



Aug. Kekulé

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Научно-биографическая серия



Г. В. БЫКОВ

АВГУСТ КЕКУЛЕ

*Очерк жизни
и деятельности*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР

А. Д. ПЕТРОВ

Предисловие

Август Кекуле — одна из крупнейших фигур в истории химии XIX в. Наибольшее влияние он оказал на развитие теоретической химии. Достаточно сказать, что первоначальная разработка такой всеобъемлющей теории, как теория валентности, во многом связана с именем Кекуле и что ему принадлежат основные идеи теории строения ароматических соединений — теории, которая в огромной мере способствовала возникновению химии красителей, химии взрывчатых веществ, химии медикаментов, а в более позднее время — химии природных соединений. Влияние Кекуле на своих современников трудно переоценить. Кекуле был талантливым преподавателем и стремился к тому, чтобы донести до слушателей и читателей своего капитального учебника органической химии все самые новые идеи в области теоретической химии. Из его школы вышло немало известных химиков, и не только немецких.

Неудивительно поэтому, что зарубежная литература о Кекуле очень обширна. Однако нетрудно заметить, что оценка деятельности Кекуле довольно противоречива. И это происходит не только в силу различной национальности авторов работ о немецком химике, но и потому, что сам Кекуле был фигурой противоречивой и не раз давал повод для отрицательной оценки некоторых сторон своей деятельности, особенно вследствие своего не всегда объективного отношения к заслугам других исследователей.

Так же как без предварительной разработки и издания научного наследия и архива А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева невозможно было бы создание их научных биографий, так без двухтомника «Август Кекуле», подготовленного Р. Аншюцем (см. стр. 233) и изданного в 1929 г. в Берлине, невозможно было бы написать и нашу книгу.

Основной недостаток работы Аншюца — это, за редким исключением, некритический подход к публикуемым материалам и явно проглядывающее стремление приукрасить историю путем умолчания о фактах, которые могли бы бросить тень на Кекуле. К таким фактам относится, например, полемика вокруг вопросов теории химического строения в 1860-х годах, когда с критикой Кекуле выступили Бутлеров и Марковников. Аншюц, к сожалению, не прослеживает также эволюцию теоретических представлений Кекуле по его учебнику органической химии.

Уже после выхода в свет двухтомника «Август Кекуле» появились многочисленные работы историков химии, которые заставляют полностью или частично пересмотреть историю важнейших направлений теоретической химии во второй половине прошлого века, а следовательно, и роль Кекуле в ее развитии и успехах. Особенно много сделали здесь советские историки химии, и поэтому читатель не должен быть удивлен, что большинство из упоминаемых здесь историко-химических исследований принадлежит советским авторам.

Ценные материалы для биографии Кекуле содержатся также в письмах некоторых русских химиков к А. М. Бутлерову, особенно в письмах А. Н. Попова, одно время работавшего в лаборатории Кекуле. Интересные сведения приведены также в работах Ж. Жилли (J. Gillis) о гентском периоде жизни и деятельности Кекуле.

Таким образом, даже с чисто фактической стороны, не говоря уже о систематизации материала и его анализе, настоящая работа о Кекуле не представляет собою повторения труда Аншюца, который, разумеется, содержит гораздо больше подробностей. Из его книги мы часто цитируем воспоминания и письма, как правило, не давая в таком случае ссылок на источник, и используем большую часть иллюстраций.

Автор признателен А. Ф. Платэ и Ю. И. Соловьеву за обсуждение его работы в рукописи, а также членам сектора истории химических наук Института истории естествознания и техники Академии наук СССР за полезную дискуссию по предварительным сообщениям автора: «Новые материалы к биографии А. Кекуле» и «А. Кекуле и атомно-молекулярная теория».

Москва
Август 1963 г.

А в т о р

Детство и студенческие годы

Август Кекуле прожил немногим менее 70 лет (1828—1896). За это время на его родине происходили большие перемены, под влиянием которых находились и судьбы отдельных немецких ученых.

До того как по немецким землям прошли наполеоновские войска, то, что подразумевалось под словом Германия, представляло собой около 300 относительно независимых государств. В результате наполеоновских войн их стало менее 40. Каждое из этих государств имело своего короля или герцога, свой флаг и свою таможеню, свое войско и, что, может быть, особенно важно, нередко также свой университет или даже несколько университетов.

После наполеоновских войн Германия была еще преимущественно аграрной страной, но вскоре ее промышленность начала бурно развиваться. Этому способствовало создание в 1833 г. Германского таможенного союза. Первым шагом к нему было соглашение 1828 г. между Пруссией с примыкавшими к ней мелкими государствами и ландграфством Гессен-Дармштадт, подданным которого был Кекуле в начале своей жизни. В это время возникают многочисленные акционерные общества, банки, железнодорожные компании. Индустриализация Германии была той основой, на которую опиралось ее политическое объединение под эгидой Пруссии, когда после победы над Наполеоном III в 1871 г. возникла Германская империя.

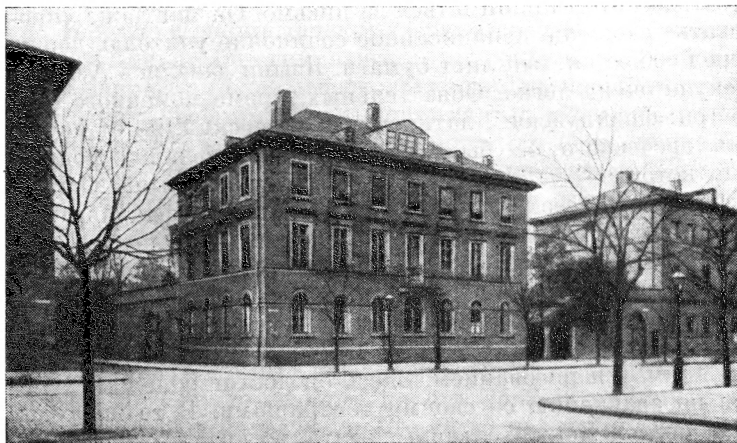
Уже первые кризисы в германской промышленности, предшествовавшие франко-прусской войне, заставили владельцев компаний и отдельных предприятий выискивать новые технические усовершенствования и изобретения для сокращения издержек производства. Этим процессом была захвачена недавно зародившаяся, но успевшая уже занять первое место в мире химическая промышленность Германии. В ее развитии, особенно в развитии отраслей,

связанных с производством красителей, первенствующую роль играли экспериментальные открытия в области ароматических соединений. А эти открытия в огромной мере были облегчены передовой для того времени теорией строения ароматических соединений, созданию которой положил начало в 1865 г. Август Кекуле.

Наука в Германии, однако, не смогла бы сыграть своей выдающейся исторической роли, если бы не сеть университетов, которые были разбросаны по отдельным германским государствам и сохраняли в большей или меньшей степени свою автономию. Децентрализация университетской науки была настолько же благоприятна для Германии, насколько была неблагоприятна ее централизация во Франции, где даже во второй половине XIX в. циркулярами Министерства просвещения воспрещалось преподавать с университетских кафедр передовые теоретические взгляды, которые уже сделались общим достоянием в других странах, но не разделялись влиятельными корифеями науки в Париже.

Сын Августа Кекуле еще при жизни отца занялся исследованием происхождения своего рода. Оказалось, что сведения о нем восходят к последней трети XIV в., что существовал древнебогемский дворянский род Кекуле фон Страдониц, что во время Тридцатилетней войны (1618—1648), которая как раз началась с восстания в Чехии (Богемии), часть этой фамилии была рассеяна по Германии и кто-то из Кекуле, по-видимому, обосновался в Дармштадте — столице ландграфства Гессен-Дармштадт. Во всяком случае дед Августа Кекуле занимал там видный чиновничий пост, а отец был членом высшего военного совета. К тому времени представители этой семьи уже потеряли вторую часть своей фамилии, более того, когда Гессенское ландграфство вошло в созданный по желанию Наполеона Рейнский союз, отец Кекуле стал писать свою фамилию на французский манер — Kekulé вместо Kekule.

Отец Августа Людвиг Карл Эмиль Кекуле после смерти первой жены вступил во второй брак со своей экономкой Маргаритой Зайб — дочерью таможенного чиновника в Дармштадте. Август или более полно Фридрих Август Кекуле, второй сын от этого брака, родился 7 сентября 1829 г. в Дармштадте — родине другого знаменитого немецкого химика Юстуса Либиха.



Дом в Дармштадте, где родился А. Кекуле

В детстве Август Кекуле не отличался хорошим здоровьем и часто подвергался простудам, однако это не мешало ему любить далекие летние прогулки со своими сверстниками или родственниками. Он увлекался собиранием бабочек и не по возрасту серьезно занимался изучением местной флоры. Август был остроумным, веселым и жизнерадостным ребенком, но уже тогда у него проявлялась склонность к поучительным беседам со своими товарищами.

Сначала Август Кекуле вместе со своим братом Эмилем учился в частной школе. Она находилась в руках одаренного педагога, оригинально поставившего обучение. Вывод доказательства геометрических теорем, например, предоставлялось делать самим ученикам, что, конечно, было легко далеко не всем. В перерывах между уроками ученики пользовались полной свободой на просторном школьном дворе.

Двенадцати лет Август одновременно с братом перешел в гимназию сразу в шестой класс. Учение давалось ему почти без труда. Он легко схватывал все, что рассказывали преподаватели, и к тому же обладал на редкость хорошей памятью. Уже в школьные годы у Августа выработалась привычка сначала хорошо продумать сочинение

и только потом приниматься за письмо. Он мог даже «прочитать» свое еще ненаписанное сочинение учителю, держа перед собою чистый лист бумаги. Языки давались Августу Кекуле очень легко. Обязательных, кроме немецкого, было три: французский, латинский и греческий, но от изучения греческого он был освобожден по желанию родителей, которые ссылались на слабое здоровье сына. Однако в старших классах Август Кекуле занимался факультативно английским и итальянским языками. Его успехи в этих языках были настолько велики, что при окончании гимназии он прочитал на выпускном акте речь на итальянском языке на тему «Подземный мир Вергилия и Дантов ад».

Так же факультативно и с большим увлечением Кекуле занимался рисованием. Здесь он достиг больших успехов по сравнению со своими товарищами. В те же годы, да и позже, Кекуле любил делать во время своих путешествий зарисовки пейзажей. Хотя будущий химик, как сказано в свидетельстве об успехах в гимназии, «проявил живой интерес к химии, похвальное прилежание и ловкость в экспериментировании», особого предпочтения химии у него не наблюдалось.

Окончил гимназию Кекуле в сентябре 1847 г. четвертым по успехам из 32 выпускников. К этому времени из болезненного мальчика он превратился в сильного, статного, выше среднего роста (175 см) юношу — ловкого гимнаста, выносливого ходока и неутомимого танцора, с привлекательным лицом, обрамленным черными вьющимися волосами, с серо-голубыми глазами и проникновенным взглядом. Он обладал блестящим даром вести беседу, одновременно и занимательную, и поучительную, искусно показывал фокусы и играл на любительской сцене. Только в одном природа отказала Августу Кекуле — у него не было музыкальных способностей.

Незадолго до окончания Августом гимназии умер его отец, и семья осталась в стесненных материальных условиях. Оба сына должны были, по мнению родных, приобрести специальность, которая позволила бы обеспечить им надежное будущее. Эмиль Кекуле стал изучать в Гиссенском университете юриспруденцию, и через год, с зимнего семестра 1847/48 учебного года*, к нему присоединился Август.

* Учебный год в германских университетах делился на два семестра: зимний и летний, а каникулы приходились на осень.

Увлечение архитектурой, а также короткое знакомство отца Кекуле с дармштадскими архитекторами позволили Августу Кекуле еще гимназистом приобщиться к этой работе, вычерчивая планы нескольких домов, построенных в Дармштадте. Поэтому отец, принимая во внимание успехи сына в рисовании, заранее выбрал для него специальность архитектора. В Гиссенском университете Кекуле начал изучать описательную геометрию и другие предметы по этой специальности, но, прослушав в летнем семестре курс лекций Либиха *, он увлекся химией и изменил свое намерение.

Ясно, тщательно, прекрасным почерком Кекуле изложил содержание лекций Либиха в тетради примерно на 350 страницах; это был курс «Экспериментальной химии» Либиха. Но Кекуле увлекла не эта область химии, которой он и не занимался, а то, что тогда называли «философией химии», т. е. теоретическая химия, ее связи с физикой и другими родственными дисциплинами.

Когда Кекуле вернулся во время осенних каникул 1848 г. в Дармштадт, он встретил со стороны родных возражения против перемены профессии. Родные понимали, что в маленьком Дармштадте, населенном главным образом чиновниками и военными, Август в качестве архитектора всегда найдет себе службу, тогда как профессия химика представлялась в то время весьма сомнительной. Семейный совет вынудил Кекуле остаться на зиму 1848/49 г. в Дармштадте, как пишет Аншюц, «для того чтобы он мог спокойно еще раз обдумать окончательный выбор профессии».

Революционные события 1848 г. не затронули Дармштадт, но артиллерийскую канонаду, сопровождавшую кровавое подавление гессенскими войсками восстания во Франкфурте-на-Майне, Кекуле мог слышать. Однако сами события прошли мимо него. К тому же зимой Кекуле поступил в Высшее ремесленное училище в Дармштадте, где снова увлекся химией, уже работая в лаборатории, но в то же время занимался и ботаникой.

Преподавателем химии и, следовательно, первым учителем Кекуле по химии был Фридрих Мальденхауер, изобретатель фосфорных спичек. Кекуле занимался

* Ю. С. Мусабеков. Юстус Либих. 1803—1878. М., Изд-во АН СССР, 1962.

в лаборатории, как и всякий начинающий химик, аналитической химией. Один из его товарищей по училищу вспоминает, что в случае затруднений предпочитал обращаться не к ассистентам Мальденхауера, а к Кекуле, объяснения и советы которого были яснее и определеннее.

Семья Кекуле поняла, что решение Августа посвятить себя химии не изменилось, и ему предоставили возможность с летнего семестра 1849 г. вернуться в Гиссенский университет. Начиная с конца этого года, Кекуле усиленно практиковался по аналитической химии в лаборатории под руководством молодого ассистента Либиха Теодора Фляйтмана. Последний был так увлечен способностью и успехами своего ученика, что Либих даже упрекал его за слишком большое предпочтение Кекуле перед другими практикантами. Когда весной 1851 г. Фляйтман перешел на другую должность, Либих попросил его рекомендовать себе преемника. Фляйтман назвал Кекуле. После некоторого раздумья Либих ответил:

— Кекуле? Слишком молод, совсем как и вы. Слишком молод...

Кекуле шел тогда 22-й год, а Фляйтман был всего на год с небольшим старше. На способности Кекуле Либих тогда внимания не обратил.

Кроме практических занятий аналитической химией, Кекуле слушал лекции Либиха, Коппа (по кристаллографии), Вилля (по органической химии) * и др. Он любил читать оригинальную литературу, чтобы увидеть, «кто, как и когда» работал над интересовавшими его вопросами. Уже тогда, по-видимому, у него сложилось скептическое отношение к очень сильной в то время теории радикалов. Близкий друг Кекуле по Гиссенскому университету ** вспоминает, что такому скептицизму способствовал Вилль, а не Либих, один из творцов этой теории, который на лекциях даже о неясных вопросах химии имел обыкновение говорить:

— Господа, это нам вполне известно.

В конце 40-х годов Либих мало соприкасался с начинающими студентами, оставляя их на попечение ассис-

* Генрих Вилль — в то время ассистент, а впоследствии преемник Либиха по Гиссенскому университету.

** Кекуле сторонился обычных студенческих увеселений, предпочитая отдавать все свободное время лаборатории, и поэтому сблизился с очень немногими из товарищей по университету.



Юстус Либих

тентов. На Кекуле он обратил внимание не потому, что тот был одним из способнейших студентов, занимавшихся химией, а потому, что вместе с Кекуле участвовал в шумевшем судебном процессе, который, как это ни удивительно, связывают с развитием химии ароматических соединений: по мнению некоторых биографов Кекуле, одно из «вещественных доказательств», фигурировавших на процессе, запало в его память и послужило полезной аналогией при открытии формулы бензола, которая стала основой теории строения ароматических соединений.

Обстоятельства дела таковы. В июне 1847 г. Кекуле, тогда еще гимназист, заметил из окна своей комнаты пламя пожара, возникшего в доме напротив, где жила

графиня Герлиц. Август хотел тотчас выяснить, что там случилось, но отец запретил ему. После того как пожар был потушен, графиню нашли в одной из комнат мертвой с сильно обгоревшей верхней частью тела. Приглашенные эксперты высказали мысль, что здесь имело место самоожжение. Но когда пошли слухи об участии мужа графини в ее ужасной смерти, тот потребовал нового расследования. Однако еще до его начала был задержан отец бывшего камердинера графини, медник по профессии, пытавшийся продать в другом городе переплавленное золото. Он не мог удовлетворительно объяснить происхождение этого золота, а также других найденных у него драгоценностей, среди которых было кольцо, изображавшее двух переплетенных змей. Одна змея была золотой, другая — из белого металла. По словам медника, кольцо находилось у него с 1805 г., а граф Герлиц утверждал, что оно принадлежало его жене с 1823 г. Весной 1850 г. состоялся суд над камердинером по обвинению в убийстве графини Герлиц. Было установлено, что он задушил свою хозяйку с целью ограбления, а затем пытался сжечь труп.

Либих был приглашен в качестве эксперта. Он доказал, во-первых, что, с научной точки зрения, самоожжение человеческого тела невозможно, и даже опубликовал на эту тему брошюру, вошедшую затем в его «Химические письма»*; во-вторых, что белый металл в кольце — платина, а не серебро. Платина для изготовления ювелирных изделий стала употребляться только после 1819 г., и, следовательно, кольцо не могло находиться у медника с 1805 г.

Кекуле выступал на суде как свидетель. Его показания произвели на всех, в том числе и на Либиха, впечатление своей ясностью и определенностью. Сам Либих участвовал в опросе Кекуле. Какой парадокс: знаменитый учитель не одного десятка замечательных химиков разных стран знакомится со своим учеником, в будущем, может быть, не менее знаменитым химиком, не тогда, когда тот работает в его лаборатории, а во время допроса на громком уголовном процессе! Парадокс второй: многие историки химии связывают возникновение теории строения

* Ю. Либих. Письма о химии. Пер. с 4-го немецкого издания. СПб., 1861, т. 1, стр. 308 и сл.

бензола Кекуле не с закономерным развитием теоретической органической химии, а с кольцом, которое, вероятно, снял с пальца графини Герлиц задушивший ее камердинер.

Летний семестр 1850 г. Кекуле работал в лаборатории органической химии под руководством Вилля, и здесь он выполнил свою первую научную работу об амилсерной кислоте и ее некоторых солях, опубликованную затем в «Анналах химии и фармации», издававшихся Либихом *. Исследование отличается главным образом большим объемом относительно быстро выполненной аналитической работы.

Окончить этот семестр Кекуле не удалось, так как в связи с неустойчивым политическим положением в Гессен-Дармштадте был объявлен рекрутский набор, его отозвали в Дармштадт и зачислили в пехотный полк. Однако уже в конце сентября того же года Кекуле, как и других рекрутов его призыва, «демобилизовали», и он смог вернуться к занятиям в Гиссенском университете.

В зимнем семестре 1850/51 г. Кекуле приступил, наконец, к работе в лаборатории самого Либиха. К этому времени тот уже оставил «чистую химию» и занялся работами по физиологии растений и животных. Кекуле он поручил анализ состава пшеничной клейковины, а затем опубликовал результаты этой работы **. Либих старался обратить внимание читателей на то, что клейковина — один из отходов переработки пшеничной муки на крахмал — обычно выбрасывается, тогда как она является ценным питательным продуктом.

Работа у Либиха не соответствовала складу ума и интересам Кекуле; поэтому он охотно воспользовался возможностью выехать на год за границу, с тем чтобы там продолжить свое образование. Эту возможность предоставил Августу его старший брат по отцу Карл Кекуле, который занимался хлебной торговлей, переселился в Лондон и там разбогател.

Сначала Кекуле предполагал поехать в Берлин, который в то время был для Гиссена заграничным городом,

* A. Kekulé. Über die Amyloxydschwefelsäure und einige ihrer Salze. Ann. Chem. Pharm., 1850, Bd. 75, S. 275—293.

** Ю. Либих. Указ. соч., т. 2, стр. 140.

Но затем остановил свой выбор на Париже. Либих одобрил это решение, но предостерегал Кекуле:

— Если вы поедете в Париж, вы расширите там свой горизонт, вы овладеете новым языком, вы познакомитесь с жизнью большого города, но химии вы там не научитесь.

— Либих был неправ, — вспоминал потом Кекуле.

Либих дал Кекуле сопроводительные письма к французским ученым, а затем писал ему: «Не стоит труда передавать рекомендацию, чтобы один раз отобедать у этих людей, что можно сделать за два франка и с большим удобством. Вы должны поэтому высказать названным господам совершенно определенные пожелания, как-то: просить г. Реньо, чтобы он позволил вам посещать его лабораторию для ознакомления с его прекрасными методами газового анализа...»

Здесь уместно поставить вопрос, можно ли утверждать, что Кекуле был «учеником Либиха»? В биографической литературе к школе какого-либо крупного ученого часто приписывают и тех, кто, строго говоря, не находился под его влиянием и не стал продолжателем его научной деятельности.

Думается, что в данном случае неправильно считать Кекуле учеником Либиха, для которого в эти годы работа с молодежью, доставлявшая раньше «столько радости, превратилась в мучу»**.

Влияние Вилля как органика было, вероятно, не меньшим, чем Либиха, а в дальнейшем научное мировоззрение Кекуле в немалой степени складывалось под впечатлением личных бесед с Жераром и Уильямсоном.

В начале мая 1851 г. Кекуле был уже в Париже. Средства его были очень скромные, приходилось ограничивать себя даже в посещении театров. Но он смог наблюдать более сильное зрелище — уличную борьбу во время государственного переворота в декабре 1851 г., приведшего к власти Наполеона III.

В Париже Кекуле слушал лекции выдающихся французских ученых, из которых в первую очередь следует назвать Дюма и Вюрца. Но особое значение имело для него знакомство с крупнейшим реформатором химии того времени Шарлем Жераром, находившимся в оппозиции к

* Ю. С. Мусабеков. Указ. соч., стр. 152.

** Там же, стр. 37.



Шарль Жерар

Дюма и другим представителям официальной науки во Франции.

Еще до отъезда в Париж Кекуле познакомился с изданной в 1848 г. книгой Жерара, где провозглашались новые идеи теоретической химии*. Эту книгу Кекуле случайно увидел на витрине одного из книжных магазинов. Так же случайно уже в Париже Кекуле натолкнулся на афишу с сообщением о лекциях Жерара по «Химической философии». Посещая лекции, Кекуле познакомился с Жераром, который радушно принял молодого немецкого химика. При первой же их беседе, продолжавшейся 12 часов подряд, и в последующие встречи Жерар делился

* Ш. Жерар. Введение к изучению химии по унитарной системе. Пер. с франц. СПб., 1859.

с Кекуле своими взглядами на основные и самые жгучие проблемы теоретической и органической химии. Жерар познакомил немецкого химика с рукописью своего готовящегося к печати капитального труда «Курса органической химии» и почти сразу же предложил стать своим ассистентом и разделить с ним обучение практикантов. Но когда Кекуле спросил о числе практикантов и получил ответ: один, ему пришлось отказаться от лестного предложения Жерара.

Другой виднейший химик нового направления, единомышленник и друг Жерара, Огюст Лоран был уже тяжело болен, и Кекуле не удалось с ним познакомиться, о чем он потом не раз сожалел.

Смерть матери в апреле 1852 г. ускорила возвращение Августа Кекуле на родину.

Во время летнего семестра этого же года на основании работы над амилсерной кислотой он получил степень доктора философии*. Докторский диплом, выданный им Гиссенским университетом, помечен 25 июля 1852 г.

* Соответствует степени кандидата наук в СССР.

В поисках пристанища

Теперь Кекуле должен был подумать о более постоянном месте работы.

В 1852 г. Либих получил предложение занять кафедру химии Мюнхенского университета. Он согласился на это при условии, что его освободят от руководства лабораторными занятиями студентов*. Друзья Кекуле предполагали, что Либих пригласит его к себе в качестве ассистента, но и на этот раз предпочтение было отдано другому. Что же касается Кекуле, то Либих посоветовал ему устроиться в Штутгарте у профессора химии Фелинга**, который искал тогда ассистента, но Либих сообщил при этом, что его (Либиха) бывший практикант Планта также ищет частного ассистента.

К удивлению своих друзей, Кекуле, несмотря на совет Либиха, решил отправиться не к Фелингу, а к Планта.

Адольф фон Планта был на девять лет старше Кекуле. Он происходил из известного в прошлом швейцарского рода, был богат, независим и прекрасно образован. Естественно-научную подготовку он получил главным образом в Берлинском, Гейдельбергском и Гиссенском университетах, но некоторое время провел также в Утрехтском (Голландия) и Эдинбургском (Англия) университетах. Кроме того, он много путешествовал по европейским странам. В своем замке Райхенау (бывшем монастыре), расположенном в одном из самых живописных уголков Швейцарии, Планта устроил в бывшей монастырской кухне химическую лабораторию, приспособленную главным образом для аналитических целей. Из работ, выполненных в этой лаборатории, две заслуживают особого упоминания. Планта

* Ю. С. Мусабеков. Юстус Либих. 1803—1878. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 38.

** Фелинг известен разработкой многих аналитических методов.

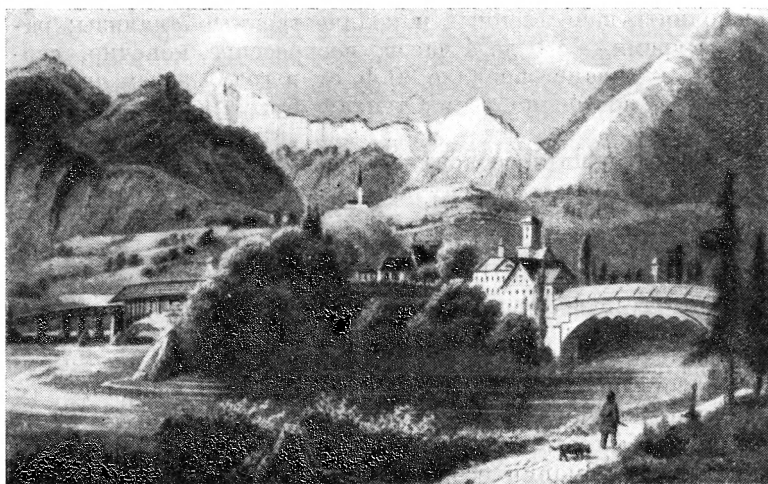
был одним из пионеров в систематическом исследовании растительных алкалоидов и еще в 1846 г. опубликовал брошюру «Отношение важнейших алкалоидов к реагентам». Своими исследованиями вод швейцарских минеральных источников Планта привлек к ним внимание врачей, после чего источники приобрели мировое значение.

Кекуле избрал местом своей работы замок Райхенау, по-видимому, из-за его спокойной обстановки. По собственным словам Кекуле, «его голова тогда представляла собою щебечущее птичье гнездо из поглощенных книг», и ему хотелось спокойно, почти в полном одиночестве обдумать прочитанное и особенно то, с чем он познакомился в еще неопубликованной книге Жерара.

В замке Райхенау сохранялась в неприкосновенном виде комната, в которой во время революции 1793 г. нашел убежище герцог Орлеанский, будущий французский король Луи Филипп (1830—1848). Обстановка комнаты соответствовала скорее знаменитости постояльца, чем его образу жизни: под именем господина Шабо герцог Орлеанский коротал время, преподавая в местной школе математику и французский язык. Но Кекуле получил, конечно, не эту комнату, а соседнюю, которая не ютапливалась и была похожа на монашескую келью. Здесь по утрам холодной зимы 1853 г. Кекуле часто находил воду, принесенную с вечера для умывания, замерзшей.

Совместно со своим шефом Планта, продолжая его работы, Кекуле принялся за изучение алкалоидов никотина и конииина. К этому времени исследования алкалоидов приобрели определенный теоретический интерес, благодаря тому, что в 1849 г. Вюрц открыл первичные амины и вслед за ним Гофман — вторичные и третичные*. Вскоре именно Гофман ввел сохранившееся до наших дней подразделение аминов на первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N , где R — одинаковые или разные углеводородные радикалы. Кекуле и Планта правильно установили, что никотин относится к ряду третичных, а конииин — вторичных аминов. Однако в дальнейшем Кекуле к изучению растительных алкалоидов не возвращался. Кроме исследования алкалоидов, Кекуле вместе с Планта занимался анализом некоторых минеральных источников

* Ю. С. Мусабеков. Шарль Адольф Вюрц. 1817—1884. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 20 и сл.



вблизи Райхенау, местных известняков и желчных камней.

В Райхенау Кекуле перечитал много литературы и многое передумал. Он предложил Жерару перевести его «Курс органической химии» на немецкий язык, чтобы перевод вышел одновременно с французским оригиналом, но оказалось, что за эту работу взялся уже другой переводчик.

Несмотря на дружеские отношения, установившиеся между Кекуле и Планта, старавшегося, чтобы его ассистент как можно меньше чувствовал свое зависимое положение, пребывание в Райхенау и занятия одними бесконечными анализами становились для Кекуле тягостными, и после полутора лет работы в Райхенау он обратился к Либиху с просьбой подыскать ему новое место. Сначала Либих предложил ему место в одной земледельческой школе, где Кекуле должен был преподавать не только химию, но и многие другие предметы. От этого места Кекуле решительно отказался. Тогда Либих посоветовал занять место ассистента в химической лаборатории профессора Джона Стенхауса при госпитале св. Варфоломея в Лондоне. Условия: Кекуле должен в течение всего рабочего дня

выполнять качественные и количественные анализы; рабочее время — с 9 до 4 часов, воскресенье, конечно, свободно; жалование вначале 60 ф. ст. в год, а затем оно может быть повышено, если Стенхаус будет доволен работой ассистента.

Кекуле некоторое время колебался и решил на переезд в Лондон после случайной встречи в Швейцарии с Бунзеном, который также порекомендовал ему принять это место. При этом Бунзен сказал о Лондоне примерно то же, что Либих о Париже: вы овладеете новым языком (теперь — английским), но химии там не научитесь.

