{*} Д.И. Менделеев [6, С.1092]: «... существуют три определенных химических соединения:

данный молекулярный состав никоим образом не соответствует 40 объемным процентам. Подтвердим последнее расчетами.

Задача: Рассчитать объемную долю спирта в растворе, состоящем из 1 весовой части спирта и 3 частей воды.

Пусть раствор получен смешиванием $100 \, \Gamma$ безводного спирта и $300 \, \Gamma$ дистиллированной воды (при 20^{0} C)**.

Дано:
$$m(C_2H_5OH)=100\ \Gamma$$
 $m(H_2O)=300\ \Gamma$ $p(C_2H_5OH)=0,7893\ \Gamma/MЛ$ $p(H_2O)=1\ \Gamma/MЛ$ $p(H_2O)=1\ \Gamma/MЛ$ $p(C_2H_5OH)=0$ $p(C_2H_5OH)=0$

Для перехода от весовых процентов к объемным можно воспользоваться материалами главы I «О сжатии, происходящем при образовании растворов» [7, C. 41]: «От объемных процентов легко перейти к весовым. Если d означает уд. вес при нормальной температуре безводного спирта, S — уд. вес спирта, содержащего a объемных процентов спирта, называя чрез p весовой процент, получим...»:

$$p = (d/S) \cdot a$$

Составим решение задачи, используя эти данные.

Дано:
$$p(C_2H_5OH) = 25\%$$
 $S^{20}(\text{p-pa } C_2H_5OH) = 0,9617 \text{ г/см}^3$ Выразим из формулы $p = (d/S) \cdot a$ объемный процент спирта (a) : $a = (p \cdot S)/d = (25\% \cdot 0,9617 \text{ г/см}^3)/0,7893 \text{ г/см}^3 = 30,46 \%$

Ombem: $a(C_2H_5OH) = 30,46 \%$.

Основные аргументы «за» и «против» версии авторства русской водки Дмитрия Ивановича приведены в таблице 1.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Бондаренко Л.Б. Из истории русской спиртометрии//Вопросы истории естествознания и техники. 1999. №2. С. 184–204.
- 2. Дмитриев И.С. Национальная легенда: был ли Д.И. Менделеев создателем русской «монопольной» водки?//Вопросы истории естествознания и техники. 1999. №2. С. 177–183.

 ** Задача решена без учета сжатия при растворении этанола в воде, а плотность воды принята за 1 г/см 3 .

- 3. *Кузнецова А.*, *Шелест Н*. Д.И. Менделеев и водка//Тез. докл. III Региональных Менделеевских чтений (Удомля, 19-21 апреля 2007 г.) Тверь: ТвГУ, 2007. С.54.
- 4. *Менделеев Д.И.* Винокурение//Энциклопедический словарь: В 41 т. (82 кн.)/ Изд. Брокгауз Ф.А. и Ефрон И.А. СПб., 1890-1904. Т. 6. СПб., 1892. С. 466-488.
- 5. *Менделеев Д.И., Канонников И.И.* Водка//Энциклопедический словарь: В 41 т. (82 кн.)/ Изд. Брокгауз Ф.А. и Ефрон И.А. СПб., 1890-1904. Т. $6^{\frac{A}{2}}$. СПб., 1892. С. 752-755.
- 6. *Менделеев Д.И*. Растворы. Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1959. 1164 с.
- 7. *Похлебкин В.В.* История водки. М., 1991. С.13, 41-42, 215-217, 228, 255.