Приглашение немецких химиков в Англию в те годы не было редким. В 1845 г. в Лондонский колледж химии был приглашен Август Вильгельм Гофман, развивший там бурную научную и педагогическую деятельность. Этот колледж был открыт в тот период, когда успехи школы Либиха в Германии особенно оттеняли недостатки химического образования в Англии. Гофман был приглашен именно потому, что он вышел из школы Либиха. Английские химики, работавшие у Либиха, возвратясь в Англию и заняв там самостоятельное положение, охотно приглашали немецких ассистентов из лаборатории Либиха или его друга Вёлера. Так, ассистентом Уильямсона был Рейнгольд Гофман, с которым, живя в Лондоне, подружился Кекуле. Они даже поселились в одной комнате, это было дешевле, чем снимать отдельно, и, по словам Гофмана, поговорка «если ты хочешь поссориться со своим лучшим другом, то поселись с ним в одном помещении» на этот раз не оправдалась.

Другой английский химик пригласил ассистентом Гуго Мюллера, впоследствии иностранного секретаря Лондонского химического общества. У Стенхауса, кроме Кекуле, было еще два лаборанта-немца*. Если к этому добавить, что в Лондоне, как мы говорили, жил еще Карл Кекуле, то даже на первых порах Август Кекуле не был там совсем одиноким.

Скоро из молодых немецких химиков образовался кружок, в котором в вечерние часы шли жаркие споры по самым разным вопросам науки, не чаще всего они обсу-

* Один из них довольно известный впоследствии физико-химик Генрих Буфф. Интересно, что он вернулся в Германию с таким же плохим знанием английского языка, с каким уезжал, тогда как Кекуле овладел английским языком в совершенстве.

дали актуальные проблемы теоретической химии. Именно здесь во время бесед и споров с друзьями у Кекуле возникали и оттачивались его собственные идеи. Не меньшее значение имело для Кекуле близкое знакомство с Уильямсоном и Одлингом — видными английскими химиками, для которых вопросы теоретической химии в то время представляли также большой интерес. В развитии теоретической органической химии начала 1850-х годов особую важную роль сыграли работы Уильямсона, оказавшего на Кекуле в период его пребывания в Лондоне, пожалуй, наибольшее влияние. В частности, внимание Кекуле не могла не привлечь полемика (1854—1855) между Кольбе — защитником старых взглядов и нападающей стороной — и Уильямсоном, с исключительной ясностью отстаивавшего смысл и преимущества новых идей. Кекуле познакомился также с Франкландом, уже прославившимся открытием металлоорганических соединений и незадолго до этого выступившим с работой, которую иногда считают началом теории валентности. Но Франкланд примыкал тогда к Кольбе, и плодотворных бесед с ним Кекуле не имел. Не сблизился Кекуле и со своим шефом Стенхаузом. Последний занимался главным образом исследованием растительных продуктов; с его именем, в частности, связано выделение пальмитиновой кислоты из пальмового масла. Но как ученый Стенхаус, конечно, значительно уступал упомянутым здесь английским химикам.

Кекуле приехал в Лондон в декабре 1853 г. и сразу же приступил к работе в лаборатории Стенхауза. Он занимался в основном анализом различных аптекарских товаров, но одновременно с этим выполнил работу, имевшую важное теоретическое значение (см. стр. 41) и еще большее для него самого, так как она способствовала решению Кекуле избрать для себя академическую карьеру. Основная идея этой работы сводилась к проверке предположения, что сера может замещать кислород в кислородных кислотах, их ангидридах и эфирах при воздействии на эти соединения трех- и пятисернистого фосфора. Кекуле поделился своими предположениями с Уильямсоном и сообщил ему, что собирается начать исследования с уксусной кислоты. Уильямсон поддержал идею Кекуле и торопил его приступить к работе, но тот никак не мог выбрать время.

— Вы должны поставить опыт, — сказал Уильямсон, — если вы этого не сделаете, тогда я поставлю его сам.

Эти слова были для Кекуле решительным толчком. Он стал приезжать в лабораторию рано утром и работать над получением серусодержащих органических соединений. Запах сернистых соединений, конечно, нелегко было выветрить из помещения, и Стенхаус не скрыл своего неудовольствия тем, что Кекуле работал «для себя». Впрочем Стенхаус, в душе очень добрый человек, ограничился ворчанием.

Работа удалась блестяще. Впервые вводя в органическую химию такие реагенты, как трех- и пентасернистый фосфор, Кекуле получил из соответствующих кислородных соединений меркаптан, диэтилсульфид, тиоуксусную кислоту, ее ангидрид и этиловый эфир. В апреле 1854 г. через Уильямсона он представил работу Королевскому обществу*, а затем опубликовал ее в докладах этого общества и в либиховских «Анналах». Посылая статью Либиху, Кекуле писал, что мечтает о карьере доцента в Германии.

Летом того же года Кекуле прекратил работу над сернистыми соединениями, потому что, как писал он Либиху, у него не остается времени от служебных обязанностей в лаборатории Стенхауса**. Немецкий химик был явно неудовлетворен своим положением и своей работой в Лондоне. Вот почему, когда Кекуле узнал, что в Цюрихе создается Политехникум с кафедрой общей химии, на которую приглашали Жерара, но от которой тот отказался***, он развил энергичную деятельность, чтобы получить поддержку видных химиков того времени. Очень теплые рекомендации ему дали Жерар, Бунзен, Гофман, Уильямсон и еще некоторые известные химики. Жерар писал: «Замечательные работы, уже опубликованные г-ном Кекуле и относящиеся к различным важным темам, выдвигают этого молодого ученого на очень видное место среди немецких химиков. Я познакомился с большим интересом с его исследованиями над соединениями амилсерной кислоты, над новыми основаниями, полученными из никоти-

* Соответствующему академиям наук в других странах.

** Тем не менее Кекуле спрашивал совета Либиха, не стоит ли взяться за перевод изданного посмертно труда Лорана «Метод химии». Ответ Либиха неизвестен, но Кекуле книгу Лорана не перевел.

*** Жерар рассчитывал получить кафедру химии во Франции и действительно вскоре ее получил.



Александр Уильямсон

на, над другими основаниями, полученными из конина, над новыми сернистыми соединениями и т. д. Последняя работа особенно произвела большую сенсацию в химическом мире, так как показала новый путь в научных исследованиях: факты и тела, открытые Кекуле, действительно таковы, что они имеют большое значение при обсуждении некоторых фундаментальных вопросов, которыми ныне занимаются химики. Я убежден, что факультет или школа, которые пожелали бы привлечь г-на Кекуле в качестве профессора, сделали бы отличный выбор и извлекли бы из этого честь и пользу».

Конкурс оканчивался в ноябре 1854 г. В течение этого месяца Кекуле трижды обращался к Либиху с просьбой о рекомендации. Он писал, как много для него значит получить такое место, что у него есть шансы, но нет уверенности, потому что есть и другие кандидаты, что «влиятельная рекомендация» Либиха имела бы очень большое значение. Ни на одно письмо Либих не ответил. Действительно, рекомендация грессмейстера немецкой химии была более весомой, чем рекомендации всех других химиков, представленные Кекуле. На кафедру общей химии в Цюрихе был избран кандидат, предложенный Либихом, — ассистент Вёлера экстраординарный профессор Г. Штеделер, который был старше Кекуле на 10 лет.

Чем объяснить нежелание Либиха дать рекомендацию? Тем, что Кекуле был для него все еще «слишком молод»? Тем, что Штеделер был ассистентом его друга? Тем, что Кекуле проявил интерес к теоретической химии и притом примкнул к новейшему направлению в ней, тогда как Либих с большим разочарованием отвернулся от нее? Биографы Кекуле не могут дать ответ на эти вопросы.

После неудачи в Цюрихе Кекуле все же не захотел оставаться в Лондоне, где работа у Стенхауса грозила постепенно превратить его в техника. Осенью 1855 г. после полугодового отсутствия Кекуле вернулся на родину. Стенхаус дал ему теплое рекомендательное письмо, где говорилось о прекрасном знакомстве Кекуле как с теорией, так и с практикой почти всех разделов химии и особенно со взглядами новейшей французской школы.

Гейдельбергский университет

В Германии Кекуле хотел получить право на должность приват-доцента. Желая сообщить Либиху о своем намерении и получить от него совет, Кекуле искал встречи с ним сначала в Париже (куда Либих приезжал на Международную выставку), а затем в Дармштадте. Но обе попытки были неудачны. Тогда Кекуле написал Либиху о своих колебаниях по поводу того, где ему следует устроиться: в Гейдельберге или в Берлине. Либих тотчас же ответил, и хотя ответ был довольно уклончивый, из него можно было все же заключить, что Кекуле целесообразнее отправиться в Берлин.

Кекуле посетил Берлин, познакомился с местными химиками, но пришел к выводу, что нигде его не ждет лучшее будущее, чем в Гейдельберге. Он рассуждал так: имя Бунзена и его прекрасно оборудованная лаборатория привлекают в Гейдельберг много немецких и иностранных химиков. Однако сам Бунзен, занимаясь с большим успехом различными проблемами аналитической, неорганической и физической химии, уже давно оставил органическую химию. Следовательно, лекции по органической химии должны привлечь большое число слушателей.

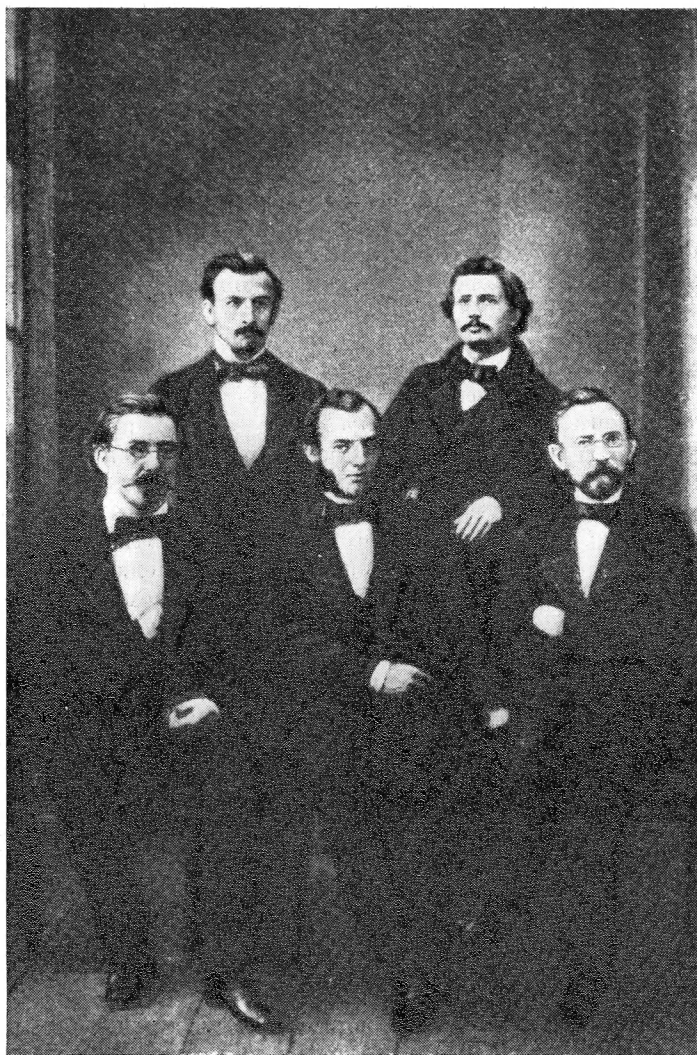
Кекуле обратился к Бунзену с просьбой разрешить воспользоваться учебными пособиями Химического института при Гейдельбергском университете. По-видимому, отрицательный ответ Бунзена был для Кекуле неожиданным, так как ранее именно Бунзен дважды оказывал ему поддержку. Бунзен объяснил Кекуле, что он не считает возможным предоставлять институт для учебных целей лицам, которые не находятся там на службе, и что он не может сделать исключения для Кекуле, потому что тогда и другие могли бы воспользоваться этим прецедентом. Впрочем, замечает Бунзен, Кекуле преувеличивает трудности с приобрете-

нием учебных пособий в Гейдельберге, ведь он, Бунзен, тоже начинал свою карьеру приват-доцентом в Гёттингене и сам, без помощи ассистентов, приготовил полный набор реактивов. Бунзен пишет о своей готовности помочь, очевидно, имея в виду позволить Кекуле работать в своей лаборатории, но практически воспользоваться этим разрешением было нельзя — лаборатория Бунзена и так была переполнена.

В январе 1856 г. Кекуле подал в министерство Великого герцогства Баден просьбу о разрешении обосноваться в Гейдельберге в качестве доцента химии. Получив разрешение, он сразу же обращается в Гейдельбергский университет как соискатель на право преподавания химии (главный предмет), физики и геогнозии (побочные предметы). В отзыве Бунзена на печатные работы, представленные соискателем, указывается на основательное знание Кекуле органической химии. В 1856 г. Кекуле прочитал пробную лекцию, а затем состоялся диспут на тему о взглядах Жерара. С летнего семестра того же года Кекуле начал свою педагогическую деятельность, которая продолжалась в течение 40 лет до самой его смерти.

В небольшом доме на главной улице Гейдельберга Кекуле снял у торговца мукой две комнаты на первом этаже под свою квартиру и одну комнату на втором этаже под «лекционный зал», рядом с которым он оборудовал маленькую скромную лабораторию. Почти одновременно с Кекуле в том же доме поместился Эмиль Эрленмейер, такой же молодой приват-доцент, главным предметом которого была, как и у Кекуле, органическая химия.

Частная лаборатория Эрленмейера тоже примыкала к лекционному залу, и оба приват-доцента разделили расходы по этому помещению. Столы и стулья для зала одолжил университет, деньги на оплату помещения и оборудования дал все тот же Карл Кекуле. Некоторые реактивы презентовал, по-видимому, Уильямсон. В лаборатории поместилось только два рабочих стола, в ней не было никакой специальной тяги. Вытяжным шкафом служил камин в кухне, который нередко отказывался от непривычной для него «обязанности»; поэтому работа с некоторыми веществами была небезопасна. Так, однажды Кекуле нашел одного из своих практикантов Адольфа Байера, впоследствии химика с мировым именем, почти без сознания и с сильно опухшим лицом. Байер только что впервые



В центре А. Кекуле, справа от него Эрленмейер

получил метилдихлорарсин и, не зная отравляющих свойств этого вещества, надышался его парами.

Первым практикантом в лаборатории Кекуле был его лондонский друг Рейнгольд Гофман, который закончил здесь свою работу над монохлоруксусной кислотой. Вскоре к нему присоединился Байер, и таким образом все рабочие места оказались занятыми.

Прекрасное знание химии, а также смежных с ней наук, особенно минералогии и ботаники, замечательная память, умение быстро и доходчиво формулировать мысли — все эти качества, необходимые для лектора, были присущи Кекуле в полной мере. А так как в своих лекциях он опирался на новейшие идеи французской и английской школ, часто упоминая о Жераре и Уильямсоне, перед его слушателями, по словам Байера, «открывался новый мир». Здесь, в Гейдельберге, Кекуле приступил к созданию своей собственной школы, став как бы духовным преемником Жерара, который в 40-летнем возрасте после непродолжительной болезни умер в августе 1856 г.

В своих лекциях Кекуле постепенно стал выходить за пределы органической химии. Он начал читать курс теоретической органической химии (1 час в неделю), неорганической химии и даже зоохимии; в последнем случае он шел навстречу медикам, обучавшимся в Гейдельберге.

Все это способствовало увеличению интереса к лекциям Кекуле, и его расчеты оказались правильными. Многочисленные практиканты и слушатели Бунзена, немцы и иностранцы, хлынули на лекции молодого приват-доцента, потому что здесь они могли восполнить пробелы в знании современной органической химии. Сначала у Кекуле было семь слушателей, потом их стало десять, а немного позже лекционный зал бывал полон. Кекуле и его слушатели были почти одного возраста, и благодаря этому между ними быстро устанавливались дружественные и непринужденные отношения. Многих иностранцев привлекало и то, что Кекуле мог говорить с ними на их родном языке — французском, английском, итальянском.

Приток слушателей приносил Кекуле не только моральное, но и материальное удовлетворение, однако средства его оставались очень скромными. Часто после тяжелого рабочего дня он сам брал в руки метлу и наводил чистоту в помещении. Обосновавшись в Гейдельберге, Кекуле мечтал приобрести соломенную панаму; первый желающий



Адольф Байер

записаться на его лекции был страшно удивлен, когда Кекуле вслед за приветствием воскликнул: «Вы — моя панацея!»

В своей маленькой лаборатории Кекуле выполнил несколько экспериментальных работ, причем большинство из них преследовало определенную теоретическую цель. Об этом будет речь в следующей главе, а здесь упомянем только о полученных им результатах.

Наиболее важное из этих исследований было посвящено гремучей ртути $\text{Hg}(\text{ONC})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ *, которая в настоящее время применяется как детонатор. Либих и Гей-Люссак еще в 1824 г. показали, что серебряные соли гремучей и

* Здесь и далее даны современные формулы химических соединений.

циановой кислот ($\text{AgO}\ddot{\text{N}}\text{C}$ и AgOCN) имеют одинаковый состав. Это открытие, как известно из истории химии, помогло понять явление изомерии. Незадолго до начала работ Кекуле Либих путем кипячения гремучего серебра с водой получил изоциануровую кислоту — полимер циановой, изоциановой и гремучей кислот. Либих назвал ее фульминуровой кислотой. Одновременно с Либихом, в Петербурге Шишков, работая с гремучим серебром, открыл ту же кислоту, но назвал ее изоциановой.

Шишков вскоре приехал в Гейдельберг, где совместно с Бунзеном занялся изучением горения черных порохов и продолжил работу с гремучей кислотой. Он познакомился с Кекуле, между ними установились дружеские отношения, и русский, и немецкий химики стали обмениваться планами исследований. Более того, свои статьи о гремучем серебре они послали в либиховские «Анналы» одновременно. Либих посоветовал объединить статьи о столь близких по результатам работах в одну, как поступали в подобных случаях он и Вёлер. Кекуле отклонил предложение Либиха, так как хотел изложить в статье свои теоретические соображения. Расхождение между обоими химиками сводилось по существу к тому, что, согласно Шишкову, гремучая кислота — это нитроацетонитрил +2 (частицы) циановой кислоты, а Кекуле приписывал ей формулу нитроацетонитрила. Оба, конечно, были далеки от истины, но вряд ли расхождение их взглядов по этому пункту можно назвать острой полемикой о «строении гремучей кислоты»*.

Либих один раз посетил Кекуле в Гейдельберге и когда увидел, что тот работает с большим количеством гремучего серебра, то тотчас же облил этот дорогой препарат соляной кислотой и тем самым уничтожил его, так как по собственному опыту знал, как опасно иметь с ним дело.

Упомянем и о других экспериментальных работах Кекуле. Он подтвердил предположение Р. Гофмана о том, что при кипячении с водой солей монохлоруксусной кислоты образуется гликолевая кислота. Аналогичная попытка превратить ортохлорбензойную кислоту в соответствующую

* Н. А. Фигуровский и Ю. С. Мусабеков. Выдающийся русский химик Л. Н. Шишков. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., 1954, т. 2, стр. 46—66.

оксибензойную кислоту, однако, не увенчалась успехом. Это была первая работа Кекуле над ароматическим соединением.

Под влиянием своих друзей-медиков Кекуле занялся также исследованиями в области физиологической химии. Одна из его работ послужила экспериментальным опровержением старого мифа. Было замечено, что ткани некоторых органов, особенно желез, при тяжелых гнойных заболеваниях перерождаются в сало- или воскоподобные вещества серовато-белого цвета. Такого рода вещества оказались способными давать реакции, свойственные растительным веществам — углеводам, целлюлозе, крахмалу. На этом основании стали говорить о возможности одеревенения органов, откуда людская фантазия перебросила мост к мифу о превращении Дафны в лавр, а других героев древнегреческих (и не только древнегреческих) мифов — в деревья и кустарники. Кекуле одним ударом уничтожил эти домыслы, доказав, что продукты перерождения содержат азот и, следовательно, принадлежат к классу белков.

Эти работы Кекуле докладывал в 1857 и 1858 гг. на заседаниях Союза естествоиспытателей и медиков, созданного гейдельбергскими доцентами. В «Трудах» этого Союза Кекуле публиковал свои работы иногда даже раньше, чем в либиховских «Анналах». В то время в университетских немецких городах создавалось много таких союзов; в какой-то степени они были подобны обществам естествоиспытателей, существовавшим в университетских городах России. Польза союзов была очевидна — они давали возможность средней прослойке научных работников обмениваться мнениями в непринужденной обстановке, быстро публиковать сообщения о работах и рассылать затем оттиски своим коллегам в другие города и страны. Такой возможности в большой степени благоприятствовали децентрализация науки в Германии и существование сильных университетов в маленьких городах. По инициативе доцентов с 1858 г. в Гейдельберге начал издаваться «Критический журнал химии, физики и математики». Первоначально он выходил под редакцией Кекуле и еще трех доцентов, затем, после отъезда Кекуле из Гейдельберга, в редакцию вступил Эрленмейер, и журнал превратился в чисто химический; это отразилось и на его не один раз менявшихся названиях. Журнал просуществовал несколько лет после создания знаменитых «Докладов (Berichte) немецкого химиче-

ского общества», но затем, не устояв перед таким сильным соперником, прекратил свое существование.

Задачей «Критического журнала» была пропаганда новых взглядов, а главное критика устаревших представлений в науке и борьба с «халтурной литературой» (Schmier-literatur).

Чтобы поддержать новый журнал, Кекуле обратился к ряду немецких и зарубежных химиков с просьбой о согласии поместить их имена в список лиц, «обещавших свое сотрудничество». Однако никто из видных немецких химиков не откликнулся, а письмо Кекуле к Либиху, по-видимому, осталось без ответа. Из русских химиков в списке сотрудников журнала с самого начала были Шишков и Бутлеров*.

Кекуле до отъезда из Гейдельберга напечатал в журнале три рецензии. В одной из них он подверг критике автора популярного «Учебника органической химии» Шлосбергера** за пренебрежительное отношение к взглядам Жерара. Это выступление, однако, не испортило отношений между обоими химиками, как это нередко бывало с Кекуле в других случаях, наоборот, Шлосбергер благодарил молодого критика за ценные замечания, которые заставили его поразмыслить при работе над новым изданием.

Осенью 1858 г. Кекуле покинул Гейдельберг, перейдя в Гентский университет (см. главу VII).

* В дальнейшем русские химики, особенно Бутлеров и его ученики, принимали очень живое участие в этом журнале. Бутлеров опубликовал в нем все свои важнейшие работы по теории химического строения. Одно время стоял вопрос о том, чтобы вообще сделать этот журнал органом русских химиков. С 1865 г. в состав редакции вошел Бейльштейн, представлявший в журнале Россию (Г. В. Быков и З. И. Шептунова. Немецкий «Журнал химии» (1858—1871) и русские химики. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., 1960, т. 30, стр. 97—110).

** Между прочим, Шлосбергер предложил окончание «оил» в названиях остатков карбоновых кислот (бензоил и т. п.), а также термин «эстер» для сложных эфиров.

Теория типов

Теория типов была необходимой логической предпосылкой для создания учения о валентности. Она служила фундаментом, на котором строилась органическая химия в середине XIX в., и была таким образом непосредственной предшественницей классической теории химического строения. Теория типов, несомненно, имела большие заслуги перед наукой и из всех доструктурных теорий в наибольшей мере стимулировала экспериментальные исследования химиков-органиков. На последней стадии существования этой теории Кекуле в большой степени способствовал ее развитию, и, как мы увидим далее, она составляла его кредо даже тогда, когда для наиболее прогрессивных химиков стала уже пройденным этапом.

Мы начнем эту главу с краткого и поэтому несколько схематичного обзора развития теоретической химии, приведшего к созданию теории типов*.

Первой крупной теорией органической химии была теория радикалов. Под радикалами (термин, применительно к органическим соединениям, впервые введенный Лавуазье) подразумевалась относительно прочная часть органической молекулы, способная при различных химических реакциях переходить из одного соединения в другое. Проводилась даже аналогия между радикалами и элементарными атомами. Первые называли иногда сложными, а вторые — простыми радикалами. Предполагалось, что все органические соединения состоят как бы из двух частей** — сложного радикала и второй части, в качестве

* А. М. Бутлеров. Соч., т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 169 и сл.; см. также: Г. В. Быхов. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, гл. 1.

** Отсюда название «дуалистические теории» для всех теоретических представлений, которые основывались на этом предположении.

которой мог выступать атом или другой радикал. В 30-е годы XIX в. выявились два направления в теории радикалов. Главой одного был Берцелиус *, другого — Либих **. Отличительной чертой взглядов Берцелиуса было то, что он, рассматривая строение радикалов с электрохимической точки зрения, полагал, что в радикалы не могут входить такие электроотрицательные элементы, как кислород или хлор, и, следовательно, считал невозможным, например, замещение в самом радикале водорода на хлор с сохранением характера радикала.

Когда это положение было экспериментально опровергнуто, французские химики Лоран, Реньо, Дюма выдвинули новые представления о природе органических соединений. Из них наибольшее влияние на современников и на последующее поколение химиков оказала теория Дюма, часто называемая старой теорией типов в отличие от более поздней теории типов Жерара.

Теория типов Дюма — это теория углеродистых типов. Например, к одному и тому же «механическому» типу принадлежат, по Дюма, следующие соединения ***:

$C_4H_2H_6$ — метан

C_4OH_6 — метиловый спирт

$C_4H_2O_3$ — муравьиная кислота

$C_4H_2Cl_6$ — хлороформ

$C_4Cl_2Cl_6$ — хлоруглерод (ныне четыреххлористый углерод)

Как видно из этого сопоставления, тип сохраняется при замещении одного элемента другим, эквивалент на эквивалент (О двухэквивалентен, он замещает два атома Н или Cl).

Понятие типа Дюма образно пояснял так: «Органический тип составляет здание, в котором можно заменить кирпичи водорода кирпичами хлора, брома или кислорода... Но надо, когда удаляют кирпичи водорода, что-нибудь класть на их место, иначе здание обрушится или перестроится». В реакциях замещения «молекула всегда оста-

* Ю. И. Соловьев и В. И. Куринной. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 121 и сл.

** Ю. С. Мусабеков. Юстус Либих. 1803—1878. М., Изд-во АН СССР, 1962, гл. «Разработка теоретических проблем химии».

*** Молекулярные веса вдвое больше современных. Знаки С отвечают эквивалентным весам. Формулы несколько модернизированы.

ется цельной, образуя группу, систему, в которой один элемент просто-напросто принял место другого». Таким образом, во-первых, в теории типов Дюма не остается места никакому дуализму; во-вторых, в ней сквозит мысль о том, что свойства молекул зависят от расположения в них атомов: «Согласно электрохимическим взглядам (Берцелиуса.— Г. Б.), основные свойства тел должны определяться природой их элементарных частиц, тогда как по теории замещения положение этих частиц главным образом определяет свойства». Эти взгляды Дюма оказали, как мы увидим далее, огромное влияние на Кекуле; их одно время пытался развивать и Бутлеров*.

Забегаю несколько вперед, скажем, что собственно типом, или, точнее, углеродистым типом, стали называть углеводород (в столбце формул Дюма — метан), в котором, сохраняя «молекулярное здание», можно замещать водород на другие элементы или радикалы.

Конечно, для современного химика формулы Дюма для метана и других соединений непонятны. Это объясняется тем, что Дюма пользовался эквивалентными, а не атомными весами и не всегда правильными молекулярными.

Заслуга установления правильных атомных и молекулярных весов и введение отвечающих им символов в большой мере принадлежит также французским химикам Лорану и Жерару**. Так, последний еще в 1844 г. применял правильные атомные веса кислорода и углерода, но при этом пользовался эмпирическими формулами***.

Через четыре года Жерар выпускает «Введение к изучению химии по унитарной системе»****. Здесь он, вслед за Лораном и Дюма, четко проводит антидуалистическую, унитарную идею о природе молекул и под влиянием взглядов Лорана с наивозможной для того времени четкостью разграничивает понятия эквивалента, атома и молекулы. Формулы у него те же, что и в книге 1844 г.

Теперь обратимся к новой теории типов, созданной Жераром, после того как появились необходимые для этого предпосылки.

* Г. В. Быков. Указ. соч., стр. 76 и сл.

** М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 218 и сл.

*** C. Gerhارد. Précis de chimie organique. Paris, 1844.

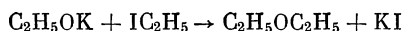
**** См. стр. 17.

Понятие о типах уже вошло в науку с теорией Дюма. Еще в 1839 г. Жераром введено эмпирическое понятие об остатках как о группах атомов, которые могут переходить во время реакции замещения из одного соединения в другое. Понятие об остатках не тождественно старому понятию о радикалах, потому что в зависимости от характера реакции остатки могут изменяться, тогда как под радикалами понимались группы атомов, остающиеся неизменными во всех реакциях. Наконец, стал постепенно накапливаться теоретический материал, вошедший в качестве составной части в теорию типов Жерара.

В 1846 г. Лоран указал, что окислы, гидроокиси, спирты и эфиры аналогичны воде, и на этом основании даже исправил некоторые формулы*. Экспериментальное доказательство этого положения дано только в 1850 и 1851 гг. Уильямсоном, когда был установлен тип воды.

Тип аммиака ввел в химию Гофман. Правда, первый шаг в этом направлении сделал молодой французский химик Вюрц**, бывший ученик Либиха, а тогда временный профессор Медицинской школы и дублер Дюма. Вюрц открыл метил- и этиламины, которые ему показалось естественным отнести к типу аммиака, но, находясь под влиянием взглядов Дюма, он не решился на это. Вюрц писал, что аммиак мог бы быть типом для класса аминов, если бы не отличался от других веществ, принимаемых за типы, отсутствием углерода. Впрочем, замечает Вюрц, этому обстоятельству, возможно, придают преувеличенное значение. Гофман в том же 1949 г., открыв вторичные и третичные амины, уже без колебаний ввел для всех них тип аммиака как модельное соединение, замечая в котором атомы водорода углеводородными радикалами, можно получить (в лаборатории и на бумаге) амины различной основности.

Уильямсон стал сторонником взглядов Лорана и Жерара с конца 40-х годов. Получив несколько неожиданно для себя простой эфир по реакции:

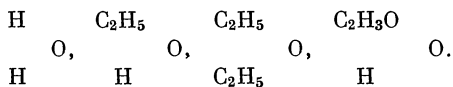


(вместо ожидавшегося более высокого гомолога этилового

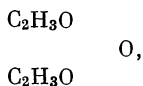
* А. М. Бутлеров. Соч., т. 3, стр. 225.

** Ю. С. Мусабекков. Шарль Адольф Вюрц. 1817—1884. М., Изд-во АН СССР, 1963.

спирта), Уильямсон сумел правильно истолковать свои опыты, отнеся к типу воды также спирты и кислоты:

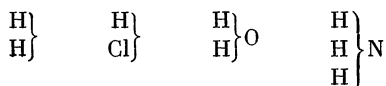


В 1852 г. он предсказал существование ангидрида уксусной кислоты:



что, естественно, вытекало из понятия о типе воды. Его предсказание блестяще подтвердилось в следующем году, когда Жерар впервые получил ангидрид бензойной, а затем и уксусной кислоты.

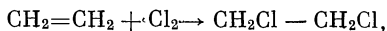
В 1853 г., публикуя эти результаты, Жерар добавил к двум типам, введенным ранее, типы водорода и соляной кислоты. Таким образом, четыре типа:



составили основу теоретической системы Жерара. Из этих типов путем замещения атомов водорода на различные остатки или радикалы (этот термин Жерар ввел в свои работы, вкладывая в него новое содержание) можно получить множество органических соединений. Сводя последние к определенным типам и пользуясь понятием о гомологии, Жерар построил систематику органических соединений. Например, к типу водорода он относил углеводороды, металлоорганические соединения, альдегиды, кетоны; к типу воды — те же вещества, что Лоран и Уильямсон, и т. д.

Здесь бросается в глаза один недостаток: для сведения органических соединений к этим типам Жерара применима только одна реакция замещения или, точнее, двойного обмена. Жерар считал, что поскольку эта реакция чаще всего встречается в органической химии и к ней можно свести даже реакцию присоединения, его подход вполне оправдан. «Мои типы суть типы двойного разложения», — писал он. Однако попытка Жерара рассматривать реакции

присоединения как реакции двойного разложения внутренне противоречива. Это видно хотя бы из его объяснения реакции присоединения хлора к этилену:



которую Жерар рассматривал как «двойное разложение без выделения HCl» *.

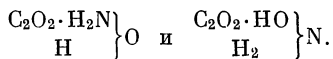
Взгляды Жерара отличались не только от взглядов Дюма, но и от теоретических представлений Уильямсона и Вюрца. Для нас это важно потому, что Кекуле не всегда правильно разграничивал взгляды этих химиков, а иногда даже эклектически объединял их несовместимые точки зрения.

Жерар подчеркивал, что его типы, позволяющие сравнивать различные вещества только по их реакционной способности, отличны от типов Дюма, которые основываются на предполагаемом расположении атомов в веществе, не поддающемся опытному изучению. Наоборот, Уильямсон и Вюрц полагали, что формулы, принятые в новой теории типов, дают некоторое представление о расположении атомов или по крайней мере о различии в их расположении, тогда как, по Жерару, эти формулы только «резюмируют более или менее полно некоторое число превращений». Кекуле принимал это положение Жерара, но в то же время, следуя за Дюма, Уильямсоном и Вюрцем, допускал, что свойства молекул определяются в конечном итоге расположением атомов (см. стр. 144).

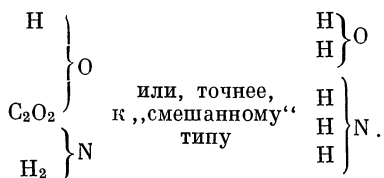
Свои взгляды Жерар с возможной полнотой изложил в четырехтомном «Курсе органической химии» (1853—1856), последний том которого вышел уже после смерти автора. В первых трех томах Жерар делает важное отступление от своих убеждений, применяя не атомные, а эквивалентные знаки элементов, что объясняет желанием обеспечить себе читателей, поскольку большинство химиков привыкло к эквивалентным обозначениям и с предубеждением относится к попыткам ввести в литературу атомные знаки. В четвертом томе изложены теоретические взгляды. Здесь Жерар снова подчеркивает, что его типические формулы отображают не расположение атомов, а химические аналогии; они суть сокращенные уравнения

* А. М. Бутлеров. Соч., т. 3, стр. 247.

реакций. По его мнению, лучшей является та формула, которая может передать больше аналогий, а если вещество способно к двум или более видам превращения, то ему можно приписать две или несколько типических формул. Например, оксаминовою кислоту $\text{H}_2\text{NCO}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ в зависимости от характера реакции можно отнести и к типу воды, и к типу аммиака:



Однако ту же оксаминовою кислоту можно изобразить такой формулой, которая ясно покажет принадлежность этой кислоты к обоим типам одновременно:



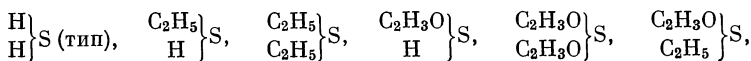
Понятие о смешанных, а также о кратных типах (например, карбонат калия $\text{CO}(\text{OK})_2$ принадлежит к двойному типу воды) введено английскими химиками Уильямсоном и Одлингом в 1852—1854 гг., а Вюрц даже аммиак относил к тройному типу водорода H_3H_3 .

Поскольку атомы некоторых элементов или радикалы (остатки, по Жерару) могут замещать в кратных и смешанных типах несколько атомов водорода, Одлинг (1854) ввел понятия «атомность элементов» и «многоатомные радикалы». Первое понятие — это начало теории валентности (см. главу V), а второе послужило Кекуле основным инструментом при дальнейшей разработке теории типов Жерара.

Теперь мы вернемся к теоретической части исследований Кекуле тиоуксусной кислоты (1854) и гремучей ртути (1857 и 1858).

В статье о новом ряде серусодержащих органических кислот Кекуле, по аналогии с типом воды H_2O , ввел тип сероводорода H_2S . Он считал, что наряду со спиртами, простыми и сложными эфирами, карбоновыми кислотами

и их ангидридами должны существовать серусодержащие аналоги всех этих соединений: меркаптаны, диалкилсульфиды и т. д. Исходя именно из этой идеи, Кекуле получил тиоуксусную кислоту и другие сернистые соединения, о которых мы упоминали ранее. В рассматриваемой работе Кекуле применил новый жераровский способ написания формул:



в которых фигурировали атомные, а не эквивалентные знаки углерода, кислорода и серы*.

Кекуле рассматривал свою работу как подтверждение «отильной теории» Уильямсона. Согласно последнему, уксусная кислота $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \} \end{array} \text{O}$ представляет собой этиловый спирт $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{H}_2 \\ \text{H} \} \end{array} \text{O}$, в радикале которого два атома водорода замещены на кислород, что приводит к образованию радикала $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ — «отила». Таким образом, в уксусной кислоте имеются два кислородных атома: внутриврадикальный и внерадикальный. Согласно Кекуле, при действии на нее сульфида фосфора сера замещает внерадикальный или, как часто говорили в то время, типический кислород.

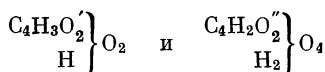
В своих воспоминаниях Байер пишет, что в гейдельбергский период Кекуле работал как «реформатор химии», основываясь «на французских и английских идеях». Среди своих слушателей он был «апостолом учения о типах», вспоминает Лотар Мейер. Третий слушатель Куссмауль, впоследствии крупный немецкий клиницист, считает, что Кекуле был обязан Жерару и Уильямсону «своими плодотворнейшими мыслями; на их имена он ссылался часто и охотно». После смерти Жерара его «духовным наследником стал Август Кекуле» — говорит Аншюц**.

Но Кекуле не был последовательным сторонником новых взглядов. Так, в упомянутой гейдельбергской статье о получении гликолевой кислоты из уксусной он дает первый пример получения «двухатомной» кислоты из «одно-

* Позднее, подобно Жерару, Кекуле тоже делает уступку традиции.

** R. A n s c h ü t z. August Kekulé, Bd. I. Berlin, 1929, S. 64.

атомной», принадлежащей к «группе уксусной кислоты» *; при этом «одноатомный» радикал превращается в «двухатомный». Но при написании формул уксусной и гликолевой кислот:



Кекуле возвращается к эквивалентным весам углерода $\text{C} = 6$ и кислорода $\text{O} = 8$ вместо атомных $\text{C} = 12$ и $\text{O} = 16$. Это, как пишет Аншюц, означало не обращение Кекуле в старую веру, а уступку, которую он сделал своим немецким коллегам, потому что в Германии число сторонников взглядов Жерара и Уильямсона ограничивалось, можно сказать, одним Кекуле.

Эквивалентные знаки Кекуле применяет и в статьях о гремучей ртути. Эту работу он предпринял для проверки предположения Жерара о том, что гремучая кислота — нитропроизводное. Образование, при обработке гремучей ртути хлором, хлорпикрина $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ и хлорциана CClN дало Кекуле основание считать, что в гремучей кислоте также содержится нитрильная группа, и рассматривать эту кислоту как нитроацетонитрил $(\text{NO}_2)\text{H}_2\text{CCN}$. Гремучую кислоту и ее соли Кекуле отнес к типу «болотного газа», т. е. метана **::

$\text{C}_2 \text{ H } \text{ H } \text{ H } \text{ H}$ — болотный газ
 $\text{C}_2 \text{ H } \text{ Cl } \text{ Cl } \text{ Cl}$ — хлороформ
 $\text{C}_2 (\text{NO}_4) \text{ Cl } \text{ Cl } \text{ Cl}$ — хлорпикрин
 $\text{C}_2 \text{ H } \text{ H } \text{ H } (\text{C}_2\text{N})$ — ацетонитрил
 $\text{C}_2 (\text{NO}_4) \text{ Hg } \text{ Hg } (\text{C}_2\text{N})$ — гремучая ртуть
 $\text{C}_2 (\text{NO}_4) \text{ H } \text{ H } (\text{C}_2\text{N})$ — гипотетическая гремучая кислота.

Ради исторической справедливости следует заметить, что тип метана за полтора года до Кекуле присоединил к типам Жерара Одлинг, но его статья, по словам Аншюца, осталась Кекуле неизвестной, так как была напечатана в редком английском журнале *** и появилась в свет после отъезда Кекуле из Англии.

* Аналогичная реакция получения гликоля из этилового спирта уже была открыта Вюрцем.

** Ниже приведена только часть таблицы Кекуле, здесь $\text{C} = 6$ и $\text{O} = 8$.

*** Roy. Inst. of Great Britain. 1855, v. 2, p. 63—66; перепечатана: R. Anschütz. Указ. соч., стр. 668.

В 1857 и 1858 гг. вышли две теоретические статьи Кекуле — его крупнейшие и в некотором отношении завершающие (если не считать «Учебника органической химии») работы по теории типов. Первая из них — «О так называемых спаренных соединениях и теории многоатомных радикалов» — написана как бы в полемическом плане: Кекуле критикует как гипотезу *ad hoc* истолкование природы органических кислот и особенно сульфокислот, в основу которого положена одна из модификаций старой теории радикалов. Кекуле показывает, что тем же соединениям без всякой натяжки могут быть приданы типические формулы с многоатомными радикалами. По-видимому, здесь впервые он называет теорию типов на ее последней стадии развития *теорией многоатомных радикалов*.

В этой же статье Кекуле вводит различие между главными и побочными типами. К главным он относит типы водорода, воды и аммиака:

	NH	OH ₂	NH ₃ ,
а к побочным:	HCl	SH ₂	PH ₃ .

Таким образом, Кекуле построил более полную (и более логичную) систему простых типов по сравнению с предложенной Жераром.

Количество легко замещаемого «типического» водорода в соединениях, образующихся в реакциях двойного обмена, зависит определенным образом от его количества в исходных продуктах. Обсуждая этот вопрос, Кекуле ссылается на работу Бекетова 1854 г., в которой соответствующие закономерности проанализированы в рамках теории типов наиболее глубоко*. Примерно через год Бекетов посетил Кекуле в Гейдельберге; об этом он писал в своем отчете по возвращении в Россию: «В Гейдельберге я познакомился еще (кроме Бунзена. — Г. Б.) с молодым профессором органической химии Кекуле, который имел уже обо мне некоторое понятие по напечатанному мною мемуару, так как занимался тем же вопросом, и встретил меня как товарища**».

* Г. В. Быков. История классической теории химического строения, стр. 67 и сл.

** Я. И. Турченок. Николай Николаевич Бекетов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 40.

Что касается самих радикалов, то Кекуле вслед за Одлингом* обращает внимание на относительность этого понятия; например, одноатомный радикал при замещении в нем водорода на хлор превращается в двухатомный и т. д. Саму идею типов Кекуле истолковывает как идею соединения нескольких молекул посредством многоатомных радикалов.

В первой статье Кекуле еще не отвечает на вопрос о причине различной атомности (основности) радикалов, но уже указывает на то, что число атомов или радикалов, соединенных с данным атомом, зависит от основности составных частей. И хотя Кекуле уже классифицирует элементы по их основности, или валентности, полный ответ на этот вопрос он дает во второй большой теоретической статье «О конституции и превращениях химических соединений и о химической природе углерода»**. Здесь объяснение атомности радикалов соответствует развитой Кекуле системе взглядов на атомность элементов, однако имеется одно весьма существенное замечание относительно типических формул, которое показывает, что в толковании радикалов Кекуле был в большей степени последователем Жерара, чем Уильямсона.

Говоря о том, что одни и те же вещества могут быть причислены к различным типам, Кекуле добавляет: «Против этого взгляда, отстаивавшегося Жераром, в настоящее время снова выдвигают возражения... При этом типам придают иное значение, чем то, которое они, собственно, имеют (по Жерару и т. д.); вместо того, чтобы их рассматривать как выражения известных отношений в превращениях, полагают, что они представляют группировку атомов в существующем соединении...

Ясно, что способ выделения атомов из разлагающегося и изменяющегося вещества не может указывать на то, как они расположены в существующем и остающемся

* Уже после выхода рассматриваемой статьи Кекуле Одлинг, повторяя свои прежние положения, писал: «Недавно Кекуле опубликовал статью, в которой изложил эти взгляды определеннее и более полно, чем это было возможно ранее, и иллюстрировал их примерами».

** Перевод на русский язык дан в кн.: «Столетие теории химического строения». Сб. статей А. М. Бутлерова, А. Кекуле, А. С. Купера, В. В. Марковникова. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 9—30.

неизменным веществе... Но даже если этого и удастся достигнуть, различные рациональные формулы (формулы превращения) все же допустимы, потому что молекула, образованная атомами, расположенными определенным способом, может расщепляться при различных условиях, различным способом и в разных местах».

Казалось бы, трудно поколебать верность Кекуле теории типов. Однако уже через три года, признав недостаточность типических формул, он заявил о своем переходе к эмпирическим, а еще через три года, после возникновения теории химического строения, совсем оставил типические формулы и перешел к структурным.

В главе X мы подробнее проследим за этой эволюцией взглядов Кекуле по его «Учебнику органической химии».

Теория валентности

Рассмотренная в предыдущей главе теория типов привела Кекуле к формулировке первоначальных положений теории валентности. Однако относительно возникновения теории валентности и первенствующей роли Кекуле в ее создании у историков науки нет единого мнения. В качестве предшественников Кекуле называют Франкланда и реже Одлинга. И для этого имеются некоторые основания.

Франкланд, как и Кольбе, принадлежал к сторонникам теории радикалов. Оба предпринимали неоднократные попытки изолировать свободные радикалы (алкилы), но, как показал Жерар, они получали углеводороды — продукты соединения радикалов друг с другом. Разрабатывая методы получения свободных радикалов, Франкланд впервые в истории химии применил металлоорганические соединения. Из этих и других работ с элементоорганическими соединениями Франкланд сделал вывод, что существуют неорганические типы XO_n , где X — соответствующий элемент, а O — эквивалент кислорода ($O = 8$). В этих типах можно замещать эквиваленты кислорода на радикалы, причем, как нашел Франкланд (1852), «средство (способность к насыщению) элементов... всегда удовлетворяется одним и тем же числом вступающих атомов, независимо от химического характера последних».

У Франкланда имеются, например, следующие типы для соединений сурьмы ($C = 6, O = 8$):

Тип	Производное	Тип	Производное	
$Sb \begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \end{cases}$	$Sb \begin{cases} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{cases}$	$Sb \begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{cases}$	$Sb \begin{cases} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ O \\ O \end{cases}$	и т. д.

Франкланд, с одной стороны, отмечает близость своего представления к взглядам Гофмана и Вюрца на амины (см. выше), а с другой — высказывает предположение, что догадка о существовании указанной им закономерности привели Лорана и Дюма к созданию теории типов. В то же время Франкланд пытается примирить учение о типах с электрохимической теорией радикалов.

Через некоторое время взгляды Франкланда были приняты Кольбе, который в 1857 г. выдвинул положение о четырехатомности «карбонила» $C_2(C=6)$, т. е. фактически атома углерода, и о возможности принять в качестве типа угольную кислоту C_2O_4 , замещением в которой эквивалентов O ($O=8$) на радикалы можно получать различные органические соединения. Таким образом, с четырехатомностью углерода, или карбонила, у Кольбе была связана своеобразная теория типов, которая позволяла ему иногда делать блестящие предсказания, но чаще приводила к ошибочным заключениям*.

Впоследствии Франкланд, поддержанный Кольбе, отстаивал свой приоритет в создании основ теории валентности. Аншюцем была напечатана неопубликованная ранее полемическая статья Кекуле по этому поводу. К этой полемике мы вернемся позднее. Здесь только заметим, что Кекуле лично познакомился с Франкландом в Лондоне вскоре после того, как английский химик опубликовал рассмотренную нами работу. Но она была хорошо известна также и в кекулевском кружке в Гейдельберге, как об этом заключает Аншюц на основании воспоминаний Байера.

Обратимся теперь ко второму предшественнику Кекуле — английскому химику Одлингу. Как мы упоминали в предыдущей главе, Уильямсон, говоря о кратных типах, указывал на то, что двухатомный радикал, например CO ($C=12$, $O=16$), способен *сдерживать вместе* два остатка (радикала). Вот эту идею Одлинг перенес на атомы. Он, например, писал, что «в воде два способных к разделению эквивалента водорода удерживаются вместе неделимым кислородом». Способность атомов данного элемента к замещению того или иного числа атомов водорода Одлинг предложил обозначать штрихами, например: H' , K' , O'' , Cl' , Vi''' . В различных соединениях эта способность для

* Г. В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 50 и сл.

некоторых элементов может быть различной, например олово может быть Sn' и Sn'' (Одлинг принимал тогда атомный вес олова вдвое меньше действительного). Наконец, Одлинг обращает внимание на существенное различие смысла формул с атомными знаками, снабженными штрихами, и формул с эквивалентными знаками.

Статья Одлинга была опубликована в 1851 и 1852 гг.; в архиве Кекуле сохранился ее оттиск с пометками немецкого химика.

Теперь обратимся к работам Кекуле. Приписывая себе «по праву», как замечает Аншюц, приоритет в создании теории валентности, Кекуле ссылается, как мы увидим далее, на свою статью о тиоуксусной кислоте, где он говорит, что «количество кислорода, эквивалентное двум атомам хлора, неделимо». То же относится и к атому серы, который также эквивалентен двум атомам хлора. В связи с этим Кекуле обращает внимание на то, что старые эквивалентные формулы, например спирта $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5\text{O} \\ \text{HO} \end{matrix}$, по сравнению с новыми, в которых фигурируют атомные знаки элементов, имеют существенный недостаток. Из них не видно, почему частица спирта не может быть разделена на две $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \text{HO}$ так же, как распалось бы, если бы вместо кислорода был хлор, аналогичное соединение на $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$. Нетрудно, однако, увидеть, что в этой работе Кекуле в основном повторяет Одлинга. Действительно далее своих предшественников Кекуле пошел не здесь, а в двух больших теоретических статьях (1857 и 1858 гг.), о которых шла речь в предыдущей главе.

В первой из них, поясняя идею типов, Кекуле писал*: «Число атомов (одного элемента...), связанное с атомом другого элемента, зависит от основности или величины сродства составных частей. Элементы распадаются в этом отношении на три главные группы:

- 1) одноосновные, или одноатомные (I), например H, Cl, Br, K;
- 2) двухосновные, или двухатомные (II), например O, S;
- 3) трехосновные, или трехатомные (III), например N, P, As».

Здесь Кекуле делает важное примечание: «Углерод,

* «Столетие теории химического строения». Сб. статей А. М. Бутлерова, А. Кекуле, А. С. Купера, В. В. Марковникова. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 131.

как это легко можно показать и на чем позднее я остановлюсь более обстоятельно, четырехосновен, или четырехатомен, т. е. один атом углерода $C=12$ эквивалентен четырём атомам Н. Простейшее соединение углерода с элементом первой группы, например Н или Cl, будет поэтому CN_4 и CCl_4 .

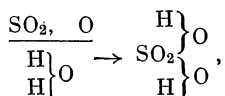
Подобно тому, как Кекуле придал более стройный вид и большую полноту набору первоначальных типов Жерара (см. стр. 44), так и здесь он привел в систему и в некоторой степени расширил представления Одлинга о «заместительном значении» элементов. Наиболее существенным добавлением была мысль о четырехосновности, или четырехатомности, углерода.

В следующей статье (1858) Кекуле извлекает из этого положения весьма важные выводы для объяснения сложного состава органических соединений и различной атомности радикалов. Статья эта — «О конституции и превращениях химических соединений и о химической природе углерода» содержит следующее программное заявление*: «Я не считаю больше главной задачей времени указывать на атомные группы, которые вследствие их известных свойств можно считать радикалами, и причислять таким образом соединения к некоторым типам... Я считаю необходимым и, при современном состоянии химических знаний, во многих случаях возможным, при объяснении свойств химических соединений, обратиться к самим элементам, из которых составлены эти соединения... Следует распространить этот взгляд также и на конституцию радикалов, исследовать отношения радикалов между собою и из природы элементов вывести природу как радикалов, так и их соединений. Исходный пункт для этого представляют высказанные мною ранее соображения о природе элементов, об основности атомов» (здесь Кекуле имеет в виду свою статью 1857 г.). Мы увидим ниже, что эти положения Кекуле не проводил в своих работах с должной последовательностью.

Далее Кекуле снова возвращается к понятиям типа и радикалов. Более подробному рассмотрению этих понятий с точки зрения «основности» типов Кекуле находит целесообразным предпослать свои соображения о химических превращениях. Он считает сведение всех химических ре-

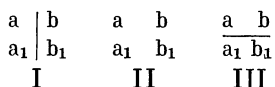
* «Столетие теории химического строения», стр. 14.

акций Жераром к одному типу двойного разложения «не вполне удовлетворительным». Кекуле, кроме этого типа реакций, рассматривает еще «прямое соединение двух молекул в одну» и «объединение нескольких молекул в результате перемещения многоатомного радикала». Под последним типом реакций, конечно, не вполне ясным современному читателю, подразумевается, например, образование серной кислоты из серного ангидрида и воды, которое можно было бы пояснить формулами*.



где роль двухатомного радикала играет группа SO_2 , «перемещающаяся» из молекулы серного ангидрида в молекулу серной кислоты.

Особенно интересно пояснение, которое Кекуле дает реакциям двойного обмена. По сути дела, здесь впервые, но, конечно, в самой общей форме, рассматривается их механизм, притом механизм *каталитической* реакции двойного обмена. Согласно Кекуле, реакцию двойного обмена между веществами aa_1 и bb_1 можно представить схемой:



Этим двум молекулам до реакции отвечает схема (I). При взаимодействии в силу химического сродства (это понятие оставалось не определенным) они притягиваются и прилегают друг к другу, причем «атомы, принадлежавшие раньше различным молекулам, оказываются связанными очень прочно» (II). После этого вся «группа» атомов может распасться в другом направлении (III). «Можно полагать — добавляет Кекуле, — что во время сближения молекул в них уже происходит ослабление связи (*Zusammenhang*) атомов, потому что часть силы сродства связывается атомами других молекул, пока, наконец, прежде соединенные атомы не утратят совсем своей связи и вновь образованные молекулы не разделятся». Уже в первых электронных теориях органической химии была

* У Кекуле другие, более сложные примеры.

дана электронная интерпретация этому механизму двойного обмена, хотя и без ссылки на Кекуле*. Заметим еще, что схема (II) у Кекуле отвечает современному представлению о переходном комплексе**.

С этой именно точки зрения Кекуле объясняет действие масс (по Бертолле) и катализ, причем дает более подробное описание механизма, впервые предложенного для каталитических реакций Либихом***. Кекуле писал: «Точно так же, как молекула одного вещества действует на молекулу другого, действуют и все другие находящиеся вблизи молекулы: они ослабляют связь атомов. Ближе всего расположенная молекула действует сильнее всего и участвует во взаимном разложении с молекулой другого вещества: более удаленные молекулы при этом содействуют ей; ослабляя связь атомов в другой молекуле, они испытывают сами подобное изменение, но как только разложение произошло, первоначальный характер их связей восстанавливается. Действие масс и катализ, согласно такой точке зрения, отличаются друг от друга только тем, что при действии масс каталитически действует молекула одного рода с распадающейся, а при катализе, напротив, они принадлежат разным веществам»****. Здесь мы хотим обратить внимание не столько на то, что, оперируя понятием межатомной связи, Кекуле дал для своего времени очень прогрессивное, а с современной точки зрения верное описание каталитического процесса, сколько на само понятие связи. Ибо как существовал необходимый логический переход от понятия типов к понятию атомности элементов, так существовал и переход от последнего понятия к понятию межатомной связи. Кекуле совершил его без всякого труда. Из дальнейшего это будет ясно еще в большей степени.

Через несколько страниц Кекуле переходит к обсуждению вопроса о конституции углеродсодержащих радикалов, для чего, его мнению, необходимо сначала иметь представление о природе углерода — единственного представителя группы четырехатомных элементов, соединения

* Г. В. Быков. История электронных теорий органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 68.

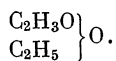
** В. И. Кузнецов. Развитие учения о катализе. М., Изд-во «Наука», 1964, стр. 314.

*** Там же, стр. 46 и сл.

**** «Столетие теории химического строения», стр. 17.

которого хорошо известны. К той же группе он причислял кремний и бор (последний, конечно, ошибочно). Простейшие комбинации атомов углерода с одно-, двух- и трехатомными элементами будут CН_4 , СОСл_2 , СО_2 , СНН и т. д.

Исходя из этих положений и понятия о межатомной связи, Кекуле делает чрезвычайно важный вывод о причине сложности органических соединений (формулируя его примерно так же, как и в современных учебниках): «Относительно веществ, содержащих несколько атомов углерода, надо принять, что по меньшей мере часть атомов других элементов удерживается в соединении также средством углерода и что сами углеродные атомы прилегают друг к другу, причем, естественно, часть средства одного атома связывается точно таким же количеством средства другого» *. Далее Кекуле выводит известную формулу, согласно которой n атомов углерода при таком способе соединения могут связать $2n + 2$ атомов водорода или такое же число «единиц средства» атомов кислорода, азота или других многовалентных, как потом стали называть, элементов. Могут быть случаи, когда атомы таких элементов соединены с атомами углерода *различных* углеродных групп, как, например, в этиловом эфире уксусной кислоты:



Но если вещества, содержащие одинаковое число атомов углерода, могут получаться друг из друга путем простых превращений, то можно заключить, что «в этих соединениях углеродные атомы расположены одинаково и изменяется лишь расположение атомов, прилегающих к углеродному скелету» **. Кекуле приводит в качестве примера следующие соединения с двумя атомами углерода: этиловый спирт, хлористый этил, ацетальдегид, уксусную, гликолевую и щавелевую кислоты.

В гомологических рядах углеродные атомы «прилегают друг к другу одним и тем же способом, по одному и тому же закону симметрии». В неопределенных соединениях

* Там же, стр. 26.

** Там же, стр. 27.

прилегание более плотное, причем в бензоле и его гомологах атомы прилегают теснее, чем в этилене и его гомологах, а в нафталине — еще более тесно, чем в бензоле.

Кекуле, как мы видим, извлекает из посылок о четырехатомности углерода и способности его атомов к соединению друг с другом все логически возможное. Более того, он ссылается на химические реакции как на средство для суждения об аналогии в «прилегании» атомов углерода в ряде соединений. А это, безусловно, шаг за пределы теории валентности в сторону структурной теории. Но это был только шаг. Более того, даже относительно взглядов, высказанных в этой статье, которые, несомненно, способствовали развитию теоретической химии вообще, не говоря уже о теории валентности, Кекуле считал нужным в заключение заявить, что сам он придает им лишь второстепенное значение. «Но так как в точном смысле слова научные принципы в химии отсутствуют, следует довольствоваться пока представлениями, опирающимися на вероятность и целесообразность» *. В этих словах заключено методологическое кредо Кекуле — ключ к пониманию его многочисленных непоследовательностей, находившихся в прямом противоречии с логическим складом его ума. Особенно целесообразность, видимо, имела большой вес в глазах Кекуле, потому что он добавляет: «Я нашел уместным сообщить эти соображения, потому что они, как мне кажется, дают простое и довольно общее истолкование новейшим открытиям и, возможно, будут способствовать нахождению новых фактов».

Кекуле рассматривал впоследствии свои теоретические статьи 1857 и 1858 гг., как начало теории химического строения. Так, в 1890 г. в речи на празднике в честь 25-летия его теории бензола он сказал: «Мои представления об атомности и способе связи атомов, следовательно, то, что теперь мы называем структурной теорией, возникли уже во время моего пребывания в Лондоне. Когда я был молодым приват-доцентом в Гейдельберге, я перенес эти взгляды на бумагу и сообщил их двум своим ближайшим друзьям. Оба с сомнением покачали головой. Я подумал: одно из двух еще не созрело — либо моя теория, либо время, и спокойно положил рукопись в ящик... Более

* «Столетие теории химического строения», стр. 30.

чем через год статья Лимприхта дала внешний толчок к ее опубликованию».

Кекуле вспоминает, где и как «структурная теория» впервые возникла в его сознании. Это было на крыше лондонского омнибуса, когда он возвращался поздним вечером домой: «Я погрузился в грезы. Перед моими глазами носились атомы. Я видел их, эти маленькие существа, все время в движении, но мне никак не удавалось уловить его характер. Но вот я увидел, как атомы поменьше часто соединялись попарно, как более крупные схватывали по два маленьких и как все это кружилось в бешеном хороводе. Я увидел, как из более крупных образовался ряд, а меньшие примкнули к нему лишь на концах цепи... Крик кондуктора вывел меня из моих грез, но я провел часть ночи, чтобы по крайней мере занести на бумагу набросок этого сновидения. Так возникла структурная теория».

Этот рассказ Кекуле, так же как и рассказ о пригрезившейся бензольной теории, очень оживляет мемуары, но требует самого критического отношения. В частности, мы увидим далее (см. главу XI), что «теоретическое сновидение» Кекуле ошибочно отождествлять со структурной теорией и, следовательно, ее возникновение нельзя относить к одной из поездок Кекуле по вечернему Лондону, как это делают некоторые историки химии.

Вернемся к теории валентности. Конечно, эта теория как система положений вместе со следствиями, из них вытекающими, впервые была дана в работах Кекуле 1857 и 1858 гг. В этом духе и он сам высказывался позднее не один раз, об этом пишет Аншюц, который статье Кекуле 1857 г. предпосылает заголовок «Возникновение (Entstehung) теории валентности». Впоследствии, однако, это положение, как мы говорили, оспаривалось. Сначала Франкланд заявил, что именно он является основоположником учения об атомности и что он совместно с Кольбе распространил его на соединения углерода*. В 1881 г. Кольбе опубликовал в редактировавшемся им «Journal für praktische Chemie» серию статей под общим заголовком «Мое участие в развитии теоретической химии», изданных затем отдельной книгой**.

* E. Frankland. Experimental researches in pure, applied and physical chemistry. London, 1877, p. 145, 152.

** H. Kolbe. Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie. Leipzig, 1881.

Здесь он приписывал введение понятия о четырехатомности углерода главным образом себе.

Ответ Кекуле на эти выступления был направлен в редакцию «Анналов», однако затем он внял настоятельным советам одного из редакторов журнала и своего друга Фольгарда и взял статью обратно. Работа Кекуле «История теории валентности» была впервые опубликована Аншюцем.

Рассмотрим, как Кекуле рисует картину возникновения этой теории. Основанием для нее послужила теория типов Дюма и Жерара. Очевидно, что, говоря о теории типов Дюма, Кекуле имел в виду углеродистые типы вообще, тип метана и далее понятие о четырехатомности углерода. Ссылка на теорию типов Дюма представляет безусловный интерес для историков химии. «Главные этапы раннего развития новой теории» Кекуле связывает с именами Лорана, Дюма, Жерара, Уильямсона, Одлинга и Вюрца, причем пишет: «Существенно новое в моем взгляде составляло в первую очередь то, что я установленное Уильямсоном понятие валентности, или атомности, радикалов распространил на атомы элементов». Это было сделано, как мы видели, Одлингом, ранее, чем Кекуле, и в свое время последний не отрицал того. К сожалению, Аншюц не поправляет здесь своего бывшего учителя*.

Особенно обстоятельно Кекуле возражает Франкланду. Он видит заслугу Франкланда в том, что, отказавшись от старых взглядов, он перешел на позиции теории типов Дюма. Еще большей заслугой Франкланда Кекуле считает то, что английский химик «ясно обосновал» имплицитную в теории типов Дюма идею о «соединительной

* После выхода теоретической статьи Кекуле в 1858 г. Вюрц, реферируя ее, заметил, что идея об основности атомов была ясно выражена до Кекуле Уильямсоном, Одлингом и самим Вюрцем. Кекуле в письме к Вюрцу без труда опровергает претензии последнего, так как статьи его появились после первых работ Кекуле по атомности элементов. Что же касается теоретических представлений английских химиков, то, как Кекуле «охотно признает», они послужили «исходным пунктом» для его взглядов. Далее Кекуле продолжает: «Однако высказана ли в их статьях так ясно идея основности атомов, как мы ее представляем теперь,— это еще не известно. Собственно говоря, мне так не кажется, мне думается, что если хотят идти назад таким образом, то можно смело считать авторами этой идеи уже Лорана и Жерара».

способности (combining power)» (стр. 47). При этом Кекуле пытается доказать, что в работе Франкланда эта идея играет второстепенную роль по сравнению с другими развитыми в ней теоретическими соображениями — упрек, конечно, не очень серьезный.

Затем Кекуле отмечает, что Франкланд, говоря о своем эмпирическом законе, не предлагает какой-либо гипотезы для его объяснения, тогда как «уже первое положение теории валентности* содержит гипотезу». Кекуле не поясняет, что именно он здесь имеет в виду, но во всяком случае, если Франкланд не высказался предположительно о том, почему «средство» реагирующих элементов «всегда удовлетворяется одним и тем же числом присоединяющихся атомов независимо от их химического характера», то это ему также нельзя поставить в упрек, учитывая, что возникновение такого рода гипотез стало возможным только после открытия электрона.

Казалось бы, гораздо убедительнее замечания Кекуле о том, что закон Франкланда был установлен, когда химики еще не различали четко понятия атома и эквивалента, что сам Франкланд говорил то об атомах, то об эквивалентах, что он применял неправильные атомные веса (т. е. эквивалентные), например кислорода, что закон Франкланда правилен в его первоначальной форме только для эквивалентов, но не для атомов и что поэтому он может быть принят даже противниками атомистической теории. Между тем, согласно Кекуле, теория валентности исходит из «основной гипотезы атомистической теории» и имеет смысл только для сторонников последней; в ней проводится ясное различие между понятиями атома и эквивалента, а само понятие о валентности представляет сравнение между собой атома и эквивалента, а именно: валентность есть частное от деления атомного веса на эквивалентный.

Основываясь на всех этих соображениях, Кекуле считает, что начало теории валентности лежит не в законе Франкланда, а в установлении «различия валентности элементарных атомов (здесь Кекуле должен был бы вспомнить об Одлинге.— Г. Б.), следовательно, в первую очередь в сравнении атомов различных элементов по их эквивалентности».

* Оно было сформулировано в статье Кекуле 1857 г. (стр. 49).

Эти соображения Кекуле нам не кажутся вполне убедительными. Во взглядах Франкланда все же заключалась определенная идея, которая, конечно, после известной модификации совпала бы с основной идеей теории валентности.

Но в запасе у Кекуле есть еще один аргумент: «Если бы теория валентности состояла из одного этого положения (см. стр. 49.— *Г. Б.*), то она не имела бы никакого права именоваться теорией. Всякая теория, как известно, отличается от гипотезы тем, что она всегда состоит из большего числа простых гипотез. Теория есть логически связанный комплекс гипотез или, лучше сказать, сложная, логически расчлененная гипотеза. Химическую теорию атомов по праву называют теорией. Она уже в форме, приданной ей Далтоном, состояла из большого числа гипотетических положений. Электрохимическая теория Берцелиуса, теория радикалов и т. д. по праву носят название теорий. Точно такое же положение с примыкающей к атомистической теории Дальтона теорией валентности. К первому многократно упомянутому положению примыкают и примыкали с самого начала другие положения, которые в своих обеих вышеупомянутых теоретических статьях и затем в своем учебнике я обсудил более обстоятельно».

Нам представляется, что такое определение теории правильно, и, только исходя из него, Кекуле был вправе, несмотря на предшествовавшие работы Франкланда и Одлинга, считать себя основоположником теории валентности.

Кекуле и Купер

Когда Кекуле отсылал в печать статью «О конституции и превращении химических соединений и о химической природе углерода», он, конечно, не предполагал, что в это же время другой химик обдумывал те же вопросы и совершенно другим путем пришел к очень близким выводам, в некоторых отношениях более прогрессивным, чем у Кекуле. Этим химиком был почти ровесник Кекуле шотландец Арчибальд Скотт Купер. С тех пор в истории химии, когда речь идет о возникновении понятия о четырехатомности углерода и способности его атомов цепеобразно соединяться друг с другом, имена Кекуле и Купера стоят рядом. В свое время Кекуле откликнулся на работу Купера теоретической заметкой, не получившей ответа вследствие трагически сложившейся судьбы Купера, и только историкам химии осталась для исследования антитеза Кекуле — Купер. Аншюц, работая над биографией Кекуле, потратил немало времени, чтобы извлечь из забвения немногие известные факты о жизни Купера.

Работа Купера «О новой химической теории», которую постоянно сравнивают со статьей Кекуле, вышла немного позднее последней. Собственно, Купер опубликовал две большие статьи, одну по-английски*, другую по-французски, и предшествовавшую им заметку**. Содержание статей сходно, но французская статья отличается тем, что знаки элементов, как и в современных структурных формулах, соединены черточками, обозначающими межатомные связи.

* Русский перевод в кн.: «Столетие теории химического строения». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 31—45.

** В начале 1859 г. переведена на немецкий язык и сопровождалась статьей Бутлерова, в которой подробно анализировались взгляды Купера.

Купер подходит к построению теории иначе, чем Кекуле, начиная, так сказать, с методологической стороны. По его мнению, «всякая здоровая теория» должна, во-первых, согласовываться с фактами, во-вторых, быть «истинна с философской точки зрения», с которой и надо рассматривать, насколько широка теория и какие объяснения дает она фактам. Оказывается, что хотя теория типов Жерара «эмпирически правильна», т. е. «не противоречит многим научным фактам», за бортом ее остаются реакции, не подходящие под тип двойного обмена. Теория типов Жерара достаточно широка, потому что «позволяет с определенной точки зрения сопоставить любое химическое соединение со всяким другим», но применяемый ею метод — сравнение с типом или типами — «ложен» и даже «вреден»: «Если бы принцип, здесь принятый, применили к обыкновенным событиям жизни, его нашли бы просто абсурдным. Предположим, что кто-нибудь должен был бы привести в систему образование из букв слов, вошедших в состав книги. Если бы он начал с утверждения, что он открыл определенное слово, которое служит в качестве типа и из которого путем замещения и двойного разложения могут быть выведены все другие слова, — что таким образом он может получать не только новые слова, но и новые книги, причем книги почти *ad infinitum*, что это слово также представляет собой прекрасный пункт для сопоставления с другими словами, что во всем этом имеется лишь немного трудностей, которые, однако, можно остроумно преодолеть, — то он установил бы, конечно, эмпирическую истину. Но принцип, который здравый смысл клеймит как абсурдный, с философской точки зрения ложен, а с научной — грубо ошибочен» *.

Таким образом, Купер исключает теорию типов Жерара из числа научных теорий, как не дающую никакого объяснения фактам. «Верный и победоносный путь приближения ко всякой истине, которую разум способен открыть, всегда один и тот же. А именно, надо отбросить всякие обобщения, вернуться к первоначальным принципам и руководствоваться только ими одними», — пишет Купер. Это положение можно, конечно, трактовать по-разному. В частности, неясно, что значит отбросить обобщения, тогда как в естественных науках обобщения, называемые

* «Столетие теории химического строения», стр. 33—34.

индуктивными, — это могущественное средство прогресса*. Поэтому обратимся к тому, как Купер на практике руководствовался высказанным им положением. Он отбрасывает обобщения — все типические теории и считает необходимым при построении химической теории «изучать в разных аспектах характер, функции и свойства, проявленные каждым элементом, как таковым, в каждом из этих соединений в самых различных условиях», а также «проследить общие законы, свойственные всем элементам, отмечая особые свойства каждого» **. Сами элементы играют как бы роль букв, из которых образованы слова. Продолжая эту аналогию ***, можно сказать, что элементы, как и буквы, должны обладать некоторым свойством, позволяющим им вступать в различные сочетания друг с другом. Таким фундаментальным свойством элементов Купер считает химическое сродство и рассматривает его проявление в двух аспектах: качественном и количественном. Иными словами, сродство должно быть охарактеризовано своей избирательностью, а также теми пропорциями, в которых один элемент может соединяться с другими.

Исходя из этих положений, Купер рассмотрел в своей статье углерод и его соединения. Он устанавливает, что, во-первых, углерод может соединяться с равным числом эквивалентов водорода, хлора, кислорода, серы и других элементов; во-вторых, может соединяться с самим собой. «Названные два свойства объясняют, на мой взгляд, все, что характерно для органической химии... Второе свойство, насколько мне известно, здесь отмечено впервые» ****. Углерод может проявлять две степени сродства к кислороду: низшую, как в окиси углерода, и высшую, предельную, как в углекислом газе. Купер поясняет формулами «конституцию» главным образом предельных соединений углерода. Кажется удивительным, что Куперу

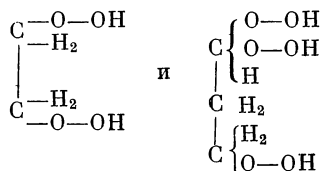
* Ср. Луи де Бройль. По тропам науки. М., ИЛ, 1962, стр. 178.

** «Столетие теории химического строения», стр. 36.

*** Купер писал: «Чтобы дойти до структуры слов, надо вернуться назад, найти неразложимые элементы, а именно — буквы, и тщательно изучить их возможности и отношения. После этого становится ясным состав и структура любого возможного слова» (там же, стр. 34). Заметим, что именно здесь появляется у Купера столь популярное впоследствии слово «структура (structure)».

**** Там же, стр. 37.

удалось представить правильно или почти правильно распределение межуатомных связей в довольно сложных органических соединениях. По-видимому, в какой-то мере это было сделано интуитивно, потому что аналогичные соединения Купер изображал то правильными, то неправильными формулами. Мы приведем только две: правильную для гликоля и неправильную для глицерина:



Эти формулы показывают, что Купер придерживался (и отстаивал со ссылкой на электрохимические представления) ошибочного взгляда на кислород, который, по его мнению, всегда выступает в виде сдвоенного атома ($\text{O}_2 = 16$), причем каждый из атомов, так сказать, двухвалентен*. Допускал Купер и кратные связи углерода с кислородом (в кислотах) и азотом (в синильной и циановой кислотах). Формула циануровой кислоты имеет циклический характер, хотя очень далека от установленной впоследствии. Тем не менее это первая циклическая формула в истории химии.

Ясно, что между взглядами Кекуле и Купера существует определенное различие при большом сходстве основной идеи. В то время, когда вышли их статьи, это различие было истолковано не в пользу Купера. Мы имеем в виду отклики на его статью Вюрца и Бутлерова. Однако, прежде чем перейти к ним, скажем несколько слов о заметке самого Кекуле, появившейся в ответ на первую статью Купера.

Заметка эта носит приоритетный характер. Кекуле указывает, что о четырехатомности углерода он высказался в статье 1857 г., а о гипотетической способности атомов углерода соединяться друг с другом — в статье 1858 г. Вместе с тем Кекуле вовсе не оспаривал приоритет Купера на идею о различных степенях сродства, ограничившись утверждением своего приоритета в установлении четырёхатомности углерода (на что Купер и не претендо-

* В пределах одной и той же статьи Купер совершил также переход от $\text{C} = 6$ к $\text{C} = 12$.

вал), а также способности атомов углерода к цепеобразному соединению друг с другом, хотя Купер пошел здесь гораздо дальше, а публикация его первой заметки задержалась не по вине автора. Но Кекуле не вполне прав, отдавая полностью приоритет в идее о переменной валентности Куперу, так как за шесть лет до этого аналогичные мысли, хотя и не так четко, были высказаны Одлингом (принимавшим различную атомность некоторых металлов).

Обратимся теперь к замечаниям Вюрца и Бутлерова. Вюрц выступает как ортодоксальный сторонник теории типов, вернее ее последней модификации — теории многоатомных радикалов. Отмечая, что сама идея атомности не нова, Вюрц с похвалой отзывается о стремлении обоих авторов выяснить с этой точки зрения конституцию самих радикалов, но обвиняет Купера в неясности и произвольности некоторых положений, в частности, относящихся к кислороду. Вюрц замечает, что Кекуле «лучше понял смысл и значение идей, впервые им высказанных», и с похвалой отзывается о благоразумии Кекуле, подчеркнувшего в конце своей статьи второстепенное значение, которое он придает этим новым своим идеям.

Бутлеров также берет еще под защиту теорию типов, хотя и признает, что пора «идти дальше Жерара». Русский химик отдает приоритет в установлении четырехатомности углерода Кекуле, но считает, что первое подробное высказывание о сцеплении атомов углерода принадлежит Куперу. В то же время Бутлеров (подобно Вюрцу) отмечает и произвольность формул Купера; он спрашивает, например, почему формула глицерина не написана аналогично формуле гликоля? «Количество средств, действующих при образовании сложного тела, по-видимому, не обуславливает необходимости непременно такого распределения» *. Мы знаем, что аргументировать в пользу того или иного распределения «единиц средства» атомов в структурных формулах стало возможным только после создания Бутлеровым теории химического строения. В основополагающем для этой теории докладе «О химическом строении веществ» Бутлеров отмечает, что «те же мысли, но недостаточно ясно сознанные и выраженные, лежали,

* А. М. Бутлеров. Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 42.

мне кажется, в основании воззрений и формул Купера» *. А позднее (1880) в «Историческом очерке развития химии в последние 40 лет» Бутлеров говорит, что Купер гораздо ближе, чем Кекуле, подошел к идеям химического строения **.

Тем не менее заслуги Купера перед теоретической химией поблекли в лучах славы Кекуле, что чувствуется и в наши дни ***. Вероятно, это объясняется отчасти тем, что Купер, как пишет Аншюц, на горизонте органической химии промелькнул, как метеор. Его молчание после 1858 г. объясняли его ранней смертью. Так, например, думал Бутлеров, составляя свой «Исторический очерк развития химии». А между тем Купер был еще жив, и здесь мы кратко расскажем, как биограф Кекуле благодаря настойчивости и в некоторой степени удаче «открыл» Купера ****.

Еще в 1885 г., изучая действие пятихлористого фосфора на салициловую кислоту, Аншюц пришел к выводу, что результаты его предшественников в этой области (в частности, самого Кекуле) неверны, и только данные некоего Купера, поместившего краткое сообщение в «Докладах Парижской Академии наук» в 1858 г., были правильны. Примерно лет через двадцать, когда Аншюц уже после смерти Кекуле занимался составлением его биографии, он натолкнулся на статью Купера, напечатанную в «Эдинбургском новом философском журнале» *****. Аншюц был поражен исключительной ясностью и смелостью взглядов автора, и внимание немецкого химика не могла не привлечь ссылка на «рациональную теорию» того же автора, изложенную в статьях 1858 г.

С этими статьями Аншюц не был знаком. Возникает естественный вопрос. Казалось бы, при составлении биографии Кекуле Аншюц в первую очередь должен был просмотреть библиографию его работ, и тогда «замечания» Кекуле «по поводу сообщения Купера о новой химической теории» не могли остаться ему неизвестными.

* «Столетие теории химического строения», стр. 54.

** А. М. Бутлеров. Соч., т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 270.

*** О. Т. Benfey. J. Chem. Educ., 1959, v. 36, p. 319—320.

**** J. Kendall. Great discoveries by young chemists. London, 1954, p. 81—90.

***** В названиях английских журналов, обществ и т. п. слово «философский» синонимично слову «научный».

Почему же Аншюц не обратился к работам Купера сразу? Не потому ли, что, если судить только по заметке Кекуле, от сообщения Купера нельзя было и ожидать чего-либо оригинального? * Вероятно, Аншюц мог руководствоваться здесь предвзятой идеей, в этом предположении нас убеждает тот факт, что Аншюц прошел мимо напечатанных на немецком языке работ Бутлерова и Марковникова, по своей тематике непосредственно соприкасавшихся с важнейшими вопросами, затрагивавшимися Кекуле. Видимо, Аншюцу надо было познакомиться с данными Купера и его взглядами в области, близкой самому Аншюцу, чтобы почувствовать интерес к до сих пор остававшемуся в тени новому действующему лицу в драматическом эпизоде из истории химии середины XIX в.

Впечатление Аншюца от чтения теоретических статей Купера лучше всего передать его собственными словами: «Боже мой! — сказал я самому себе, — почему Купер не продолжал своей работы; он был в то время, безусловно, более свободен от предвзятых идей, чем Кекуле; с такой пронизательностью чего только он не смог бы достичь, вероятно, он рано умер».

Аншюц из статьи Купера в английском журнале заключил, что тот был не французом (как можно было думать сначала), а англичанином, поэтому он обратился к своим друзьям, связанным с Англией, и к тем, кто в далекий 1858 г. работал в Париже.

Ниточка распутывалась с большим трудом. В 1903 г. Аншюц получил сообщение от одного химика из Лондона, что когда тот был ассистентом профессора Плейффера в Эдинбургском университете, Купер работал в лаборатории в качестве студента, но скоро оставил ее. Затем тот же самый химик однажды встретил Купера на морском берегу, но он был уже полной развалиной. По просьбе Аншюца тогдашний профессор химии Эдинбургского университета Крум-Браун ** просмотрел архив университета, но никаких

* Даже ссылки на Купера у историков химии (Ладенбурга, Коппа и др.), видимо, не повлияли на Аншюца.

** Крум-Браун был одним из первых приверженцев теории химического строения в Англии. В 1868 г. он стал преемником Плейффера по кафедре химии Эдинбургского университета. Одна из представленных им рекомендаций на эту должность была от Бутлерова (А. М. Б у т л е р о в. Научная и педагогическая деятельность. Сб. документов. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 320).

упоминаний о Купере не нашел. Теперь Крум-Браун уже сам продолжил поиски, заинтересовавшись судьбой Купера. От другого бывшего ассистента профессора Плейфера он узнал, что, по слухам, Купер находился некоторое время в приюте для умалишенных. Обратившись в бюро, ведавшее подобными учреждениями в Шотландии, Крум-Браун выяснил, что Купер действительно был в одном из таких лечебных заведений в качестве частного пациента с мая 1859 г. до ноября 1862 г., за исключением небольшого перерыва летом 1859 г., а затем был предоставлен заботам своей матери. В справке имелся также адрес родителей Купера. Крум-Браун отправился на родину Купера в шотландский городок Киркинтлох, недалеко от Глазго, и познакомился с его родными. Выяснилось, что Арчибальд Скотт Купер родился 31 марта 1831 г. в семье владельца большой хлопкопрядильной фабрики. После заболевания он действительно долго жил в этом городе, и многие вспоминали о нем как о «знакомой фигуре, прогуливавшейся с провожатым». Один из родственников Купера сообщил Крум-Брауну, что у него хранится дружественное письмо Куперу от некоего Берринга из городка Арнсберг в Вестфалии (Германии). Совершенно неожиданно Крум-Браун узнал, что его очень дальняя родственница, по счастливой случайности находившаяся у него в доме, знакома с Беррингом и даже знает его адрес. На запрос Крум-Брауна Берринг сообщил, что он часто встречался с Купером в Германии в 1852—1856 гг., они вместе учились там (Купер тогда увлекался философией) и расстались, когда его шотландский друг решил посвятить себя химии. В последнем письме из Парижа Купер сообщал Беррингу, что сделал открытие, на которое претендует также профессор Кекуле из Гейдельберга, хотя ошибочно, так как приоритет, без сомнения, принадлежит ему (Куперу).

В то же время и Аншоцу удалось узнать некоторые подробности о пребывании Купера в Париже. Купер, написав свое сообщение для «Докладов Парижской Академии наук», вручил его Вюрцу, который не был еще членом Академии и должен был передать статью Купера кому-либо из академиков. Но Вюрц, видимо, колебался сделать это, так как не разделял взглядов своего практиканта. В это время (в конце мая 1858 г.) появилась статья Кекуле. Купер был взбешен, надерзил Вюрцу и был



Арчибальд Скотт Купер

вынужден оставить его лабораторию. Сообщение Купера по его просьбе представил в «Доклады Парижской Академии наук» Дюма (14 июня) *. Вся эта история произвела тяжелое впечатление на Купера, и его парижские знакомые полагали, что именно с этого эпизода началась его болезнь.

Вернувшись в Шотландию, Купер занял место лабораторного ассистента профессора Плейфера, но по болезни вынужден был оставить работу. Когда после двух месяцев

* 23 июня Купер сделал доклад о своей новой химической теории в Парижском химическом обществе, еще не просуществовавшем и года. Однако, против обыкновения, протокол заседания ничего не говорит о том, что его доклад подвергся обсуждению (J. Jacques. Boutlerov, Couper et la Société chimique de Paris. Bull. Soc. chim. France, 1953, p. 530).

пребывания в лечебнице Купер вышел из нее, на него обрушились новые несчастья — сначала он потерял отца, а затем, говорят, на рыбной ловле, получил солнечный удар, который навсегда превратил его в беспомощное существо. Куперу было тогда 28 лет; прожив еще 34 года, он, всеми забытый, умер 11 марта 1892 г. Кекуле к тому времени достиг апогея своей славы. В том же году, в июне праздновался один из его юбилеев — 25-летие профессорской деятельности в Боннском университете.

Гентский университет

Гент — административный центр Восточной Фландрии, фламандской провинции Бельгии, был и в прежнее время крупнейшим центром текстильной промышленности этой страны. Город отличается прекрасными архитектурными сооружениями, в нем много мостов и каналов, так как он стоит на месте впадения в Шельду трех других рек. В городе имеется старинный университет, преподавание в котором велось в те времена на французском языке.

В течение многих лет до Кекуле кафедру химии в университете занимал Жозеф Мареска, уроженец Гента, математик по образованию, занявшийся затем медициной, а потом приглашенный читать химию. Помощником его был Франсуа Донни — скорее физик, чем химик, изобретательный ум которого был направлен на изготовление или усовершенствование различных аппаратов, применяемых в лаборатории. Преподавание химии ограничивалось чтением лекций и приемом у студентов экзаменов. Никаких практических занятий со студентами не проводилось. Прогрессивно настроенные деятели просвещения понимали ненормальность такого положения. Среди них был виднейший бельгийский химик Жан Серве Стас, живший и работавший в столице Бельгии Брюсселе. Стас был известен точнейшими для того времени определениями атомных весов.

Поэтому когда в конце марта 1858 г. Мареска умер, Стас через своих влиятельных знакомых в Министерстве внутренних дел (ведавшем просвещением) добился того, чтобы на кафедру химии был назначен не Донни, а вразрез с желанием его земляков *, кто-либо из немецких химиков,

* Для успокоения страстей (в бельгийских газетах появились многочисленные нападки на Стаса и министерство) Донни назначили профессором технической химии, поставив в независимое положение от будущего профессора химии.

вышедших из школы Либиха. Стас отправился «на смотрины» в Германию. Сначала его выбор остановился на Лимприхте, ассистенте Вёлера, но Либих и Бунзен горячо рекомендовали Стасу Кекуле, который благодаря пребыванию за границей, знанию французского языка и успешной преподавательской деятельности являлся более подходящей кандидатурой.

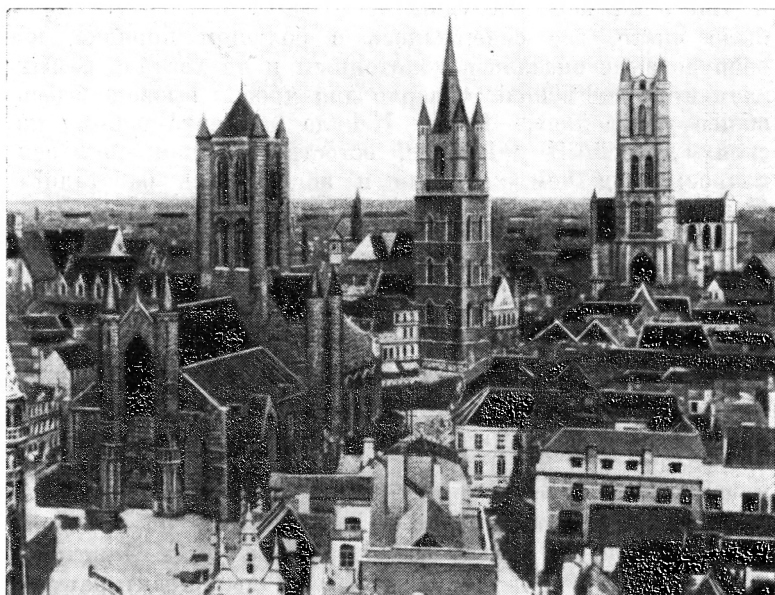
Либих писал Стасу: «Я думаю, что вы можете быть совершенно спокойны, приглашая д-ра Кекуле. Время покажет, что вы сделали самый лучший выбор. Бельгийцы достаточно разумны, чтобы понять, что без должного образования по химии не может быть в стране ни умелых сельских хозяев, ни промышленников, ни врачей; по крайней мере никто из них не сможет идти в ногу с успехами времени, и что слабый или посредственный преподаватель может лишит целое поколение выгод, которые оно бы получило благодаря хорошему преподавателю». Либих делает комплимент в адрес министра, который «в интересах университета и молодых студентов пожелал приобрести отличного преподавателя, невзирая на его религию* и страну его происхождения». Либих пишет также, что гарантией преподавательских способностей Кекуле служит его приват-доцентская деятельность, потому что немецкие студенты посещают лекции только таких приват-доцентов, от которых получают что-то экстраординарное.

Стас отправился к Кекуле в Гейдельберг. Оба химика понравились друг другу, и Кекуле принял предложение Стаса занять кафедру общей (неорганической и органической) химии в Гентском университете**.

Благодаря Либиха за рекомендацию, Кекуле пишет, что в его возрасте можно быть только довольным таким местом, что он надеется перестроить преподавание химии в Бельгии, организовать на обещанные средства лабораторию для студентов и что его только несколько беспокоят трудности чтения лекций на французском языке. Кекуле торопился в Гент, где занятия в университете уже начались. 18 ноября он прочел там первую лекцию. Недовольство приглашением на кафедру немца вместо «своего»

* По-видимому, имеется в виду то, что Кекуле был лютеранином, а гентцы — католиками.

** О жизни и деятельности Кекуле в Генте см. также: J. Gillis. J. Chem. Educ., 1961, v. 38, p. 118—122.



Гент

Донни захватило и студентов, среди которых преобладали профранцузские симпатии. Взрыв протеста ожидался уже на первой лекции Кекуле, и власти распорядились направить агентов тайной полиции, чтобы защитить профессора в случае необходимости. И действительно, студенты встретили Кекуле более чем холодно, хотя никаких враждебных выкриков себе не позволили. Прекрасно подготовленная лекция Кекуле на французском языке, особенно демонстрация опытов произвели такое впечатление на слушателей, что лед был растоплен, и у Кекуле вскоре установились со студентами прекрасные отношения. Он стал популярным, уважаемым профессором и впоследствии был даже избран деканом факультета.

Впечатления Кекуле от университета были довольно неблагоприятными. Внешне университет выглядел, как дворец, внутри же была необычайная теснота. Химическое отделение состояло из трех комнат: лаборатория 8×8 квадратных метров, несколько меньшая комната для реактивов

и еще одна комната «для профессора и весов». Везде было чисто, все содержалось в большом порядке, но оборудование оказалось допотопным и не хватало самых элементарных вещей. «Сверло для пробок вызвало здесь общее удивление»,— пишет Кекуле из Гента одному из своих друзей. И у Кекуле, естественно, напрашивался вопрос: «Над чем, как, где и когда здесь работали?» И далее (из того же письма): «Правда, благодаря медлительному ходу дела все, а особенно покупки, в высшей степени затруднено. Тут надо сначала подать администратору-инспектору смету расходов, торговец или ремесленник должен свой счет представить в четырех копиях, причём одну из них на гербовой бумаге, и т. д. Все имеет „законный“ ход, чудесно регламентировано, но очень непрактично».

Кекуле в первую очередь заботится о «маленьких улучшениях»: проведении газа* и т. п.; о больших улучшениях — расширении помещения, предназначенного для лабораторных занятий со студентами,— не приходилось вначале и думать. Лаборатория была пригодна только для занятий Кекуле и его личных практикантов, которых у него было с самого начала двое; оба переехали с Кекуле из Гейдельберга. Один из них — Байер — уже на второй день после приезда принялся за эксперимент, тогда как сам Кекуле долго не мог выбрать для этого времени, тем более что все вечера посвящал работе над «Учебником».

Ассистент Кекуле Глязер рассказывал о лаборатории: «Гентская университетская лаборатория находилась на третьем этаже здания университета. Личная лаборатория была рядом с аудиторией и имела пять рабочих мест», Кекуле «во время работы всегда думал вслух и обсуждал с работающими в личной лаборатории вопросы, которые его занимали... Относительно высоко в лаборатории была помещена воздушная баня для реакций в заплавленных трубках. В то время как мы вставали на скамейку или стул, чтобы наблюдать за термометром, шеф пренебрегал таким скучным методом и для освобождения избыточной мускульной силы смелым прыжком гимнаста достигал со своего места площадки с баней».

* Почти одновременно о том же заботился в Казанском университете Бутлеров.

Свой образ жизни в начале пребывания в Генте сам Кекуле описывает Эрленмейеру так: «Утром в 9 часов в лаборатории, там с 10 до 11½ тружды в неделю лекция.., в 12 — скромный бутерброд в лаборатории, в 4½ обед — апогей дня и затем вместе с сигарой (настоящая „гавана“ , вот как!) единственное удовольствие в жизни — солидная чашка кофе, и в 6 или 6½ опять в домашнюю дыру заниматься сначала пищеварением, а затем работой. Образ жизни прост. Отклонений не бывает, кроме воскресенья, когда еда в 1 час и затем обязательная прогулка ради здоровья. В театре больше никогда не была. Концерты и балы — в пренебрежении, пива — нет, визитов никаких не делаю. Если я при таком образе жизни не дослужусь до „ученого“, то это не моя вина; от „человека“ останется достаточно мало». Впоследствии, когда в лаборатории появились практиканты из студентов, Кекуле ежедневно работал в ней 7—8 часов, а затем каждый вечер с 8 до 12 или до часу ночи писал свой «Учебник».

Много лет спустя Кекуле вспоминал, что ему однажды сказал Либих в Гиссене: «Если Вы хотите стать химиком, Вы должны разрушать свое здоровье. В наши дни в химии ничего путного не выйдет из того, кто не разрушает свое здоровье учением».

По словам Кекуле, он верно следовал этому совету. «В течение многих лет мне было достаточно для сна четырех или даже трех часов. Одна ночь, проведенная за книгами, была не в счет, лишь если следовали друг за другом две или три, я ставил себе это в заслугу».

Практическое обучение студентов в лаборатории стало возможным только после ее расширения. Вскоре по переезде в Гент Кекуле пригласил Стаса ознакомиться с условиями, которые существовали для занятий химией в «химическом отделении» университета. Благодаря влиянию Стаса эти условия были быстро изменены к лучшему. «Правительство сейчас делает для одного Кекуле столько, сколько оно не делало для химического образования в течение 25 лет», — пишет Стас Либиху в 1859 г. В 1859—1861 гг. был надстроен новый этаж, который и был передан Кекуле; это была первая специально построенная химическая лаборатория в Бельгии.

Кекуле и его друзья-практиканты работали в лаборатории с утра до ночи, «впрочем, — как писал Кекуле в 1860 г., — ничего другого делать в Генте не остается».

В 1862 г. в лаборатории у Кекуле было уже около 40 студентов, он разделил их на две группы. «Вместе с этими бездельниками у меня работают еще три раза в неделю во второй половине дня восемь русских и один грек», но эти слова из письма Кекуле Стасу не отвечают действительности. Вероятно, русскими Кекуле называет поляков, а может быть, и других славян, потому что первым русским в его лаборатории был Попов, поступивший туда в 1871 г. (см. стр. 182) *.

Заботы Кекуле о бесперебойном подводе газа в лабораторию привели его к близкому знакомству с директором газового завода англичанином Дрори, который занимал в Генте, кроме того, официальный пост консула. Летом 1862 г. Кекуле женился на одной из дочерей Дрори — Стефании, а затем отправился с ней в свадебное путешествие. На следующий год Стефания Кекуле после рождения сына умерла от «послеродовой лихорадки». Некоторое время Кекуле был безутешен; Стас и Либих советовали ему искать забвения в работе. Либих, незадолго до этого потерявший дочь, писал: «Я нашел в работе единственное и лучшее облегчение, которое никто не может дать нам, на которых падает такой удар».

Но Кекуле поневоле должен был отвлечься от своего горя, потому что увеличивалось не только число студентов, но, сменяя друг друга, в его гентскую лабораторию приходили все новые вольнопрактикующие химики. В разное время в ней, кроме будущего Нобелевского лауреата и профессора химии в Берлинском, Страсбургском и Мюнхенском университетах Адольфа Байера, работали многие химики, ставшие в будущем крупными учеными: Ганс Гюбнер — преемник Вёлера по Гёттингенскому университету; Альберт Ладенбург — профессор химии в Бреслау и известный историк химии; Карл Вихельхаус — профессор химической технологии в Берлине, автор термина «валентность»; Эдуард Линнеман — профессор химии в Праге; Вильгельм Кёрнер — профессор химии в Милане; автор «абсолютного метода» определения орто-, мета- и параположения заместителей в двузамещенных бензолах; Джордж Фостер и Джеймс Дьюар — профессора химии

* Правда, недолгое время в лаборатории Кекуле в Гейдельберге работал Валериан Савич из Харькова, в 1862 г. умерший за границей.

в Англии; Теодор Свартс — преемник Кекуле по Гентскому университету.

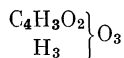
Экспериментальными исследованиями в лаборатории Кекуле начал заниматься в 1860 г. Сначала тема их была генетически связана с его исследованием отношения между уксусной и гликолевой кислотами. Затем следует большой цикл работ, посвященных дикарбоновым кислотам алифатического ряда. С 1865 г. началась серия знаменитых теоретических и экспериментальных исследований производных бензола, кислот, фенолов, сернистых аналогов последних, а также диазосоединений. Этому циклу работ Кекуле посвящены главы IX и XIII, а здесь рассмотрим только работы, им предшествовавшие.

Сначала Кекуле пытался провести реакцию, аналогичную превращению уксусной кислоты в хлоруксусную, а последней в гликолевую



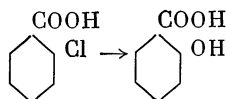
с другими алифатическими кислотами, а также добиться перехода салициловой кислоты в ортохлорбензойную (конечно, понятия об ортоположении заместителей и вообще о строении бензола тогда еще не было) и обратно.

В первой части этой программы Кекуле удалось то, что не удавалось другим немецким (Кольбе) и английским (Перкин) химикам. В присутствии небольшого количества воды действием брома на янтарную кислоту $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ Кекуле получил (1860) моно- и дибромянтарные кислоты, которые затем были превращены им в яблочную $\text{HOOC} \cdot \text{CHON} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ и (оптически неактивную) винную кислоты $\text{HOOC} \cdot \text{CHON} \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$. Свои взгляды и выводы относительно основности кислот Кекуле поясняет при помощи типичских формул, сопоставляемых с простым или кратным типами воды. Например, формула яблочной кислоты:



является производной тройного типа воды $3\text{H}_2\text{O}$. Начиная с этой работы, Кекуле снова употребляет атомные знаки элементов, как и в более ранней работе о тиоуксусной кислоте. Что касается опытов с салициловой кислотой,

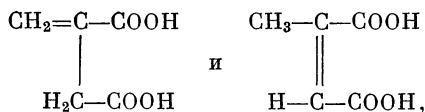
то вторую часть программы — переход от хлорбензойной кислоты к салициловой



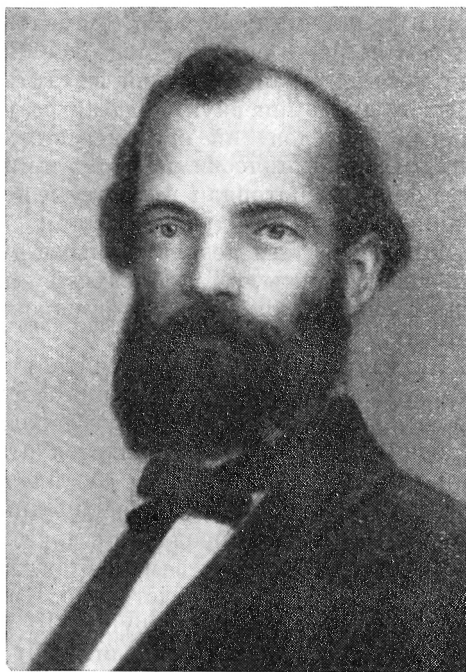
ему, несмотря на многочисленные попытки, не удалось осуществить, однако попутно он получил много других соединений.

В 1861, 1862 и 1864 гг. Кекуле опубликовал 12 сообщений (перерыв в работе, по всей вероятности, связан с личными причинами) о своих исследованиях дикарбоновых кислот. Изучение их он начал с фумаровой и малеиновой кислот, т. е. транс- и цис-кислот строения $\text{HOOC} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Изомерия их была уже твердо установлена, и Кекуле хотел выяснить, не образуют ли они ряд кислот, аналогичных яблочной и винной, но содержащих на два атома водорода меньше. Оказалось, что при действии брома или водорода в момент выделения изучаемые кислоты переходят в уже известные Кекуле дибромянтарную и янтарную кислоты. Это был неожиданный для Кекуле результат: он открыл реакции присоединения в ряду непредельных кислот. Кекуле не выяснил, конечно, причину изомерии фумаровой и малеиновой кислот, но установил связь между ними и насыщенными кислотами, что привело его к очень удачной аналогии, а именно: фумаровая кислота относится к яблочной так, как этилен к этиловому спирту, и т. д.

Далее (1861) Кекуле проводит сравнительное исследование итаконовой и цитраконовой кислот:



которые способны давать циклические ангидриды, сближая первую кислоту с фумаровой, а вторую с малеиновой. Кекуле была получена, в частности, присоединением двух атомов водорода «пировинная» (метилянтарная) кислота, а присоединением брома к итаконовой кислоте — итадибромпировинная кислота.



А. Кекуле (1866 г.)

Очевидно, что никакого представления о строении этих кислот у Кекуле не было. Это особенно видно из обсуждения им различных возможностей отщепления молекул HBr от дибромянтарной кислоты. Экспериментальные данные этой работы оказались к тому же неполными и не всегда верными*.

В сентябре 1861 г. в Шпейере состоялось очередное собрание немецких естествоиспытателей и врачей. Именно здесь, на химической секции 19 сентября Бутлеров выступил со своим основополагающим докладом «О химическом строении веществ». Через два дня Кекуле сделал сообщение о своих исследованиях органических кислот. В его

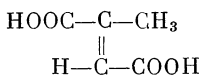
* В 1896—1906 гг. в одной из германских лабораторий серия экспериментов Кекуле с двухосновными кислотами была повторена.

докладе присутствующих поразил полный отказ Кекуле от всяких формул, кроме эмпирических, тем более удивительный, что он сам широко ввел в употребление смешанные типы. Двумя месяцами ранее в одной из статей, доложенных Бельгийской академии наук, излагая результаты экспериментальных исследований органических кислот, Кекуле еще пользуется типическими формулами. Он пишет при этом, что они уже потеряли простоту и ясность, свойственные типическому методу написания формул, что иногда они могут оказаться недостаточными для того, чтобы охватить новые факты. «Такой случай представляет присоединение водорода и брома к фумаровой и итаконовой кислотам».

И далее Кекуле поясняет, что он считает нужным выразить определенным способом написания формул. Например, то, что кислород, соединенный с углеродом одной из своих двух единиц сродства, отщепляется от углеродной группы легче, чем в случае, если он соединен двумя единицами сродства; или что водород, соединенный с углеродом посредством атома кислорода или другого элемента, также легче отщепляется или замещается, чем водород, соединенный с углеродом непосредственно. Причем «химическая природа» водорода в такой группе ОН (или, вернее, химическая природа места, которое занимают атомы водорода) зависит от химической природы элементов, находящихся поблизости в молекуле. Легко замещается на металл тот водород, который находится вблизи *двух* атомов кислорода; он не обладает этим свойством, если помещен по соседству только одного атома кислорода. Казалось бы, Кекуле очень близко подошел к идеям теории химического строения, высказанным Бутлеровым в 1861 г. Тем не менее очевидно, что Кекуле чувствовал себя в тупике, потому что в Шпейере он объяснил свой отказ от типических формул и переход к эмпирическим не только тем, что он хочет избежать путаницы (неизбежной, когда каждый химик имеет обыкновение писать формулы по-своему), но и тем, что ни одним из способов *невозможно* одновременно в простой и ясной форме выразить отношения и свойства всех веществ, о которых идет речь». Таким образом, изучение непредельных органических кислот, а особенно реакций присоединения к ним вызвало у Кекуле разочарование в теории типов, но в то же время не привело его еще к теории химического строения.

И все же, несмотря на шпейерскую декларацию Кекуле, в его статьях той же серии типические формулы появились снова.

Вернувшись из Шпейера, Кекуле продолжал работать с неопределенными кислотами, причем в орбиту своих исследований включил еще мезакановую кислоту:



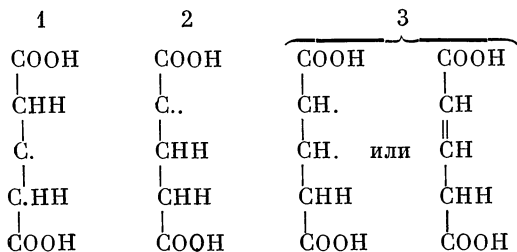
изомер ита- и цитракановых кислот.

Перед Кекуле возникла необходимость объяснить следующие факты: 1) изомерию фумаровой и малеиновой кислот; 2) образование из них при присоединении водорода янтарной кислоты; 3) изомерию ита-, цитра- и мезакановых кислот; 4) образование из них при присоединении водорода одной и той же «ширвинной кислоты»; 5) превращение каждой из этих трех кислот при присоединении 2Br в соответствующие изомерные бромсодержащие кислоты. Кекуле попытался объяснить эти факты следующим образом. Пусть в янтарной кислоте имеется два атома углерода, с каждым из которых связано два атома водорода (что, конечно, правильно), тогда удаление от одного из таких атомов углерода обоих атомов водорода приведет к образованию одной из изомерной кислот (фумаровой или малеиновой), а удаление двух атомов водорода от другого атома углерода — к образованию другой кислоты. Ту же самую мысль можно, по Кекуле, выразить в другой форме: «В том месте молекулы, откуда удалены оба атома водорода, две единицы сродства углерода не насыщены. Здесь имеется, так сказать, *лакуна*..., в этом месте углеродные атомы некоторым образом сдвигаются, так что два углеродных атома участвуют в соединении друг с другом каждый двумя единицами сродства». Это, конечно, идея двойной связи, тогда как выше Кекуле допускал существование двухатомного углерода, что противоречило его взгляду на неизменную атомность элементов (см. далее). Эрленмейер сразу же заметил, что две приведенные формулировки Кекуле не выражают одной и той же мысли: первая предполагает удаление двух атомов водорода от одного и того же углерода, вторая — от разных. Возражая Кекуле, Бутлеров писал в 1863 г. относительно первой формулировки, что «нет никакой химической причины для того, чтобы образо-

вавшиеся в обоих случаях ненасыщенные молекулы были бы различными, как это думает Кекуле. При этом не видно, следуя точке зрения Кекуле, почему немислим третий случай, когда каждый атом углерода терял бы один атом водорода»*. Аналогично Кекуле объясняет изомерию ита-, цитра- и мезаконовых кислот, но, как мы знаем, здесь неверно уже само предположение, что в них имеется по три атома углерода, каждый из которых соединен с двумя атомами углерода. Образование изомерных бромсодержащих кислот, по мнению Кекуле, объясняется тем, что бром занимает место лакун и, следовательно, число бромпроизводных кислот должно точно отвечать числу кислот с лакунами в различных положениях.

Кекуле не развивает свои, в данном случае, несомненно, ошибочные мысли, так как, по его словам, не хочет заслужить упрека, что он прибегает к беспочвенным гипотезам.

В 1865 г. Кекуле прекращает исследования неопределенных кислот и поручает эту работу своему ассистенту Свартсу, который пояснял строение этих кислот уже структурными формулами, но также с лакунами. Представляя в 1867 г. работу Свартса для публикации в Бюллетене Бельгийской королевской академии**, Кекуле высказал и свои соображения. В частности, ита-, цитра- и мезаконовой кислотам он приписал формулы соответственно 1, 2 и 3:



Кроме упомянутых работ, в 1863 и 1864 гг. Кекуле изучал побочные продукты бромирования янтарной кислоты, действие бромистого водорода на «многоатомные кислоты», иными словами на оксикарбоновые кислоты. В одной из работ 1864 г. он отстаивал перед Вюрцем свой приоритет

* «Столетие теории химического строения». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 73.

** Кекуле был избран членом этой Академии в декабре 1864 г.

в объяснении природы гликолевой и молочной кислот*. Интересные результаты получены Кекуле при электролизе двухосновных кислот (1864). Как он и предвидел, из янтарной кислоты получился этилен, а из фумаровой и малеиновой — ацетилен, но эту работу он не довел до конца. Наконец, исследуя в том же году действие йодистого водорода на многоатомные кислоты, Кекуле открыл метод получения йодпроизводных при действии на ароматические соединения йода совместно с йодноватой кислотой HJO_3 .

Однако чувствуется, что интерес Кекуле к исследованиям органических кислот стал угасать. Следующий 1865 г. ознаменовался началом новой серии экспериментальных исследований, уже вдохновленных теоретическими соображениями о строении бензола.

* Ю. С. Мусабеков. Шарль Адольф Вюрц. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 38.

Международный конгресс химиков в 1860 г. и атомно-молекулярная теория

Смутное время в теоретической химии. Уже из предыдущих глав видно, что к началу 60-х годов XIX в. теоретическая химия находилась в довольно хаотическом состоянии. Существовало много принципиально различных подходов к истолкованию природы органических соединений (пережитки электрохимической теории радикалов, теория, а вернее, теории углеродистых типов, теория минеральных типов Жерара, а также различные эклектические сочетания их). Это находило свое отражение в разнообразии «рациональных», отвечающих тому или иному теоретическому представлению формул. Кроме того, химики не были единодушны в вопросе, какими знаками — атомными или эквивалентными — изображать элементы в формулах, как отличать эти знаки друг от друга. Не было должного разграничения терминов «эквивалент», «атом» и «молекула». К этому применялось и другое далеко не побочное обстоятельство: атомные веса элементов в работах разных авторов отличались друг от друга иногда в два и более раз. Особенно значительным было расхождение в молекулярных весах, так как химики, как правило, имели два различных подхода при определении молекулярных весов неорганических и органических соединений.

Очевидно, в описываемый период никакое дальнейшее продвижение вперед в теоретической химии не было возможным, пока не были точно определены и разграничены понятия эквивалента, атома, молекулы и не была достигнута рациональная унификация атомных и молекулярных весов. Когда это было достигнуто, на рубеже шестого десятилетия прошлого века, теоретическая химия шагнула далеко вперед — возникла классическая теория химического строения и была создана периодическая система элементов.

Устранению хаоса в теоретической химии, а косвенно и достижению ее только что названных величайших успехов в огромной мере способствовал Международный конгресс химиков, состоявшийся в Карлсруэ 3—5 сентября 1860 г. Этот конгресс был созван по инициативе Кекуле.

Роль Кекуле в подготовке Конгресса. В упомянутом двухтомнике Аншюц публикует интересные материалы об участии Кекуле в подготовке и проведении конгресса. Им же в приложении опубликован впервые полный текст составленных Вюрцем протоколов конгресса. Частично материалы, содержащиеся в книге Аншюца, переведены на русский язык *. Судя по книге Аншюца, ему не была известна статья кого-либо из участников конгресса. Между тем такая статья есть — это письмо Менделеева Воскресенскому **, напечатанное в ноябре 1860 г. и датированное 7 сентября 1860 г., т. е. оно написано под самым свежим впечатлением о конгрессе. Это письмо-статья Менделеева неоднократно переиздавалось ***. Кроме того, в русской печати появилась анонимная хроникальная заметка **** о конгрессе, которая, по всей вероятности, написана одним из присутствовавших на конгрессе русских химиков (возможно, Бородиным *****). Сопоставление и анализ материалов, опубликованных Аншюцом, письма Менделеева и других статей о конгрессе — одной на французском языке, а другой, упомянутой выше, на русском — позволяет осветить до некоторой степени по-новому работу конгресса и позиции отдельных ученых, в том числе и Кекуле *****.

* М. Н. Младенцев и В. Е. Тищенко. Дмитрий Иванович Менделеев, его жизнь и деятельность, т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1938, стр. 243—250.

** Н. А. Фигуровский и К. Ц. Елагина. Александр Абрамович Воскресенский (1809—1880). Тр. Ин-та ист. ест. и техн., т. 18, 1958, стр. 213—235.

*** См., например, М. Н. Младенцев и В. Е. Тищенко. Указ. соч., стр. 250—258; последний раз в кн.: Д. И. Менделеев. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 660—669; См. также Н. А. Фигуровский. Дмитрий Иванович Менделеев. 1834—1907. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 44 и сл.

**** Перепечатана в кн.: Н. А. Фигуровский и Ю. И. Соловьев. Николай Николаевич Зинин. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 199—203.

***** Правда, об участии Бородина в деятельности Конгресса известно мало (Н. А. Фигуровский и Ю. И. Соловьев. Александр Порфирьевич Бородин. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 50 и сл.).

***** М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии

Далее мы коснемся истории подготовки конгресса и его проведения главным образом постольку, поскольку это будет связано с именем Кекуле. При этом кое-какие положения в литературе о конгрессе, даже самой новой, будут пересмотрены.

В 1859 г. во время осенних каникул Кекуле посетил Вельтцина в Карлсруэ (небольшой город в Великом герцогстве Баден), где последний руководил хорошо оборудованным Химическим институтом при Высшей технической школе. Кекуле рассказал Вельтцину о своем желании организовать международный съезд химиков для обсуждения центральных понятий химии — атома, молекулы, эквивалента; съезд помог бы достигнуть согласия между химиками по этому вопросу, а также по вопросу написания формул. Вельтцин горячо поддерживал эту идею* и попытался привлечь к работе по организации съезда Вюрца во Франции и Гоффмана в Англии. Вюрц поддерживал это предложение, тогда как Гоффман уклонился от активного участия в подготовке конгресса. В письме Вельтцину в марте 1860 г. Кекуле выражает свою радость по поводу того, что Вюрц пожелал выступить «в роли первого любовника» и соглашается с предложением Вельтцина о том, чтобы они двое и Вюрц образовали своего рода оргкомитет по созыву конгресса и распределили между собой роли в переписке с другими химиками. Кекуле брал на себя англичан, бельгийцев и некоторых хорошо знакомых ему немецких химиков — Либиха, Вилля и др., Вельтцин — остальных немецких химиков и переписку с русскими учеными, Вюрц — французских химиков. Особенно беспокоила Кекуле позиция «великих людей науки» — Либиха, Вёлера, Бунзена и др.

Кекуле предложил поставить перед конгрессом следующие основные задачи:

«1. Путем обмена мнений и обсуждения отдельных

(до 1860 г.). М., Изд-во АН СССР, 1961, гл. V. Он же. К столетию первого Международного конгресса химиков в Карлсруэ. *Вопр. ист. ест. и техн.*, 1960, вып. 10, стр. 24—34; см. также: В. И. Куринной. Очерк развития химической атомистики в XIX в., М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 143 и сл., где основное внимание уделено влиянию конгресса на установление правильных атомных весов.

* C. de Milt. Carl Weltzein [правильно Weltzien] and the Congress at Karlsruhe. *Chymia*, № 1, 1948, p. 152—169.



А. Бекуле (шарж 1860 г.)

главных вопросов стовориться относительно того, какая из современных теорий заслуживает предпочтения.

2. Достичь согласия или по крайней мере подготовить его для того, чтобы выразить одинаковые мысли в одинаковой форме как на словах, так и письменно. Например:

а) установить, какие слова следует применять для определенных понятий, а именно: эквивалент, атом, молекула, атомный, основной, атомность, основность, двух- или четырехатомный и т. д. и т. д.;

б) установить, какими символами обозначать атомы и какими эквиваленты...;

в) выработать соглашение относительно способа написания рациональных формул...;

г) сделать шаг к подготовке целесообразной и рациональной номенклатуры».

Одну из важных задач Кекуле видит в том, чтобы доказать на конгрессе приложимость теории типов также и к неорганическим соединениям (в этом пункте он рассчитывал на поддержку Одлинга). Кроме того, он считает, что и в неорганической химии с успехом можно применить объяснение, основанное на прилепении друг к другу одинаковых атомов. Все это Кекуле называет в письме к Вельтцину «революционными планами».

Кекуле не рассчитывал на то, что на конгрессе удастся договориться по всем вопросам, и поэтому предлагал создать комиссию из небольшого числа химиков, которая должна была бы некоторые пункты разработать подробнее в виде предложений для следующего конгресса. Кекуле не считал возможным, чтобы на проектируемом конгрессе большинство навязывало свою точку зрения меньшинству или, тем более, отсутствующим; по его мнению, достаточно, если дискуссия поможет разъяснить спорные вопросы и устранить некоторые заблуждения.

В конце марта 1860 г. в Париже произошла встреча Кекуле, Вельтцина и Роско (от англичан) с Вюрцем, где была достигнута более полная договоренность относительно организации конгресса.

В эту поездку Кекуле был избран членом Парижского химического общества. Но, по его словам, эти выборы следовало бы кассировать, так как на заседании отсутствовали президент Общества, четыре вице-президента, все члены Совета и вообще не было кворума. Какой контраст с тем временем, когда в Обществе, только что организо-



Карл Вельтцин

важное молодыми химиками, вступали те, кто был горячо заинтересован в его работе!*

В начале июля 1860 г. приглашение на конгресс было уже отпечатано на трех языках. Оно начиналось так: «Химия пришла к такому положению, что нижеподписавшиеся считают целесообразным проложить путь к единению по некоторым из важнейших пунктов путем встречи возможно большего числа химиков, занятых этой наукой и преподающих ее. Поэтому нижеподписавшиеся позволяют себе пригласить на международный съезд всех своих коллег, имеющих право, благодаря своему положению и работам, на подачу голоса в нашей науке». Дальнейшая

* J. Jacques et G. V. Bykov. Nouveaux matériaux concernant l'histoire de la Société chimique de Paris. Bull. Soc. chim. France, 1959, p. 1205—1210.

часть приглашения, говорящая о задачах, программе и организации на конгрессе комиссии, совпадает почти полностью с тем, что предлагал Кекуле в письме Вельтцину. После уведомления о том, что организацией съезда до его открытия ведает Вельтцин, и просьбы сообщить ему о согласии на участие, следует обращение к получившим приглашение способствовать его дальнейшему распространению, «чтобы по возможности не обойти кого-либо из ученых, имеющих на то право и которых мы могли бы по недосмотру не пригласить».

Это приглашение подписали многие видные химики. Однако Либих, подписав приглашение, пожелав успеха конгрессу в достижении его цели и сообщив о своей готовности подписаться под его решениями, поставил Кекуле в известность, что сам он ввиду болезненного состояния приехать не сможет. Некоторые же химики, например, Кольбе и Бертло, прямо заявили, что они находятся в оппозиции к идее созыва такого конгресса.

Но уже после того как все основное было согласовано между Кекуле и Вельтцином, они продолжали переписываться о, так сказать, дирижировании работой конгресса.

Так, Вельтцин предложил выбрать постоянного председателя конгресса. Кекуле пишет в ответ: «Я считаю избрание постоянных председателей чрезвычайно *неудобным* и, может быть, *опасным* для дела. Неудобным потому, что среди важных господ, которые могут приехать, едва ли можно сделать выбор так, чтобы не обидеть кого-либо другого... Опасным же постоянный председатель может стать потому, что он оказывал бы слишком большое влияние на ход обсуждения и таким образом мог бы забрать все дело в свои руки... Эти высокие господа, которых можно избрать в председатели (а в их число Кекуле включает Либиха и Дюма. — Г. Б.), не так ясно видят, что нужно науке для ее дальнейшего развития; если мы передадим дело в их руки, оно может быть сразу потеряно» (Надо признать, что здесь Кекуле был прав: один из «высоких господ» — Дюма действительно отрицательно повлиял на работу конгресса в завершающей стадии.) Чтобы не допустить этого, Кекуле предлагает, во-первых, избирать на каждое заседание конгресса нового председателя, у которого «не будет достаточно ни влияния, ни времени, чтобы дать делу неправильный ход, а если бы он это и сделал, то перемена правления даст возможность вновь поставить



Адольф Вюри

дело на правильный путь»; во-вторых, создать секретариат («Я считаю секретарей важнее председателей!») из деятельных молодых людей разных наций (или языков), чтобы они могли помогать в переводе и в подготовке отчетов о заседаниях к печати. «Действительное ведение дел находилось бы в руках секретариата. Образ правления был бы конституционным, а секретари — ответственными министрами... Я предвижу успех лишь в том случае, если дельные и старательные головы нового направления в виде конституционного секретариата возьмут в свои руки интеллектуальное руководство».

Наконец, Кекуле выступает против заслушивания на конгрессе большого числа докладов. «Они могут служить лишь к тому, чтобы заполнить время, и делу принесут

мало пользы». Гораздо важнее, по его мнению, выделить в программе конгресса вопросы, по которым следует вести дискуссию. «Если затем кто-либо захочет сделать подробное сообщение об обсуждаемом предмете, то это будет желательным и облегчит обмен мнениями. Если, таким образом, в первые дни будут со всех сторон рассмотрены действительно теоретические вопросы, то следующие дни будут посвящены обсуждению вопросов формы. Путем голосования будет установлено не то, какой взгляд или какая форма заслуживает предпочтения перед другими, а те из них, которые получили большинство голосов присутствующих химиков. Я думаю, что только таким путем действительно можно что-нибудь сделать. Если мы хотим чего-нибудь достичь, то отдельное лицо должно отступить на задний план и каждый в отдельности должен пожертвовать своей личностью. Мне кажется, что заранее заявленные доклады противоречат этой цели. Я думаю, что собрание имеет задачей не выслушивать отдельные, хотя бы остроумные доклады, а обсудить критически всю область химической философии... Программа, стремящаяся непосредственно к практическим результатам, есть наша первая потребность».

Организация рабочих органов конгресса и порядок его работы были осуществлены так, как наметил Кекуле. «Это был *его* конгресс», — говорит с некоторым основанием Аншюц.

На конгресс съехалось около 140 химиков разных стран. Оказалось, что из 45 человек, подписавших приглашение, около половины (главным образом французы) не прибыли*.

* Из России были: Бородин, Менделеев, Зинин и Шишков из Петербурга; Савич из Харькова (фактически он уже давно жил за границей), Натансон и Лесинский из Варшавы. Из них приглашение подписывал только Зинин. Кроме него, приглашение подписали Бекетов, Соколов, Фрицше и Энгельгардт (которого Аншюц ошибочно считает немцем), но на конгресс они не приехали. Пригласить Бутлерова Вельтцину настоятельно рекомендовал Вюрц. Вельтцин, видимо, писал Бутлерову и получил в ответ предложение «предпринять объединенными силами составление учебника по неорганической химии». Ту же мысль и в то же время Бутлеров развил в одной своей статье на русском языке (А. М. Б у т л е р о в. Соч., т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 143). На конгресс Бутлеров не поехал, потому что был назначен ректором Казанского университета. Почему его подписи нет под приглашением, неизвестно.

Председателем конгресса в первый день был избран Вельтцин (после отказа Бунзена), во второй — Буссенго, который во вступительной речи заметил, что «наука не стареет, стареем мы». В третий день председателем был избран (после отказа Коппа) только что приехавший Дюма, т. е. один из тех «высоких господ», против которых Кекуле заранее предостерегал Вельтцина. Секретарями были избраны: от немцев — Штреккер*, от французов — Вюрц, от англичан — Роско (которого заменил затем Одлинг), от русских — Шишков, т. е. все «дельные молодые люди нового направления», как и хотел Кекуле. Сам он был также избран в секретариат в знак признательности за идею созыва конгресса. По предложению Кекуле была избрана комиссия из 30 человек**.

Далее мы опишем работу конгресса, следуя протоколу Вюрца (с некоторыми поправками) и уделяя, понятно, главное внимание Кекуле.

Первое пленарное заседание конгресса. Это заседание началось со вступительного слова Вельтцина, где он упоминает о том, что мысль о созыве конгресса принадлежит Кекуле. После выборов председателя и секретарей слово для изложения вопросов, предлагаемых для обсуждения на конгрессе, предоставляется Кекуле. В протоколе Вюрца содержание выступления Кекуле не раскрыто, но можно думать, что оно в основном совпадает с программой, изложенной им в письме к Вельтцину. У Менделеева сказано также коротко: «Кекуле изложил сущность вопросов, составляющих предмет разноречий». В хроникальной заметке на русском языке: «Кекуле изложил вопросы, подлежащие решению, и предложил составить комиссию для их предварительного формулирования».

Первое заседание комиссии. Председатель Копп объявил начало дискуссии о понятиях атома и молекулы. Кекуле предлагает различить эти два понятия, а также различать в принципе понятия физической молекулы и химической молекулы.

Против второго предложения выступил Канницаро. По его мнению, существуют только физические молекулы,

* Адольф Штреккер (1822—1871), так же как и Кекуле, уроженец Дармштадта. Был ассистентом Либиха и приват-доцентом при Гиссенском университете, во время конгресса — профессор химии в Тюбингенском университете.

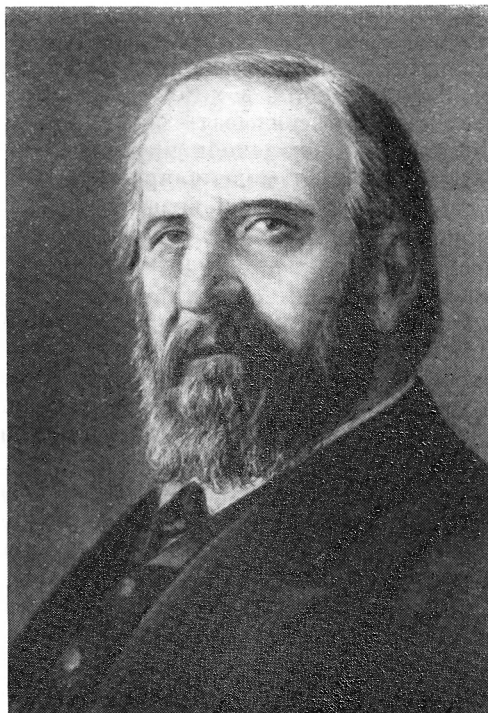
** Из русских в нее вошли Зинин, Шишков и Менделеев.

а химические молекулы суть не что иное, как молекулы газа, и для суждения о них имеется основа в виде закона Ампера — Авогадро. Кекуле, наоборот, считает, что только химические данные должны служить для определения молекулы (химической), а данные физики должны привлекаться только для контроля. Из дальнейшей дискуссии и резюме председателя видно, что это положение Кекуле встретило большее сочувствие.

Комиссией были сформулированы три вопроса. Первый — «Следует ли установить различие между терминами *молекула* и *атом*, называя молекулами самые малые количества тел, которые вступают в реакцию или выделяются при ней и которые еще сравнимы в том, что имеет отношение к физическим свойствам, а атомами самые малые количества тел, содержащиеся в молекулах?» Второй вопрос «может ли выражение *сложный атом* быть устранено или заменено выражениями *радикал* или *остаток*?» для современного читателя довольно странен, но не надо забывать, что он был поставлен тогда, когда хаотическое состояние химической терминологии достигло кульминационного пункта. Впрочем этот вопрос был поднят независимо от Кекуле, и он, видимо, в его обсуждении участия не принимал.

Третий вопрос об эквивалентах, поставленный председателем в соответствии с программой Кекуле, был сформулирован так: «Понятие эквивалентов эмпирическое и независимое от понятий молекулы и атома». В связи с этим возник вопрос и об обозначениях. Кекуле заявил, что можно принять либо систему молекулярно-атомистических обозначений, либо систему обозначений при помощи эквивалентов, но важно, чтобы раз принятая система затем строго проводилась. Не этим ли принципом руководствовался Кекуле, последовательно применяя в своем учебнике типический способ написания формул, уже после того, как сам перестал питать к нему пиетет?

Второе пленарное заседание конгресса. После доклада Штреккера о вопросах, сформулированных комиссией, с большой речью о первом из них выступил Кекуле. Заметив с самого начала (очевидно, отвечая на чье-то мнение), что атомистическая гипотеза представляется ему более предпочтительной, чем динамическая, Кекуле снова развивает свою мысль об отличии понятия «химическая молекула» от понятия «физическая молекула». В ответ на



Станислао Канницаро

это Канницаро заявляет, что различие между физическими и химическими молекулами ему не кажется ни необходимым, ни ясно установленным *. Вюрц высказывается в том смысле, что это вопрос второстепенный и может быть отложен. Что же касается остальных вопросов о молекулах, атомах и эквивалентах, то присутствовавшие почти единодушно подняли руки за утвердительный ответ на вопросы комиссии **.

* В хроникальной заметке на русском языке говорится, что по этому вопросу против Кекуле выступил с «блестящей импровизацией генуэзский химик Канницаро», и более подробно, чем у Вюрца или Менделеева, излагается содержание этого выступления.

** В протоколе Вюрца, однако, сказано, что будто бы в результате дискуссии конгресс не пришел ни к какому решению. Меж-

Второе заседание комиссии происходило также под председательством Коппа. Кекуле выступает первым, формулируя свою точку зрения на атомно-молекулярное и эквивалентное обозначения в химии. Канницаро настаивает на необходимости связывать обозначения с соображениями об объемах (в конечном итоге с представлениями о правильных атомных и молекулярных весах). Председатель предлагает поставить конгрессу вопрос: «Желательно ли привести в гармонию с новейшим прогрессом науки химическое обозначение, удваивая некоторые числа атомных весов?»

Третье заседание комиссии под председательством Дюма*. Кекуле снова формулирует, как пишет Вюрц в протоколе, в несколько смягченной форме последний вопрос: «Позволяет ли новейший прогресс науки внести изменения в обозначения и т. д.?» Штреккер предлагает принять принцип атомистического обозначения. Выступает Дюма. В речи, «не лишенной местами истинного красноречия» (Менделеев), он указывает на ущерб, который причиняет разноречивость в обозначениях как преподаванию химии, так и промышленности. Он предлагает вернуться к атомным обозначениям Берцелиуса, внося необходимые поправки. Авторитет «высокого господина» был таков, что Вюрц явно покривил душой, когда тут же поддержал Дюма: «Г-н Вюрц счастлив признать, что г-н Дюма поставил вопрос на правильную основу, и думает, что надо вернуться к принципам атомных весов и обозначениям Берцелиуса» (протокол). Тут же Вюрц делает несколько критических выпадов в адрес Жерара. После обсуждения, в котором принимали участие Канницаро и Кекуле, послед-

ду тем Менделеев прямо пишет: «По предложению президента (Буссенго.— Г. Б.), те, которые были согласны принять эти положения, подняли руки. Оказалось, что согласна наибольшая часть собрания. Затем предложено было поднять руки тем, кто отвергает положения; поднялась было одна рука, но и та тотчас опустилась. Результат неожиданно единодушный и важный». Анализируя все высказывания, М. Г. Фаерштейн приходит к выводу, что протокол Вюрца в этой части неполон, а может быть, недостаточно объективен и что конгресс определенно высказал свое мнение по данному вопросу.

* Такую последовательность заседаний комиссии дает Вюрц, и вряд ли можно думать, что он в этом вопросе ошибается. Между тем Менделеев пишет тоже о трех заседаниях комиссии, причем первое (по Вюрцу) он расчленяет на два, а два следующих объединяет в одно.

ний заявил, что, по его мнению, вопрос готов для обсуждения на конгрессе, и предложил поручить бюро (которое, по-видимому, было составлено из секретарей и председателя комиссии) сформулировать его. Предложение Кекуле было принято.

Третье (и последнее) пленарное заседание конгресса. В начале заседания секретари зачитывают сформулированные бюро вопросы (теперь их стало уже три): «Желательно ли привести в соответствие с прогрессом науки химическое обозначение?», «Следует ли принять снова принципы Берцелиуса относительно обозначения, внося в них некоторые изменения?» и «Желательно ли отличать при помощи особых знаков новые химические символы от тех, которые были обычны в употреблении пятнадцать лет назад?»

Хотя теперь вопросы касаются, казалось бы, только формы, в действительности они были тесно связаны с признанием или отрицанием новых взглядов на атом и молекулу. Первым выступил Канницаро. Положительный ответ на первый вопрос для него был само собою разумеющимся, но он был против постановки второго вопроса. По его мнению, только система Жерара, хотя и с некоторыми поправками, может быть применена для изображения атомов символами. Ссылка на Берцелиуса тянет химию назад. Взгляды Берцелиуса глубоко отличаются от взглядов Авогадро, Ампера, Дюма (и Канницаро не удержался от поклона в сторону «высокого господина») и Жерара. Наконец, сказал Канницаро, система Жерара приобретает сторонников каждый день. «Уже сегодня она принята большинством молодых химиков, тех, кто наиболее активно участвует в развитии науки».

После Канницаро выступил Штреккер с заявлением, что в первоначальной редакции второго вопроса речь шла о введении системы обозначений Жерара, но большинство бюро высказалось за то, чтобы имя Жерара было заменено именем Берцелиуса. Сам Штреккер был и остается решительным противником такой формулировки, в своих статьях он будет пользоваться новыми атомными весами в соответствии с системой Жерара. Кекуле заявляет, что он полностью разделяет мнение Канницаро и что только в некоторые детали он хотел бы внести поправки.

Здесь интересно было бы знать, какую позицию Кекуле занимал на бюро. Очевидно, председатель Дюма и Вюрц

были «за Берцелиуса», очевидно также, что Штреккер был «за Жерара». Но в бюро еще входили Кекуле, Шишков и из англичан Роско или Одлинг*. Двое из них должны были присоединиться к Дюма, чтобы образовать большинство. О позиции русского и английского членов бюро можно только строить догадки. Примкнул к Дюма Кекуле или нет? — вот вопрос, который имеет не только узко биографический интерес.

Канницаро в своем выступлении упрекнул Кекуле в том, что тот принял предложение бюро после того как «в своей книге утверждает, что Жерар первым и единственным понял атомистическую теорию». Эти слова Канницаро дают основание считать, что не только Вюрц, но и сам Кекуле заняли на бюро оппортунистическую позицию.

На самом заседании конгресса, по-видимому, по первым двум вопросам, предложенным бюро, из-за наметившихся расхождений голосования не было.

По третьему пункту конгресс высказался за то, чтобы ввести перечеркнутые знаки для символов элементов, атомный вес которых удваивается по сравнению с принятыми прежде. Кекуле выступал в пользу этого предложения и здесь разошелся с Одлингом.

В упоминаемой хроникальной заметке на русском языке было отмечено: «Дюма закончил заседание одной из тех ловких и гладких речей, на которые он большой мастер».

Кекуле после конгресса. Мог ли быть удовлетворен Кекуле ходом и итогами работы конгресса? И да, и нет. *Да*, потому что конгресс обсудил хотя и не все, но во всяком случае *основные* спорные вопросы, намеченные Кекуле, а происходило ли или нет голосование по каждому конкретному вопросу, не имело существенного значения, потому что симпатии подавляющего большинства химиков были явно на стороне новых идей. *Нет*, потому что ход конгресса не вполне оправдал надежды Кекуле. Правда, он предвидел влиятельную оппозицию новым взглядам со стороны «высоких господ» в химии, в частности Дюма, но, конечно, не предполагал, что Вюрц в решающий момент переметнется на сторону Дюма (которому обязан был началом науч-

* Одлинг замещал Роско как секретаря на третьем заседании конгресса.

ной карьеры и который в то время, при режиме Наполеона III, пользовался во Франции огромным влиянием). И уж, конечно, Кекуле не ожидал критики «слева», со стороны Канницаро. На последнем заседании конгресса, как это было ясно для всех, лидером нового направления оказался не Кекуле, несколько стусевавшийся, а Канницаро. Более того, при обсуждении понятий химической и физической молекул Кекуле фактически проигрывал спор Канницаро, так сказать, по очкам; положение спас Вюрц, предложивший отложить обсуждение этого вопроса как второстепенного.

Во всей дискуссии, как писал Менделеев, «наиболее определенное и, без сомнения, наиболее оригинальное и цельное мнение было выражено генуэзским профессором Канницаро... Я не могу, конечно, передать вам того воодушевления, той здоровой энергии, вполне сложившегося убеждения, которые так могущественно действовали на слушателей... Воодушевленная речь Канницаро, по справедливости, была встречена общим одобрением...» Еще большее впечатление на участников конгресса произвели доводы Канницаро, когда им была роздана его брошюра (вернее оттиск), напечатанная еще в 1858 г. «Я чувствовал, как завеса упала с глаз, сомнения исчезли и вместо них появилось чувство спокойной уверенности», — писал впоследствии Лотар Мейер о впечатлении от чтения этой работы Канницаро.

Как мы упоминали, Кекуле предполагал, что конгресс в Карлсруэ — это только начало, что на последующих конгрессах обсуждение поднятых вопросов будет продолжено. Такое же мнение, по словам Менделеева, сложилось и у других химиков. Бутлеров прямо спрашивал Вюрца о том, состоится ли следующий конгресс? Вюрц в письме от 16 февраля 1861 г. ответил, что он сомневается в этом, но добавил: «Труды конгресса в Карлсруэ, я думаю, появятся в течение лета» *. Однако труды конгресса, т. е. протоколы его заседаний с текстами выступлений, не появились в печати, и в этом виноват Кекуле.

Получив от Вельтцина протоколы Вюрца, Кекуле начал работу над ними, но вскоре бросил. В ноябре 1860 г.

* Переписка Вюрца с Бутлеровым. G. V. B y k o v et J. J a c q u e s. Deux pionniers de la chimie moderne, Adolphe Wurtz et Alexandre M. Boutlerov, d'après une correspondance inédite. Rev. Hist. Sciences, 1960, t. 13, p. 120.

Он писал Вельтцину, что у него нет времени на их чтение. Он дал прочесть их Стасу, и тот остался недоволен. «Впрочем Стас чересчур строгий критик; как в атомных весах, так и везде он хочет абсолютной точности, тогда как мы, простые смертные, довольствуемся грубым приближением». Далее Кекуле пишет Вельтцину, что протоколы Бюрца — это только первый набросок и что он просил его прислать речь Канницаро, что он изложение своей «несчастной речи» переделывает так, чтобы она несколько походила на речь Канницаро, что речь Дюма вообще не подходит ко всему остальному и ее трудно «повернуть» так, чтобы она подходила. Заметив шутливо, что его заплавленные трубки, в которых он проводит опыты, больше подходят к его «запаянной жизни» в Генте, Кекуле пишет: «Еще более странные вещи, чем в лаборатории, происходят в моей голове. Здесь, подобно привидениям, поселилось одинаково много диффузии и молекулярных величин в смеси с объемом и удельным объемом. Более высокая молекулярная теория при всем головокружении не желает округлиться полностью. Надо дать этому еще несколько побродить. При всем том мне все же кажется, что как будто слагается некоторый образ, если только я не паду мертвым от скуки местной жизни или если, например, не засну, что здесь тоже ни в коем случае не исключено».

Кекуле предполагал даже написать небольшую книжку «Атомистическая теория молекул», но не осуществил своего намерения (см. стр. 107). Видимо, с одной стороны, он под несомненным влиянием Канницаро уже не считал вполне удовлетворительной свою прежнюю трактовку атомно-молекулярной теории, изложенную в своем учебнике в 1859 г., с другой — он не мог полностью согласиться и со взглядами своего итальянского единомышленника и одновременно оппонента. Ко всему еще прибавилось разочарование в типических формулах. Всем этим, нам думается, надо объяснить охлаждение Кекуле к работе над трудами конгресса: в результате они не были изданы, и тем самым был нанесен определенный ущерб распространению и пропаганде новых идей среди широких кругов химиков. Этим же объясняется и позиция Кекуле на съезде в Шпейере.

О методах определения молекулярных и атомных весов. Вернемся теперь к дискуссии между Кекуле и Кан-

нидаро по существу и сопоставим атомно-молекулярные представления обоих химиков до конгресса в Карлсруэ, на конгрессе и точку зрения Кекуле после конгресса.

Первоначально оба исходили из атомно-молекулярного учения Жерара, как оно было высказано им в 1848 г. в книге, о которой мы уже упоминали. В этой книге Жерар дал следующее весьма прогрессивное для своего времени (хотя и не совсем точное) определение понятиям «атома» и молекулы (частицы). «Мы рассматриваем всякое тело, простое или сложное, как унитарную систему, образованную совокупностью бесконечно малых и неделимых частичек, называемых атомами, в определенном, но неизвестном порядке. Эта система называется частицею тела. В частице простого тела атомы однородны или однокачественны, современная наука не видит в них никакой разницы. В частице сложного тела атомы разнородны или разнокачественны... Атом неделим (первая вполне простительная неточность, не имеющая к тому же существенного значения для обсуждаемого вопроса. — Г. Б.), но он и не существует также в отдельном состоянии (вторая неточность, которая привела Жерара к неправильным атомным весам металлов. — Г. Б.). Частица есть группа атомов, удерживаемых вместе притяжением материи; эта группа делима нашими химическими или механическими средствами, но только до известной степени, частица должна состоять по меньшей мере из двух атомов» *.

Наибольшее значение для химиков, сторонников этих взглядов Жерара, имел вопрос об определении молекулярного веса химических соединений. До Жерара для определения химической формулы соединения (а следовательно, если принять определенные атомные веса, и для определения отвечающего ей молекулярного веса) прибегали главным образом к химическим критериям, превращению одного вещества в другое, формула которого уже установлена, получению данного вещества из других, установлению элементарного состава. При этом считали, что найденный молекулярный вес отвечает или двум, или четырем объемам пара. В качестве объемной единицы принимался объем кислорода, который в соответствии с законом

* C. Gerhardt. Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire. Paris, 1848, p. 55—56.

Гей-Люссака (1807), вступая в соединение с двумя объемами водорода, образует два объема водяного пара. «Четырехобъемная формула» означала, что данному соединению приписан удвоенный молекулярный вес. Ошибочные «четырехобъемные формулы» химических соединений укоренились главным образом в органической химии*.

На основании анализа большого фактического материала Жерар пришел к выводу, что формулы (и молекулярные веса) всех веществ надо относить к двум объемам пара. Таким образом, он дал меру для сравнения и определения формул химических соединений, выходящую за рамки прежнего, чисто химического метода. Опираясь на это правило, а также руководствуясь некоторыми эмпирическими обобщениями**, Жерар исправил большое число формул главным образом органических соединений. Вместе с переходом к «двухобъемным» формулам Жерар изменил и некоторые атомные веса, а именно: принял $O = 16$, вместо $O = 8$, $C = 12$ вместо $C = 6$, $S = 32$ вместо $S = 16$ и т. д. В то же время он, полагая, что окислы металлов после удвоения атомного веса кислорода должны иметь общую формулу Me_2O , уменьшил вдвое атомные веса ряда металлов, тогда как у Берцелиуса они были даны правильно. Жераром было допущено еще несколько подобных ошибок при установлении атомных весов. Кроме того, Жерар также игнорировал как возможность использования данных по изоморфизму (открытому Митчерлихом в 1819 г.) для суждения об одинаковости или различии атомного состава соединений***, так и возможность, следуя закону Дюлонга и Пти****, открытому в том же году, судить об атомных весах металлов (и не только металлов). Заметим, что даже в основном вопросе — о «двухобъемности» формул — Жерар не был последователен, потому что в 1851 г. он уже допускал возможность существова-

* См. о происхождении этих формул в упомянутых в начале главы монографиях М. Г. Фаерштейна и В. И. Куринного.

** Например, законом четности Лорана, согласно которому сумма атомов водорода, азота, галогенов и металлов должна быть в формуле четным числом. Включение в это правило металлов, очевидно, не для всех них допустимо.

*** Хотя ввиду явления полиморфизма этот метод требует большой осторожности и может служить только вспомогательным средством для выводов.

**** Произведение теплоемкости элемента на его атомный вес есть величина постоянная.

ния молекул, чьи формулы должны отвечать 1 и 4 объемам, или даже $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{4}$ объема пара.

О том, что взгляды Жерара не пользовались общим признанием в 50-х годах, можно заключить не только из выступления Дюма на конгрессе, но и из того, что Кекуле одно время, как мы упоминали, был единственным химиком в Германии, их принявшим*.

В первой части своего учебника, излагая способы определения молекулярного веса по химическим данным и по плотности в парообразном состоянии, Кекуле** нигде не отходит от Жерара.

Не так было с Канницаро. После выхода в свет работы Жерара в 1848 г. итальянский химик обратил на нее внимание, но не примкнул к унитарной системе именно из-за тех непоследовательностей и ошибок Жерара, о которых мы уже говорили. В дальнейшем Канницаро все больше убеждался в необходимости учитывать при определении атомных весов влияние теплоемкости (50-е годы отмечены прекрасными работами Реньо в этой области). Но еще большее значение имело для Канницаро историческое изучение вопроса, знакомство с полузабытыми работами Авогадро, Ампера и Годэна.

Гипотеза Авогадро (1811) гласит, что в одинаковых объемах различных газов находится одинаковое число частиц. Отсюда два важных вывода (кроме объяснения газовых законов Гей-Люссака). Первый вывод практический: сравнивая плотности двух газов, можно по молекулярному весу одного определить молекулярный вес другого и, таким образом, определить молекулярные веса многих химических соединений, если один из них принять за единицу. Второй вывод имел огромное теоретическое значение для своего времени, а именно: Авогадро заключил, что молекулы простых веществ могут состоять из нескольких атомов. Последний вывод особенно трудно

* Наиболее благоприятное отношение к себе они встретили у английских и русских химиков. Более того, Менделеев в 1856 г. дал широкоизвестную формулу

$$\frac{\text{молекулярный вес}}{\text{плотность газообразного вещества по воздуху}} = 180,$$

принимая атомный вес кислорода равным 100. (Д. И. Менделеев. Соч., т. 1, М.—Л., 1937, стр. 316).

** A. Kekulé. Lehrbuch der organischen Chemie. Bd. 1, Lief. 1. Erlangen, 1859, S. 100, 238.

воспринимался химиками. Жерар с полной определенностью высказал его только в 1848 г. (см. стр. 99). Для него, а также для Кекуле и, вероятно, для огромного большинства участников конгресса эти работы Авогадро и Ампера (пришедшего к близким результатам) оставались неизвестными, Канницаро на конгрессе впервые сделал результаты этих работ общим достоянием. Сам он уже пришел к твердому убеждению, что основным критерием при определении молекулярного веса химических соединений должно быть определение их плотности в парообразном состоянии. Еще в 1858 г. он опубликовал на итальянском языке свою систему взглядов, а также результаты пересчета атомных весов, имевших неправильное значение в таблице Жерара.

О понятиях химической молекулы и физической молекулы. Вернемся теперь к этому вопросу. В своем учебнике * Кекуле его касается мельком, говоря об отношении между плотностями паров и молекулярными весами. Он рассматривает два исключения из закономерности, связывающей эти величины. Одно из них обусловлено открытой к тому времени обратимой термической диссоциацией некоторых веществ. В этих случаях при определении молекулярного веса по плотности пара получаются заниженные значения. Другое исключение наблюдается тогда, когда по плотности пара получают «завышенные» (в действительности это не так) значения молекулярного веса, иногда в несколько раз, как это наблюдается для некоторых элементов, например, по мнению Кекуле, для серы. Он объясняет это тем, что «молекула элемента» — *химическая* молекула — состоит, как правило, из *двух* атомов, хотя в виде исключения может иметь и большее их число. Совпадение химической молекулы с «атомом массы», или, что для Кекуле то же самое, «физической молекулы в газовой форме», происходит очень часто, но не всегда. В некоторых случаях атом массы образуется в результате спаивания «нескольких химических молекул». Так «физический атом» той же серы в соответствии с плотностью паров ** выражается формулой S_6 , а химическая молекула — формулой S_2 , т. е. «физический газовый атом» (здесь

* Kekulé. Цит. соч., стр. 236 и сл.

** В этом месте Кекуле ошибочно применяет атомный вес серы $S = 16$ вместо 32. Эта ошибка распространяется и на веса S_2 - и S_6 -молекул.

Кекуле еще не освободился от путаницы в терминологии. употребляя термин «атом» вместо термина «молекула») состоит из трех химических молекул*.

По этому вопросу Кекуле сталкивается с Канницаро уже на первом заседании конгресса. На втором пленарном заседании Кекуле развивает свою мысль в той «несчастной речи», о попытках переделки которой он писал Вельтцину.

В этой речи Кекуле отличает физические молекулы газа от физических молекул жидких и твердых тел, во-первых, и от химических молекул, во-вторых. По его мнению, следует еще доказать, что самые малые количества тел, вступающие в реакции, тождественны самым малым количествам тел, играющим роль в тепловых явлениях**. Конкретный пример тот же: химические молекулы серы не всегда существуют отдельно; при некоторых условиях (например, даже при 500°) они спаиваются друг с другом, образуя физические молекулы.

Далее Кекуле утверждает, что величину химических молекул можно определить только химическими методами, но не физическими. Впоследствии на полях протокола Вюрца Кекуле написал: «Убедительные примеры: NH_4Cl , $\text{SO}_3 \cdot \text{OH}_2$ », т. е. он ссылается здесь уже на случаи термической диссоциации. Как заявил Кекуле, физические средства недостаточны даже для того, чтобы установить состав хлороводородной кислоты, т. е. того, что она состоит из одного атома хлора и одного атома водорода (а, например, не из вдвое большего их числа). Иными словами, опираясь на точку зрения Жерара, который, как мы упоминали, допускал, что в некоторых случаях молекуле может отвечать и не двухатомная формула, Кекуле выступил против общности гипотезы Авогадро (что неверно) и против абсолютизации основанного на ней метода определения молекулярных весов (что верно)***.

* При 500° пары серы состоят из смеси молекул S_2 , S_6 и S_8 с преобладанием S_6 , тогда как в твердом состоянии обычная сера состоит из молекул S_8 .

** За три года до конгресса в Карлсруэ Клаузиус опубликовал работу «О природе движения, которое называют теплом», и разработка молекулярно-кинетической теории теплоты шла полным ходом.

*** В самом деле, если, например, формула серной кислоты известна, то по удельному весу ее пара (при 337° начинает перегоняться 98%-ная серная кислота) можно судить о степени диссоциации ее на SO_3 и H_2O при данной температуре, но если бы фор-

Но Кекуле не сумел должным образом аргументировать возражение против широкой трактовки применимости правила Авогадро, которое придал ему Канницаро. Поэтому Кекуле был, очевидно, глубоко неудовлетворен своим выступлением на конгрессе.

Когда после конгресса Лотар Мейер послал Кекуле письмо (над этим письмом в 16 страниц Мейер трудился около 10 дней), настоятельно рекомендуя принять взгляды Канницаро, Кекуле ответил письмом (от 23 октября 1860 г.), в котором дал развернутую и уже продуманную аргументацию своей позиции. Соображения, которые он излагает Мейеру, Кекуле считает «совершенно ясными, логичными и методичными». Кекуле подчеркивает принцип своего метода; две величины, пока не доказана их тождественность, не должны считаться идентичными во избежание возможной путаницы, пусть поэтому будет принято различие между химической и газовой молекулами. Если будет доказано их тождество, то первоначальная гипотеза может быть упрощена.

В другом месте Кекуле говорит: «Методически правильное исследование должно построить первую гипотезу *настолько* сложной, чтобы она заключала в себе все мыслимые случаи, и затем надо выяснить, возможно ли в соответствии с фактами какое-либо упрощение» *. Например, можно выдвинуть две гипотезы: первая — молекулы вещества, независимо от его агрегатного состояния, одинаковы, вторая — они разные. Обе гипотезы логичны, но из методических соображений следует предпочесть вторую.

Возьмем только газовое состояние, в котором в зависимости от температуры вещество может обладать различной плотностью и, следовательно, газовые молекулы могут быть различны по величине. «Химическая молекула может быть *меньше* даже чем самая малая газовая молекула, не говоря уже о более сложных молекулах газа, жидкости или твердого тела, состоящих из системы этих

мула серной кислоты не была бы установлена химическими методами и было бы известно, что она диссоциирует в парах, то, очевидно, определение плотности пара *само по себе* недостаточно для установления ее молекулярного веса.

* Вообще говоря, этот метод построения гипотезы совершенно не обязателен. Можно избрать и противоположный путь, как это сделал сам Кекуле, постулируя постоянную валентность элементов.

самых малых газовых молекул. При химическом действии физическая молекула (как простейшая, так и система их) может, вероятно, расщепляться на химические молекулы... Можно допустить, что *химическое* действие разрывает (на молекулы) молекулярную систему, проявляющую себя как физическая молекула, даже если ее дальше нельзя разделить физическим действием». С современной точки зрения, это очень здравое определение химической молекулы, потому что в огромном большинстве случаев при суждении о механизме реакций химики прибегают к такому же понятию о химической молекуле, оставляя в стороне тот факт, что в действительности в дореакционном состоянии данное вещество представляет собой некоторого рода полимер, по отношению к которому химическая молекула играет роль мономера. Особенно отчетливо это видно из химических уравнений и вообще стехиометрических и нестехиометрических соотношений, которые пишутся для реакций в жидкой фазе, не говоря уже о реакциях с участием твердой фазы.

Однако впоследствии Кекуле*, по-видимому, отошел от своих первоначальных и, на наш взгляд, более правильных позиций. К этому времени было получено много данных о том, что относительные веса газовых частиц, определенные по удельному весу в соответствии с гипотезой Авогадро, и относительные веса химических молекул, выведенные, исходя из химических соображений, совпадают по своему значению. Кекуле говорит: «Таким образом пришли к представлению, по своей простоте и без того вероятному, но все же раньше не необходимому,— представлению о том, что частицы газа и химические молекулы тождественны».

Вопрос о химической молекуле и о согласовании понятия о ней с понятием физической молекулы интересовал и других сторонников унитарной системы.

Приведем следующую выдержку из уже цитированной работы Менделеева: «Там, где возможно согласование химической частицы (т.е. неразрывной группы атомов, входящей в химические процессы) с физической, очевидно, наука много выигрывает, как, например, в согласовании двухобъемной частицы с химической; но во

* Ректорская речь «О научных целях и успехах химии», октябрь 1877 г.

многих случаях этого соглашения нельзя сделать»*. Эти слова Менделеева относятся к 1856 г. В следующем году в курсе лекций по теоретической химии в Петербургском университете Менделеев повторяет ту же мысль, определяя молекулы как наименьшие количества тела, вступающие в химические реакции и занимающие в парах равные объемы**.

Взгляды Менделеева и Кекуле вытекали из одного источника — унитарной теории Жерара. Это видно хотя бы из слов Менделеева, относящихся к 1861 г.: «То направление химии, основанием которого служит понятие о химической частице, получило название унитарного (*système unitaire*), потому что химическая частица тела есть нечто цельное, есть единица (*unité*) для сравнения и для системы»***. Таким образом, Менделеев считал нужным сохранить в химии (мы только что цитировали его «Органическую химию») понятие о химической частице (молекуле), однако полемически не противопоставлял его понятию физической молекулы, как это делал Кекуле. Термина «химическая частица» Менделеев придерживался все время, и в последнем прижизненном издании его «Основ химии» оно получило следующую формулировку: «частицею, или химическою частицею, или молекулою, должно считать количество вещества, вступающее в химическое взаимодействие с другими частицами и занимающее в газообразном состоянии такой же объем, какой занимают две весовые части водорода»****. Здесь, сохраняя термин, Менделеев как бы примиряет определение химической молекулы (курсив) с определением физической молекулы (разрядка).

Еще об определении молекулярного веса по плотности пара. В том же письме к Мейеру Кекуле снова выступает против абсолютизирования метода определения молекулярных весов, основанного на измерении плотнос-

* Д. И. Менделеев. Соч., т. 1. М.—Л., ОНТИ, 1937, стр. 238.

** С. А. Щукарев и Р. Б. Добротин. О работах Д. И. Менделеева в области атомно-молекулярной теории в период 1856—1859 гг. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., 1956, т. 12, стр. 3—11, см. стр. 7.

*** Д. И. Менделеев. Соч., т. 8. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 45.

**** Д. И. Менделеев. Основы химии. 8-е изд. СПб., 1906, стр. 129.

ти пара. «Будет совершенно против моей (я чуть было довольно надменно не сказал: логической) природы признать *основной закон*, согласно которому плотность пара есть *единственная* мера величины молекулы. Я не могу переварить такой основной закон. При этом я отношусь с полным уважением к плотности пара и к ней вовсе не неблагоприятен. Но... я признаю основной закон: ты не должен иметь другого божества рядом со мной, только в одном случае — в любви». Именно в связи с этими вопросами у Кекуле возникла мысль написать «Атомистическую теорию молекул», в которой он собирался показать также дальнейшее развитие теории атомности элементов. Но, видимо, все увеличивавшаяся работа в лаборатории, подготовка очередных выпусков учебника и затем семейные обстоятельства помешали ему осуществить эту мысль. К вопросам атомно-молекулярной теории Кекуле вернулся только в 1864 г. Статьи 1864—1867 гг., посвященные этой теме, свидетельствуют о его большом интересе к ней.

Мы упомянем сначала заметку «Об атомистической теории и теории атомности» (1865), из которой видно, что Кекуле полностью сохранил отрицательное отношение к методу определения молекулярных весов по плотности пара. В этой статье Кекуле допустил ошибочное толкование природы теплоемкости; ему немедленно ответил Л. Мейер, указав на допущенную ошибку. Мейер призывает Кекуле согласиться с тем, что «фундаментальные гипотезы химии могут быть выведены не только из чего-либо в узком смысле слова чисто химического, что скорее по внутренней сущности материи, как и во всех вопросах, так и здесь должны быть привлечены *все* вспомогательные средства науки, и только по согласию результатов, полученных различными путями, можно заключить о праве их (гипотез) считаться приближениями к истине».

О различии атомов одного и того же элемента и о понятии химического атома. Кекуле в эти годы не раз дискутировал и по другим вопросам атомно-молекулярной теории. Так, в 1865 г. он откликнулся на обсуждение Стасом гипотезы Праута. Отношение Кекуле к этой гипотезе, так же как и Стаса, было отрицательным, но Кекуле при этом высказывает следующие «чисто философские» соображения: «Можно бы, например, спорить с тем, что атомы одного и того же элемента совершенно одинаковы по своей величине и весу; можно бы принять,

что они имеют веса, слегка различные, колеблющиеся в очень узких границах; атомы каждого элемента относились бы тогда друг к другу, как зерна определенного хлебного злака или как яйца одной породы птиц, но они отличались бы от атомов другого элемента, как отличаются друг от друга зерна двух хлебных злаков или яйца птиц, принадлежащих к двум разным породам». Кекуле даже допускает, что часть атомов одного и того же элемента в зависимости от своей величины будет предпочтительнее вступать в одни реакции, а другая часть — в другие. Это, конечно, не предвидение изотопии, но, пожалуй, «предчувствие (Vorahnung)» ее, как пишет Аншюц*.

В 1866 г. Кекуле выступает в защиту атомистической теории Дальтона. И в этой статье, пожалуй, наиболее интересны его «чисто философские» соображения. Так, Кекуле пишет, что с химической точки зрения неважно, представляют ли атомы действительно неделимые частицы вещества. Это для него — метафизика. Важно другое, способствует ли атомистическая гипотеза объяснению химических явлений (ответ положительный) и может ли она в своем дальнейшем развитии способствовать познанию механизма химических реакций (ответ положительный, но его дает не Кекуле, а современное развитие химии). — «Я не премину признаться в том, — продолжает Кекуле, — что с философской точки зрения я не верю в существование атомов, т.е. в собственном значении слова неделимых частичек материи. Я скорее ожидаю, что однажды для того, что мы теперь называем атомами, найдут математически-механическое объяснение, которое прольет для нас свет на атомный вес, атомность и многочисленные другие свойства так называемых атомов». Это уже не предчувствие, а несомненное предвидение будущего развития атомистической теории! «Как химик, я все же считаю допущение атомов не только полезным, но и совершенно необходимым в химии. Я иду еще дальше и выражаю мое убеждение в том, что *химический атом существует*, если понимать его как частицу материи, с которой при химических реакциях не происходит никакого

* Любопытно, что и Бутлеров при обсуждении гипотезы Праута также пришел, хотя и совершенно другим путем, к предчувствию изотопии (А. М. Б у т л е р о в. Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 412).

дальнейшего деления. Если бы прогресс науки привел бы к теории конституции (т. е. строения.— Г. Б.) химических атомов — как бы ни было важно такое познание для общей философии материи, но в самой химии в результате этого изменилось бы очень мало. Химический атом всегда останется химической единицей». Последнее утверждение верно и с современной точки зрения, а предпоследнее, конечно, неверно.

В качестве другой химической единицы, как мы видели, Кекуле принимал еще и химическую молекулу. Это действительно две важнейшие «единицы» химии.

О постоянной атомности (валентности). Статья, откуда мы заимствовали две приведенные выше выдержки, печаталась в английском журнале «Лаборатория», который начал выходить в 1867 г., но вскоре прекратил свое существование. В нем была опубликована поэтому только первая половина статьи. Вторая не увидела света. Между тем, как сообщалось во вступлении к первой части, вторая часть должна была быть посвящена постоянству атомности, графическим и глиптическим формулам. Особый интерес представляло бы, конечно, обсуждение вопроса о валентности (атомности). К счастью, на эту тему Кекуле опубликовал в 1864 г. полемическую заметку, хорошо характеризующую его позицию в теории атомности и, в частности, его понимание связи последней с атомистической теорией.

Поводом для выступления Кекуле послужила статья французского химика Наке, утверждавшего, что кислород, сера, селен и теллур могут быть не только двух-, но и четырехатомны. Свое участие в полемике Кекуле объясняет не очень скромно и главное не очень справедливо тем, что якобы именно он, «если не ошибается, ввел понятие атомности элементов»*.

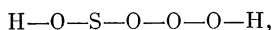
Как пишет Кекуле, теория Дальтона объясняет закон постоянства состава, но в отношении закона кратных отношений делает это лишь в общей и довольно неопределенной форме. Теория Дальтона не отвечает на вопрос, почему различные элементы соединяются в тех, а не в других пропорциях. Теория атомности представляет собой то

* Напомним, что Кекуле и сам разграничивал введение понятия и создание теории. Он — автор теории атомности, но не понятия атомности.

дополнение к теории Дальтона, которое позволяет полностью объяснить закон кратных отношений.

Но то, что говорит Кекуле об атомности дальше, может вызвать некоторое удивление: «Таким образом, очевидно, что, на мой взгляд, атомность есть фундаментальное свойство атома, которое так же постоянно и неизменяемо, как атомный вес». В то же время он говорит, что «во всех атомных соединениях (этот термин будет пояснен далее.— Г. Б.) единицы сродства одного атома полностью или частично насыщены равным числом сродств одного или нескольких других атомов». Следовательно, если бы Кекуле под постоянной атомностью понимал максимальную атомность, все было бы ясно. В действительности Кекуле предлагает чисто субъективистский подход к вопросу о том, какую атомность считать постоянной. Он прямо выступает против того, чтобы выбор при этом пал на максимальную атомность, а из нескольких возможных значений предлагает выбрать то, «которое является лучшим, т. е. самым простым и самым полным образом объясняет все соединения». Так, для углерода Кекуле выбирает атомность, равную четырем, т. е. максимальную, что, конечно, правильно, но для азота равную трем, для серы — двум и т. д. Таким образом, например, соединения серы, где она проявляет в действительности атомность, равную четырем и шести, объяснить без натяжки невозможно*. По существу Кекуле выбрал не «лучшие» значения атомности из всех возможных, а те, которые подсказывались соответствующими типами Жерара.

Спустя несколько лет, в 1869 г., Кекуле высказал, например, мнение, что конституцию серной кислоты «довольно-таки уверенно» можно выразить формулой:



причем предпочтительнее идет замещение металлом водорода, находящегося в более богатой кислородом части молекулы.

Чтобы согласовать свой взгляд на атомность с фактами существования соединений, где элементы проявляют более высокую атомность, чем принятая, Кекуле прибе-

* Между тем Бутлеров в 1863 г. уже предложил считать серу в некоторых соединениях шестиатомной («Столетие теории химического строения». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 61).

гает к утверждению, что такая атомность — явление кажущееся, ее приписывают элементам, находящимся в соединениях, которые в действительности представляют «соприлегание» нескольких молекул. Подобное слипание молекул вообще, по Кекуле, предшествует химической реакции*, но в данном случае оно стабилизируется, так как по самой природе атомов реакция не может идти далее. Подобного рода соединения Кекуле назвал *молекулярными*, в парах они распадаются на составные части; обычные же соединения, в которых атомы связываются друг с другом в результате взаимного насыщения их сродства, он назвал *атомными* — при возгонке они не распадаются. И опять-таки верное здесь смешано с неверным. Учение о молекулярных соединениях — предтеча теории комплексных соединений — позволяло объяснить аномальную, с точки зрения Кекуле, атомность азота в NH_4Cl тем, что хлористый аммоний — это молекулярное соединение $\text{NH}_3 + \text{HCl}$. Но в то же время учение о молекулярных соединениях ни в коем случае не может оправдать отрицания со стороны Кекуле переменной валентности; это своего рода «химическое вероисповедание», по выражению Аншюца, не могло не встретить возражений со стороны химиков, абсолютное большинство которых стало к тому времени приверженцами переменной валентности. Кроме Наке, Кекуле возражали Уильямсон, Вюрц и Эрленмейер. Противником постоянной атомности был также Бутлеров, а Бертольдо вообще охарактеризовал ее как «научный мистицизм».

Учение о постоянной атомности (валентности) послужило определенным тормозом для распространения теории химического строения на неорганические соединения**.

О движении атомов в молекулах и форме последних. Еще одно сочетание верных и неверных взглядов имеется в соображениях Кекуле о форме молекул; эти взгляды он высказал в химической секции Съезда немецких естествоиспытателей в Инсбруке в сентябре 1869 г. Кекуле обсуждает расположение атомов водорода в многоосновных неорганических кислотах. Если кислота двухосновна, атомы водорода занимают полярно противоположные

* См. выше, стр. 52.

** Г. В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 219.

места. Если кислота трехосновна, они образуют трехугольник, не обязательно правильный. Если кислота четырехосновна, они, вероятно, образуют тетраэдр, опять-таки не обязательно правильный. Отсюда следует, что четырехвалентный металл не может заместить четыре атома водорода в одной и той же молекуле четырехосновной кислоты.

Форму отдельных молекул Кекуле связывает с кристаллической формой, как это делали еще в первой половине прошлого века, и с изоморфизмом. Но кинетическая теория теплоты уже поколебала представление о том, что атомы внутри молекулы находятся в покое (подобно кирпичам в стене здания, как это принималось в старой теории типов). И Кекуле дает следующую картину движения атомов с сохранением определенной формы молекулы: «В атомных системах, которые мы называем молекулами, атомы, надо думать, находятся в непрерывном движении, но это движение должно быть обязательно таким, что атомы изменяют свое относительное положение незначительно, так что они всегда возвращаются к среднему равновесному положению. Можно, таким образом, говорить о форме молекул, понимая под этим пространство, в котором заключены все атомы и которое, следовательно, все атомы системы пролетают во время своего движения». Когда же от этой, с современной точки зрения в общем верной, но, конечно, неточной схемы движения атомов в молекулах с сохранением формы последних Кекуле переходит к ее образному пояснению, он придает молекулам форму груши.

Заключение. Каковы же заслуги Кекуле в истории атомно-молекулярной теории? Первая заслуга, и это совершенно бесспорно, — замысел и организация Международного конгресса химиков в 1860 г., способствовавшего признанию передового для того времени направления в этой теории, хотя конгресс своим успехом обязан в большей степени Канницаро, а не Кекуле. Вторая — защита атомистической теории, или теории Дальтона, как теоретического фундамента химии. Третья — защита химических методов в определении молекулярных весов. Четвертая — отстаивание права на существование понятия «химическая молекула». Пятая — введение понятия о молекулярных соединениях.

Нам кажется, что третья из перечисленных заслуг Кекуле не получила признания историков химии. Разгра-

ничение понятия о физической и химической молекуле также следует не только поставить в заслугу Кекуле, чего, по-видимому, не делает ни один историк химии, но и желательно ввести в современную науку и особенно в преподавание.

Если бы Кекуле руководила только логика, его заслуги в истории атомно-молекулярной теории были бы еще большими, а ошибок было бы меньше. Думается, что в его научной деятельности проявились также две его личные, возможно, не вполне лестные черты: повышенное самолюбие и, может быть, связанное с ним крайнее упорство или, точнее, упрямство в отстаивании своих точек зрения. В самом деле, разве не является признаком чрезмерного самолюбия тот факт, что Кекуле, как и всякий крупный и много поработавший ученый, не раз допускавший ошибки в своей работе, тем не менее ни разу не признал их открыто? Чем, кроме этой психологической причины, можно объяснить тот факт, что Кекуле лишил химический мир таких исключительно важных документов, как материалы первого Международного конгресса химиков?

Но если гипертрофированное самолюбие ничего, кроме вреда, не приносит, не так обстоит дело с гипертрофированным упрямством. Упрямец в науке, если он имеет светлую голову на плечах, в поисках аргументации почти всегда наталкивается на ценные мысли и факты. В вопросе определения молекулярных весов свое первоначальное бледное и неудачное возражение взглядам Канницаро Кекуле продолжал развивать, находя уже серьезные доводы против слишком односторонней позиции итальянского химика. То же самое было и с понятием «химическая молекула». Наконец, даже там, где Кекуле был и остался неправ — в защите принятой им в учебнике постоянной валентности, он пришел к идее молекулярных соединений, которая, пройдя долгий путь брожения и созревания, в конечном итоге вылилась в теорию комплексных соединений.

Заслуги всякого талантливого, трудолюбивого и преданного науке ученого всегда с лихвой перекрывают его ошибки и их последствия. То же можно сказать и о Кекуле — о его роли в развитии химического аспекта атомно-молекулярной теории.

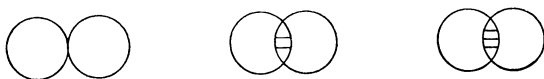
Теория строения ароматических соединений

В конце 1861 г. тогда еще малоизвестный венский физик Лошмидт напечатал отдельной книжкой работу «Конституционные формулы органической химии в графическом изображении», в которой применил теорию атомности для вывода 368 формул органических соединений. Конечно, наряду с правильными формулами, так же как и у Купера (см. главу VI), у Лошмидта было много формул неправильных или даже фантастических с современной точки зрения. И это потому, что определенному эмпирическому составу какого-либо более или менее сложного соединения могло отвечать, как правило, много «конституционных» формул. Но без структурной теории выбора между ними сделать было нельзя*. Именно поэтому формулы Лошмидта для ароматических соединений в огромном большинстве случаев неверны.

Лошмидт обозначал атомы чаще всего кружками, отличающимися друг от друга либо величиной, либо другим графическим способом. Например:

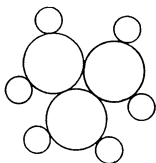


Простая, двойная и тройная углерод-углеродные связи обозначались Лошмидтом таким образом:

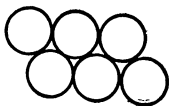


* Г. В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 90 и сл.

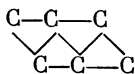
Конституция циклопропана (в то время еще не полученного) изображалась формулой:



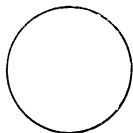
О бензольном ядре, как писал сам Лошмидт, ему было трудно составить правдоподобное или приемлемое представление. Учитывая свойства бензольного ядра, Лошмидт приходит к выводу, что неопределенность его надо объяснить скорее не «уплотнением» в нем углеродных атомов (с образованием двойных связей, как мы сказали бы, потому что Лошмидт поясняет этот взгляд формулой, которая в современном написании выглядит так: $C=C=C-C=C=C$), а их наложением:



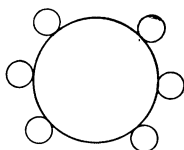
или



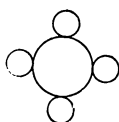
В конечном итоге Лошмидт оставляет вопрос о структуре самого ядра открытым и для дальнейшего построения формул рассматривает ядро C_6 как шестиатомный элемент (у Лошмидта несколько иная терминология), изображаемый кружком,



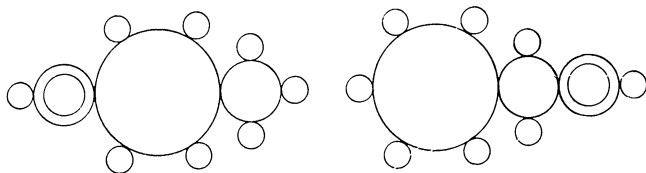
большим, чем кружок атома углерода. Тогда бензолу, по Лошмидту, будет отвечать формула



Бензол, согласно этой формуле, для ряда его производных то же, что метан



для соединений, принадлежащих к его типу. Как в случае производных метана не стоит вопрос об изомерии, например, двухзамещенных в зависимости от того, замещены ли в формуле два атома водорода по соседству или нет, так и относительно производных бензола Лошмидт не поднимает вопроса о подобного рода изомерии. Очевидно, по этой же аналогии с метаном Лошмидт допускает возможность замещения в бензоле двух или трех атомов водорода на один двухатомный или соответственно один трехатомный элемент, т. е. он допускает, что все ядро, играя роль элементарного атома, может участвовать в двойной или тройной связи. И тем не менее Лошмидту удалось высказать правильные догадки о распределении межатомных связей и в некоторых ароматических соединениях. Так, он своими формулами правильно пояснил изомерию крезолов и бензилового спирта:





Йозеф Лошмидт

Почти тотчас же после выхода в свет книги Лошмидта Кекуле ознакомился с нею, о чем он писал Эрленмейеру уже 4 января 1862 г., мельком и насмешливо упоминая о чтении им «конфузионных» (вместо «конституционных») формул Лошмидта. Было бы, однако, рискованным предполагать, что отсутствие у Кекуле в его статьях по теории строения бензола прямой ссылки на формулу бензола Лошмидта (Кекуле дает на него ссылку, но другого характера, см. далее) свидетельствует о том, что она не могла служить частью того мыслительного сырого материала, который Кекуле переработал, прежде чем пришел к своей формуле бензола. Не будем забывать, что между формулой Лошмидта (конец 1861 г.) и формулой бензола Кекуле (начало 1865 г.) лежит несколько лет бурного становления

теории химического строения. В те годы был накоплен экспериментальный материал, который уже стал получать обобщение в рамках этой теории*. Так, в 1863 г. были получены третья оксибензойная кислота и третья нитробензойная кислота, а в 1864 г. — третий представитель двухатомных фенолов формулы $C_6H_4(OH)_2$. Уже во втором выпуске «Введения к полному изучению органической химии» (вышел в Казани в мае 1865 г.) Бутлеров пришел к выводу, что оксибензойные кислоты отличаются друг от друга «различным помещением» гидроксильной группы «относительно углерода фенильной группы», т. е. углерода, связанного с карбоксилем. Три типа атомов водорода в фенильной группе он отметил индексами *a*, *b* и *c*. Вся логика развития структурной химии свидетельствует о том, что теория строения ароматических соединений Кекуле есть распространение на последние, т. е. еще на один класс органических соединений, общей теории химического строения, причем формула бензола Лопшидта была известным приближением к формуле Кекуле.

Между тем Кекуле в своих воспоминаниях о возникновении теории строения бензола и его производных** говорил: «Я сидел и писал учебник, но работа не двигалась, мои мысли витали где-то далеко. Я повернул мой стул к огню и задремал. Атомы снова запрыгали перед моими глазами. На этот раз небольшие группы скромно держались на заднем плане. Мой умственный взгляд мог теперь различить длинные ряды, извивающиеся, подобно змеям. Но смотрите! Одна из змей схватила свой собственный хвост и в таком виде, как бы дразня, завертелась перед моими глазами. Как будто вспышка молнии разбудила меня: и на этот раз я провел остаток ночи, разрабатывая следствия из гипотезы». Из этого рассказа следует, что идея о цепеобразном соединении атомов, так же как и идея о замыкании из них колец (циклопропановое кольцо Лопшидта!) в ароматических соединениях, возникла у Кекуле случайно, в результате каких-то смутных видений, а не обдумывания проблемы с привлечением всего относящегося к ней экспериментального и теоретического материала. Конечно, дело обстояло

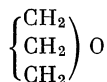
* Г. В. Бьков. История классической теории химического строения, стр. 143.

** А это было началом теории строения всего класса ароматических соединений, а также гетероциклических соединений с шести- и пятичленными кольцами.

не так, как описывает Кекуле, но в то же время психологически понятно, что для него, человека, склонного к образному мышлению, надо было для отчетливого формулирования мысли представить еще пока в туманных чертах контуры искомого расположения атомов.

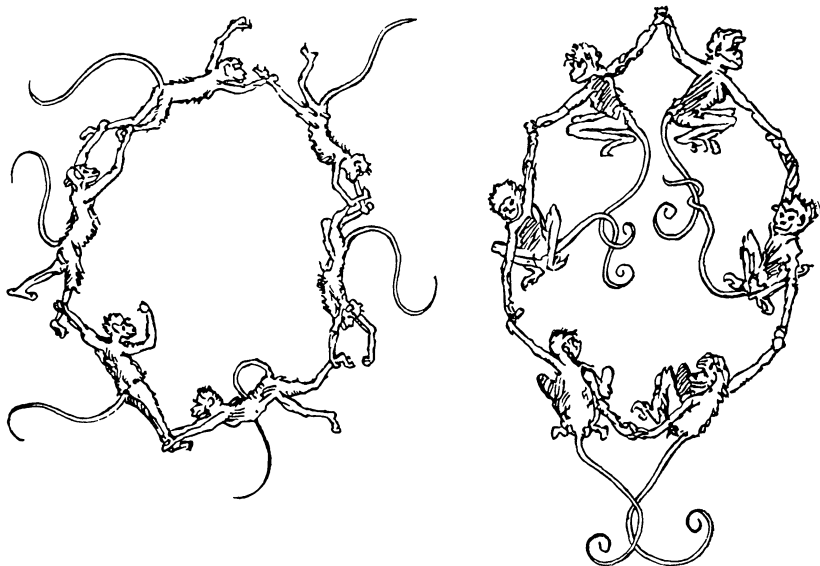
Поразительно, как много историков науки, забывая об этом, считают гипотезу Кекуле о строении бензола результатом некоего откровения, снизошедшего на него и вызванного какими-то воспоминаниями. Историки химии начинают строить догадки, а не попадался ли Кекуле этот образ змеи, кусающей свой хвост,—образ, встречающийся у китайских и индийских мистиков, греческих гностиков и средневековых алхимиков,— в какой-нибудь из книг, которые он мог прочитать, или не видел ли он подобное изображение в каком-либо из музеев, куда он мог зайти, и т. д. И конечно, какую радость испытывает такой историк, когда узнает, что Кекуле видел кольцо даже с двумя переплетенными друг с другом змеями, кусающими свои хвосты, среди вещественных доказательств во время судебного процесса, в котором он, восемнадцатилетний юноша, принимал участие*.

Неужели формула Лешмида для бензола и циклопропана или даже такая формула Марковникова:



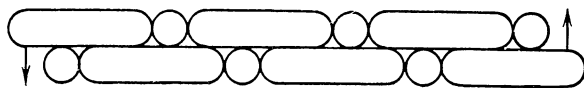
для β-окиси пропилена, опубликованная в начале 1864 г. в «Zeitschrift für Chemie und Pharmacie», в журнале, который Кекуле регулярно читал, имеет логически и психологически менее прямую связь с формулой бензола Кекуле, чем, можно согласиться, поэтическая связь этой формулы с древним мистическим символом — змеей, кусающей свой хвост! И разве не остроумнее предположить, как это сделано в одном шутовском трактате (1886 года), что формула бензола могла быть навеяна кругом, который образовали в зоопарке шесть четырехруких (четырёхвалентных!) обезьян, схватив друг друга за руки! Оставим сказочную версию о змее, кусающей себя за

* См., например, S. Mahdihassan. The probable origin of Kekule's symbol of the benzene ring. Scientia, 1960, ser. 6, v. 15, p. 48—53.



хвост, как прародительнице формулы бензола и вернемся к реальности.

В 1864 г., когда Кекуле при подготовке своего учебника задумался о теоретической основе, которую следует принять при описании класса ароматических соединений, ему пришла в голову мысль, как это часто бывает при сходных обстоятельствах (вспомним периодический закон и «Основы химии» Менделеева) *, построить систематику органических соединений на основе гипотезы, согласно которой атомы углерода в бензоле соединены так, как Кекуле пояснил при помощи привычного для него способа написания формул:



где стрелки показывают соединение конечных атомов углерода между собой. Может быть, Кекуле даже не раз рас-

* Б. М. Кедров. Открытие периодического закона Д. И. Менделеевым. Сб. «Очерки по истории химии». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 36 и сл.

кладывал на столе вырезанные из какого-нибудь материала (как это он делал во время лекций еще в Гейдельберге) шесть углеродных и шесть водородных «атомов», до тех пор пока «змея не укусила собственный хвост».

Первое свое сообщение «О конституции ароматических веществ» Кекуле посылает Вюрцу во Францию, тот докладывает Парижскому химическому обществу, и это сообщение появляется в Бюллетене Общества. 27 января 1865 г., дата доклада Вюрца, официальный день рождения теории строения ароматических соединений, одна из триумфальных вех в истории теоретической химии.

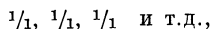
В этом сообщении Кекуле делает прямой намек на то, что его теория строения ароматических соединений генетически связана с его взглядами, высказанными в статье 1858 г. о четырехатомности углерода и способности его атомов к цепеобразному соединению друг с другом. Кекуле говорит: «Когда семь лет тому назад я опубликовал теорию четырехатомности углерода, мною было указано, что у меня имелась по этому поводу совершенно оформившаяся идея, но считал неуместным развивать ее подробно» * (так причем же здесь змея?). Далее Кекуле замечает, что большинство химиков-теоретиков не касались проблемы строения бензола, а если и затрагивали ее, то «не интересовались», каким образом в группе C_6 шесть атомов углерода соединены друг с другом и почему эта группа атомов способна соединяться с шестью одновалентными атомами. «Теперь мне представляется своевременным опубликовать основные принципы теории строения ароматических веществ, которую я обдумал уже давно» **.

Кекуле рассуждает таким образом. Совокупность фактов указывает, во-первых, на существование в органических соединениях (ряда бензола) ядра из шести атомов углерода, во-вторых, на то, что в ядре углерод находится «в более конденсированном виде, чем в жирных веществах» (это, действительно, очень близко к тому, что Кекуле говорил об ароматических соединениях в 1858 г.), и, в-третьих, на то, что к ядру могут присоединяться другие атомы углерода, так же как и в предельных соединениях. Надо, следовательно, составить представление о

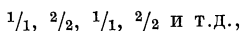
* «Столетие теории химического строения». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 84.

** Там же.

характере уплотнения атомов углерода в ядре. Исходный пункт для этого составляет понятие о четырехатомности углерода. В предельных соединениях *одно* из четырех средств атома углерода насыщается всегда одним сродством соседнего атома. Этот способ соединения можно выразить «периодом»:



но может быть, вообще говоря, и другой «период»

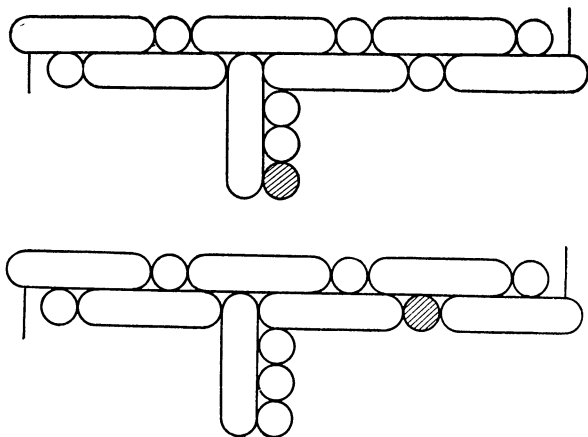


когда связи, образованные двумя сродствами (по одному от каждого атома углерода), чередуются со связями, образованными четырьмя сродствами (по два от каждого атома углерода). Такой способ соединения атомов углерода объясняет, по Кекуле, конституцию ароматических соединений, если предположить, что «два атома, заключающих эту цепь, соединены между собою». Таким образом, «получится *замкнутая цепь*, обладающая еще *шестью* ненасыщенными» единицами сродства. Шесть средств этого ядра могут быть насыщены шестью атомами такого одновалентного элемента, как водород. Тогда получится бензол, формула которого приведена выше. Но эти средства могут быть насыщены, хотя бы частично, единицами сродства двух-, трех- или четырехатомных элементов. «В этом последнем случае многоатомные элементы непременно введут с собой другие атомы и образуют одну или несколько более или менее длинных *боковых цепей*»*. Возможность соединения одного и того же многовалентного элемента с одним и тем же бензольным ядром, как у Лошмидта, Кекуле, понятно, отвергает.

Рассматривая различные случаи присоединения к бензольному ядру других элементов, кроме водорода, Кекуле, например, отмечает возможность изомерии для ди-, три- и тетрахлорбензолов. При этом, по его мнению, вероятно, могут существовать по три изомера этих соединений. Рассматривая гомологи бензола, Кекуле указывает также на причины возможной изомерии: во-первых, различное относительное положение боковых (например, метильных) це-

* «Столетие теории химического строения», стр. 87.

пей и, во-вторых, различная величина цепей, как это наблюдается при изомерии этилбензола и диметилбензола (ксилола). Изомерия монохлорпроизводных гомологов бензола может вызываться также различным положением атома хлора: в ядре или в боковой цепи. Эту изомерию для монохлорпроизводных толуола Кекуле поясняет формулами



Так же обстоятельно рассматривает Кекуле «конституцию» ароматических спиртов, кислот, оксикислот и т. д. Кекуле указывает, что гомологи бензола будут при окислении давать кислоты, основность которых отвечает числу боковых цепей.

Очевидно, что здесь, в первой статье, уже высказано все самое важное о природе бензольного ядра и о строении его производных.

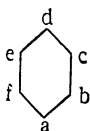
В том же 1865 году Кекуле напечатал небольшую заметку, в которой были обобщены данные о температурах кипения гомологов бензола, отличающихся друг от друга лишней группой CH_3 , соединенной с ядром, или группой CH_2 в боковой цепи. Это обобщение могло быть использовано при установлении строения производных бензола.

В следующем году Кекуле опубликовал большую статью на немецком языке. В первой части этой статьи, вышедшей под названием «Исследования ароматических соединений», повторяется, с некоторыми не очень существ-

венными уточнениями, добавлениями и изменениями*, предшествовавшая ей французская статья Кекуле.

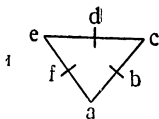
Во второй части статьи Кекуле выдвигает две гипотезы относительно равноценности водородных атомов в бензоле. Если считать их все равноценными, то изомерию дву- и более замещенных бензолов следует объяснять лишь различием в *относительном* положении боковых цепей; если же атомы водорода не все равноценны, то имеет значение и их положение в молекуле, и тогда можно предвидеть существование большего числа изомеров, чем в первом случае.

Первую гипотезу Кекуле иллюстрирует формулой



впоследствии столь частым и популярным изображением бензола в виде шестиугольника. Далее Кекуле делает выводы о числе изомеров для ди-, три-, тетра- и пентазамещенных бензолов, когда заместители одинаковы и когда они неодинаковы. Для современного читателя эти выводы очевидны. В 1869 г. Кёрнер и Ладенбург независимо друг от друга экспериментально доказали равноценность шести атомов водорода в бензоле, причем Кёрнер первым (до Кекуле и Ладенбурга) указал примерный способ, каким это доказательство можно было получить.

Приняв неодинаковость атомов водорода в бензоле, в принципе можно, конечно, построить много конкретных гипотез. Кекуле останавливается на одной, согласно которой в бензоле имеются атомы двух видов, чередующиеся друг с другом. Свою мысль Кекуле поясняет формулой



* Так, во французской статье написано, что изомерия обеих известных тогда фталевых кислот обусловливается, *может быть* (peut-être), различным положением боковых цепей, теперь же Кекуле пишет, что она *очевидно* (offenbar) вызывается этой причиной.

из которой следует, что атомы a , c и e одинаковы; также одинаковы между собой, но отличаются от трех перечисленных атомов b , d и f . В пользу этой гипотезы свидетельствовал тот известный факт, что в бензоле относительно легко можно было заместить на галоген не более трех атомов водорода. Объяснение этого факта, как известно, было дано только современными электронными теориями, а во времена Кекуле таким объяснениям могла служить его вторая гипотеза.

Однако из этой, второй, гипотезы следует, что должно существовать не три изомерных дибромбензола (как это вытекает из первой гипотезы), а четыре: ab , ac , bd и ad . Аналогичные заключения можно сделать и для большего числа одинаковых заместителей или для двух или большего числа разных заместителей.

Очевидно, решение возникшей дилеммы можно было найти, установив число изомерных производных бензола и исследовав их свойства. Но в тот (первый!) год существования теории строения ароматических соединений было совершенно неизвестно, в которое место при наличии одного заместителя вступит второй заместитель. Этот, опять-таки хорошо изученный ныне вопрос об ориентирующем влиянии заместителей в производных бензола можно было только поставить. Не имея никаких опытных данных, Кекуле попытался решить его чисто дедуктивным путем. Выдвинутая им гипотеза настолько важна для понимания его позиции в структурной химии, что мы остановимся на ней подробнее.

Пусть один атом брома находится уже в положении a (верхняя формула на стр. 124). Куда вступит второй атом? Атомы в молекуле могут проявлять свое «химическое притяжение» на известном удалении друг от друга. Если в определенном месте молекулы находится атом брома, то все другие атомы, находящиеся внутри его сферы влияния, насыщены относительно своей способности притягивать бром или она во всяком случае ослаблена. Поэтому вступающий в монобромбензол второй атом брома будет стремиться в место, более удаленное от первого атома, где сумма еще действующих притяжений наибольшая. Следовательно, сначала образуется ad — дибромбензол. Аналогично рассуждая, в трибромбензоле атомы брома займут места a , b , d , а в тетрабромбензоле — места a , b , d и e . Если же бром вступает в фенол, в котором ОН-груп-

па занимает место *a*, то сначала образуется *ad* — бромфенол, а затем, так как бром «более кисел», чем ОН-группа, второй атом брома вступит в положение *b* или *f*. Если получить таким путем трибромфенол, а затем превратить его замещением ОН на Вг в тетрабромбензол, то последний будет отличаться от тетрабромбензола из бромбензола расположением атомов брома. Сам Кекуле считает это «разведочное рассуждение» только «более или менее элегантною гипотезой», требующей еще много работы для того, чтобы считаться чем-то большим.

Эта гипотеза Кекуле встретила возражения со стороны Байера (1867) и Марковникова (1868). Первый, придерживаясь представления о «притяжении» атомов, довольно близкого к рассуждениям Кекуле, указывал, что в рассмотренных Кекуле случаях надо учитывать и притяжение атомов *водорода* всеми другими атомами, которое изменяется под действием вступающего в реакцию атома брома. Кроме того, Байер привел случай, прямо противоположный гипотезе Кекуле: в хлористом этиле хлор легче замещает атом водорода в группе CH_2Cl , чем в группе CH_3 .

Принципиально другой подход мы видим у Марковникова. Он писал свои замечания тогда, когда уже проявил большой интерес к разработке учения о взаимном влиянии атомов. Согласно Бутлерову и Марковникову, это влияние передается вдоль цепи химических связей. В современной теории электронных смещений влияние заместителей производных бензола непосредственно через пространство (эффект поля) рассматривается как дополнительное к их взаимному влиянию вдоль связей. Но Марковников* критиковал гипотезу Кекуле также и за то, что она противоречит фактам**. Он считал, что гипотеза Кекуле основана «на остатках прежней электрохимической теории» и что она не может быть универсальной, т. е. применимой не только к ароматическим соединениям***. Как указывает Марковников, и среди ароматиче-

* В. В. Марковников. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 145—146.

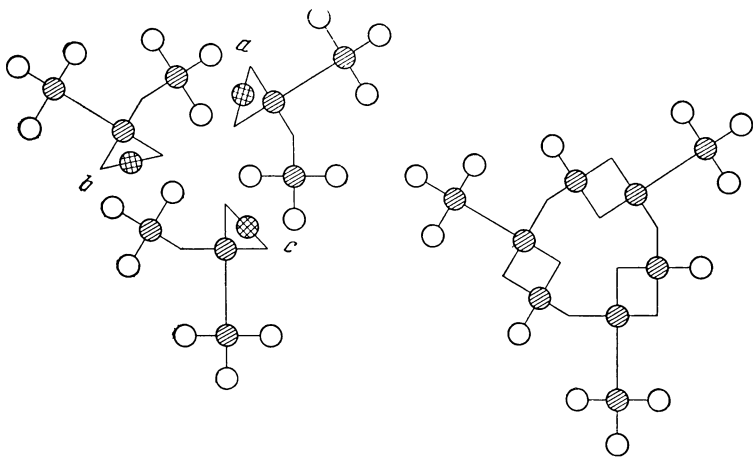
** Аншюц критические замечания Марковникова обходит молчанием, хотя они были помещены в «Annalen».

*** Несколько позднее Марковников спрашивал, как согласовать с этой гипотезой существование молекул галогенов или гипотетического (см. формулу Кекуле на стр. 110) соединения атомов кислорода между собою (В. В. Марковников. Избранные труды, стр. 214).

ских соединений этой гипотезе противоречит образование из $C_6H_5CH_2Cl$ сначала $C_6H_5CHCl_2$, а затем $C_6H_5CCl_3$.

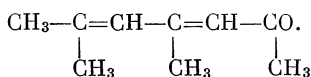
Остальная часть статьи Кекуле посвящена описанию экспериментальных работ, связанных с его гипотезой строения бензола. Все его экспериментальные работы по химии производных бензола ради большей стройности изложения мы рассмотрим далее, в главе XIII, потому что, хотя они и были начаты еще во время пребывания Кекуле в Генте, большая часть их была выполнена уже после его перехода в Боннский университет.

В этой же статье Кекуле высказал еще сомнение в возможности получения ароматических соединений из алифатических; во всяком случае для этого, по мнению Кекуле, необходимо полное совпадение обстоятельств или же чрезвычайно остроумный выбор реакции. Но уже в том же году Бертло сообщил о своем синтезе бензола из ацетилена, а через год Фиттиг показал, что полученный из ацетона 30 лет назад (в присутствии концентрированной серной кислоты) мезитилен есть не что иное, как триметилбензол. При этом Фиттиг, еще хорошо не продумав теорию Кекуле, высказался о ней как о «теории, покоящейся на очень искусственном основании», поскольку она, как думал Фиттиг, не способна объяснить изомерию известных ароматических кислот и кислот, полученных при окислении мезитилена. В том же году Кекуле, отвечая Фиттигу, поясняет образование мезитилена (из трех молекул ацетона) следующими формулами:



Мезитилен образуется при потере тремя молекулами ацетона трех молекул воды. Указанное строение мезитилена объясняет строение и изомерию получаемых из него кислот.

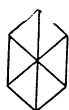
В связи с этим Кекуле, видимо, весьма заинтересовался вопросом о конденсации ацетона. В частности, если три молекулы ацетона теряют только две молекулы воды, то образуется «форон», который Кекуле рассматривал как промежуточный продукт, непосредственно предшествующий образованию мезитилена. Таким образом, формула форона должна быть



Получение из него углеводорода, изомерного трем триметилбензолам (кумолу, псевдокумолу и мезитилену), объясняется, по Кекуле, внутримолекулярной конденсацией, происходящей таким образом, что вместе с кислородом выделяются в виде воды два атома водорода не из самых отдаленных от кислорода групп CH_3 (что привело бы к мезитилену), а из ближайшей. И Кекуле намечает в качестве задачи для экспериментального исследования проверку этого предположения. Далее, полагая ошибочно вслед за Фиттигом, что форон из ацетона тождествен форону из камфарной кислоты, Кекуле полагает, что тем самым открывается возможность для установления конституции этой кислоты, камфоры, пинена и родственных им соединений. Таким образом, Кекуле намечил себе еще одно направление для экспериментальной работы (см. главу XIII).

Вскоре после выхода в свет первых работ Кекуле, посвященных теории строения ароматических соединений, она приобрела признание у огромного большинства химиков. Конечно, против был Кольбе, Бертло и некоторые другие, на научное мировоззрение которых сильно влиял контовский позитивизм и которые поэтому отрицали право на существование теорий, построенных на гипотезах. Иногда признанию взглядов Кекуле мешали, наверно, чисто психологические причины — нежелание признать успех другого и стремление сохранить оригинальность своего научного лица. Курьезный случай такого рода

стала развиваться химия многоядерных ароматических соединений. Тем не менее против формулы Кекуле с самого ее появления стали выдвигаться возражения, основанные главным образом на том, что если в бензоле существуют двойные и одинарные связи, то должна была бы наблюдаться изомерия ортопроизводных, т. е. двузамещенный бензол, в котором заместители расположены по концам двойной связи, должен был бы отличаться от своего изомера, в котором те же заместители расположены по концам простой (одинарной) связи. В 1867 г. Клаус предложил поэтому формулу бензола с перекрещивающимися связями



, а Дьюар формулу



Ладенбург в 1869 г. дал свою призматическую формулу:



Таким образом недостатка в новых модификациях формулы Кекуле не было. В 1869 г., т. е. после переселения в Бонн, Кекуле возвращается к этому вопросу, признавая, что и другие формулы имеют кое-что привлекательное, но что его собственная все же лучше соответствует фактам*. В 1872 г. он уже более подробно обсуждает вопрос о формулах бензола и выдвигает свою известную так называемую осцилляционную гипотезу.

В пользу формулы Ладенбурга и формулы Клауса, которую можно трактовать и как изображение октаэдра, Кекуле развивает соображения, основанные опять-таки на постулированном им притяжении атомов. Все атомы

* Кекуле замечает при этом, что в конечном итоге опыт решит в пользу какой-то определенной формулы бензола. В действительности, как мы знаем теперь, решающее слово принадлежало не опыту, а теории, но более глубокой, чем можно было себе представить во времена Кекуле, а именно квантовой химии.

в молекуле, по Кекуле, должны быть пространственно расположены так, чтобы максимально соответствовать силам притяжения между ними. Поэтому расположение атомов в многоатомной молекуле в одной плоскости хотя и не исключено, но относительно менее вероятно. Однако модель самого Кекуле в том отношении отвечает сформулированному выше требованию, что хотя она и плоская, в ней существует упорядоченное расположение шести атомов углерода в пространстве. В пользу этой формулы можно привести, по Кекуле, еще следующие доводы: «симметричное и поэтому элегантно» объяснение с ее помощью синтеза бензола из ацетилена и мезитилена из ацетона, отношения антрацена и нафталина к бензолу и, наконец, способность бензола к реакциям присоединения, которую он иногда проявляет.

Серьезным возражением против своей формулы Кекуле считает указание на отсутствие ортоизомеров. Чтобы устранить это возражение Кекуле предлагает гипотезу о движении атомов углерода в молекуле бензола; впоследствии она получила название осцилляционной гипотезы.

Он говорит, что в химии и в физике уже принято положение о непрерывном движении атомов внутри молекул, хотя о характере этого движения еще никто определенно не высказался. Планетарное движение исключено, так как с ним невозможно совместить существование цепей из атомов. Остается принять такое движение, о котором Кекуле говорил уже раньше (см. стр. 112). В соответствии с этим, «самым вероятным» будет следующее допущение. Отдельные атомы системы сталкиваются друг с другом, по сути, в прямолинейном движении и, как эластичные тела, снова разлетаются. То, что в химии называют атомностью, получает теперь более механическое значение: атомность есть относительное число толчков, которое в единицу времени один атом получает от других атомов. В то время, в какое одноатомные (одновалентные) атомы двухатомной молекулы сталкиваются друг с другом один раз, двухатомные атомы в двухатомной молекуле при той же температуре сталкиваются дважды. Если перенести подобное представление на бензол, получим такую картину: «каждый атом углерода сталкивается в единицу времени трижды с двумя другими углеродными атомами, а именно: один раз с одним и дважды

с другим. В ту же самую единицу времени он встречается также один раз с водородом». Пусть в молекуле бензола:



в первую единицу времени атом C_1 будет сталкиваться со следующими атомами:

$$2, 6, h, 2, \quad (1)$$

где h — атом водорода. Пусть во вторую единицу времени его столкновения с соседними атомами будут таковы:

$$6, 2, h, 6. \quad (2)$$

Таким образом, в первую единицу времени атом C_1 образовал двойную связь с атомом C_2 , а во вторую единицу времени — с атомом C_6 .

Сумма (1) и (2), т. е. последовательность толчков за обе единицы времени, которые периодически повторяются, будет:

$$2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6,$$

отсюда видно, что каждый углеродный атом одинаково часто сталкивается со своими соседями, т. е. находится к ним в одинаковых отношениях. Обычная формула бензола выражает, следовательно, толчки, происходящие только в одну единицу времени, поэтому и кажется, что двупроизводные в местах 1,2 и 1,6 должны отличаться друг от друга. В действительности же, это различие мнимое.

Эта гипотеза Кекуле получила свое второе рождение в теории резонанса Полинга, в его представлении о том, что молекула быстро флуктуирует между двумя электронными формулами (т. е. отвечающими им электронными структурами), в случае бензола — между двумя структурами Кекуле*. Однако как первоначальная трактовка

* Г. В. Быков. История электронных теорий органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 194, 201.

Кекуле, так и электронно-резонансная ее модификация оказались несостоятельными*.

В свое время осцилляционная гипотеза Кекуле встретила ряд возражений, в том числе Михаелиса (1872), который указывал, что постулированное Кекуле движение атомов невозможно с физической точки зрения. Гипотеза эта, однако, послужила отправной точкой для разработки Лааром (1885) теории таутомерии, который это явление сводил к осцилляции атома водорода между двумя крайними положениями, но это представление, как известно, было опровергнуто для классических примеров таутомерии выделением таутомеров в индивидуальном состоянии. Тем самым было подтверждено учение Бутлерова о таутомерии как обратимой изомеризации, учение, которое Бутлеров высказал задолго до Лаара, исходя из совершенно иных представлений**.

В главе V мы уже говорили о неопубликованной статье Кекуле «К истории теории валентности». Вместе с ней, т. е. в 1883 г. Кекуле послал в «Анналы» статью «К истории теории бензола». Кекуле также взял ее обратно, и она также была впервые опубликована Аншюдем***. Мы не будем ее рассматривать подробно. В ней Кекуле анализирует формулы противников структурной теории Кольбе, его ближайшего последователя Э. фон Мейера, а также Менделеева и показывает, что все их формулы — типические, требуют для своего однозначного понимания более или менее пространного комментария и уже только поэтому неудовлетворительны. Наоборот, структурные формулы «удовлетворяют всем требованиям, которые можно предъявить к химическому языку формул, ибо его задача — дать нам возможность выражать большое число мыслей одновременно, на небольшом пространстве и непринужденным образом... Нет ничего легче, чем из структурной формулы какого-либо вещества вычитать все вообще допустимые типические или иные формулы и, таким образом, применяемый ныне довольно широко язык формул перевести на излюбленный диалект».

* Там же, стр. 406 и сл.

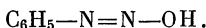
** Г. В. Быков. А. М. Бутлеров — основоположник теории обратимой изомеризации (таутомерии). Природа, 1953, № 9, стр. 59—63.

*** R. A n s c h ü t z. August Kekulé, Bd. I. Berlin, 1929, S. 540—553.

При подготовке к печати третьего выпуска второго тома своего учебника Кекуле столкнулся с необходимостью описать на основе разработанной им теории также и свойства диазо- и азосоединений.

Дiazосоединения были открыты в 1860 г. Гриссом и благодаря своим замечательным химическим свойствам вызвали исключительный интерес со стороны химиков. Хотя о строении diaзосоединений были сделаны многочисленные предположения, ни одно из них, по мнению Кекуле, не было удовлетворительным; так же как не был удовлетворительным и взгляд самого Грисса, который полагал, например, что diaзобензол можно рассматривать как продукт замещения в анилине трех атомов водорода на атом азота или как продукт замещения в бензоле двух атомов водорода на двухвалентную группу N_2 . Строение этой группы, как писал Кекуле, «может быть легко выведено, исходя из основных принципов атомности, на что Эрленмейер и Бутлеров специально обращали внимание»*. Конечно, утверждение, что группа $-N=N-$ могла бы заместить два атома водорода в бензоле, противоречило теории Кекуле, согласно которой два атома водорода, поскольку они принадлежат в бензоле разным атомам углерода, не могут быть замещены одним атомом какого-либо элемента или одной двухвалентной группой. Правда, Кекуле в данном случае говорит мягче: «трудно понять, как можно заместить два атома водорода в бензоле на группу N_2 »**.

Во всяком случае Кекуле приходит к выводу, что группа N_2 в diaзосоединениях связана с углеродом бензольного ядра только в одном месте. Например, diaзобромид, по Кекуле, имеет формулу $C_6H_5-N=N-Br$ и т. д. «Чистому diaзобензолу» Грисса отвечает формула «гидрата»:



* «Столетие теории химического строения», стр. 64.

** Поскольку Кекуле не мог в то время руководствоваться стереохимическими соображениями, которых еще не было, он сделал такой вывод, можно думать, потому, что его графические формулы не позволяли изобразить строение diaзобензола подобным образом, тогда как Гребе почти в те же годы, например, приписывал (конечно, ошибочно) хинону пероксидную формулу $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$, где атомы кислорода связаны с соседними атомами углерода

Таким образом Кекуле установил строение диазосоединений. Его взгляды требуют теперь лишь небольшой поправки. Собственно формулы Кекуле отвечают только так называемым *истинным* диазосоединениям. Так, последняя формула отвечает действительно существующему бензолдиазогидрату.

Между тем формула диазобромида неверна, так как

N_2 -группа имеет в нем строение $\begin{array}{c} \overset{+}{\text{N}}- \\ ||| \\ \text{N} \end{array}$, а само соедине-

ние аналогично солям аммония, почему и называется бромистым бензолдиазонием. Его можно перевести в гидрат бензолдиазония:

$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{N}} \\ ||| \\ \text{N} \end{array} \right] \text{OH}^-$, изомерный с бензолдиазогидратом.

При обсуждении реакций диазосоединений Кекуле также высказал много верного. Он справедливо заметил, что Грисс ошибается, когда полагает, что из диазобензола и метилиодида (в присутствии серной кислоты) будет получаться, кроме N_2 , иодтолуол. По мнению Кекуле, в соответствии со строением «диазобензола» при этом должен образовываться только иодбензол.

Кекуле дал также объяснение наблюдавшемуся Гриссом при действии концентрированной серной кислоты на диазосульфат образованию «дисульфобензеновой кислоты». Свои взгляды Кекуле на этот раз счел, видимо, необходимым подтвердить опытом, и так возник один из его больших циклов экспериментальных исследований (см. стр. 192).

Наконец, Кекуле объяснил наблюдавшееся Гриссом и Марциусом одновременное образование (при действии азотной кислоты на спиртовой раствор анилина) диазоаминобензола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ и «амидодифенилимида» $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, которому Кекуле дал общепринятое теперь наименование *аминоазобензол**. Согласно Кекуле, это происходит в результате перехода первого соединения во второе. Он доказал это, подобрав условия, при которых осуществлялся практически пол-

* Заметим только, что в те времена в подобных случаях вместо «амино» говорили «амидо», поэтому в действительности Кекуле называет это соединение *амидоазобензолом*.

ный переход диазоаминобензола в аминоказобензол. В то же время Кекуле выступил против трактовки механизма этого перехода как молекулярной перегруппировки, правильно указав, что здесь имеет место межмолекулярное превращение, одной из стадий которого является выделение группы NHC_6H_5 из диазоаминобензола. С этим объяснением Кекуле, однако, связывал неправильную мысль о том, что внутримолекулярная перегруппировка есть «реакция, которая почти никогда не встречается, так как почти все так называемые молекулярные превращения могут быть сведены к двойному разложению».

Работа над параграфами учебника, посвященными диазо- и отчасти азосоединениям, имела очевидно и самостоятельное научное значение. Поэтому Кекуле приведенные выше теоретические соображения опубликовал в 1866 г. также в виде двух статей в «*Zeitschrift für Chemie*».

В заключение этой главы упомянем еще о работе Кекуле и Глязера над производными индола. Немецкие химики в это время особенно интересовались синтесами красителей, в первую очередь наряду с ализаринем индиго. (Уже в 1869 г. Глязер перешел из лаборатории Кекуле на знаменитую Баденскую анилиновосодовую фабрику). Параллельно с Кекуле и Глязером над производными индола работали Байер с сотрудниками. Как известно, эта работа Байера увенчалась расшифровкой строения индиго.

Кекуле только один раз, в 1869 г., сообщил свои соображения о конституции изатина, изатиновой кислоты и индола. Для двух первых, исправляя ошибку Байера, он впервые дал правильные формулы, но индолу ошибочно приписал строение ортоаминоацетиленбензола.

Учебник органической химии

Учебник органической химии Кекуле — не обычное руководство для студентов. По своему построению и теоретической основе это руководство было вначале самым передовым для своего времени. Кекуле, как это, впрочем, делали и некоторые другие авторы учебников (Берцелиус, Жерар, Кольбе), пытался охватить весь материал органической химии. Однако после создания теории химического строения уже ни один автор не успевал следовать за появлением новых данных*; поэтому и учебник Кекуле остался незаконченным. И тем не менее влияние этого учебника на умы химиков, особенно немецких, было огромным.

По-видимому, решение написать учебник возникло у Кекуле внезапно; внешним толчком послужило предложение издателя Энке из Эрлангена. Предприимчивый издатель приехал в Гейдельберг, чтобы упросить профессора медицины Адольфа Куссмауля написать «какой-нибудь» медицинский учебник. Тот отклонил предложение, но посоветовал обратиться к Кекуле как к возможному автору учебника по химии. На этот раз Энке получил положительный ответ.

Мы уже говорили, что в Райхенау Кекуле собирался перевести на немецкий язык учебник органической химии Жерара, а в Лондоне — теоретическую монографию Лорана. Будучи в Гейдельберге, Кекуле договорился с Уильямсоном о переводе на немецкий язык его (еще не написанного) учебника.

В 1856 г. Уильямсон сообщил Кекуле, что он намерен подготовить небольшой учебник неорганической химии и

* Единственное исключение — Бейльштейн. Но его «Руководство (Handbuch) по органической химии» преследовало другие цели, а именно — служить химикам в качестве справочника, а не учебника.

был бы рад, если бы Кекуле взялся его перевести на немецкий язык. Кекуле охотно согласился. Он писал в ответ Уильямсону, что немецкие «малые» учебники все без исключения плохи, особенно если говорить об определениях, понятиях и обобщениях, что в современном хорошем учебнике неорганической химии имеется явная нужда, потому что еще никто не пытался изложить ее в соответствии с новыми принципами. Кекуле пишет, что у него для перевода есть длинные зимние вечера, и спрашивает, насколько готова рукопись. Наконец, он сам предлагает найти издателя в Германии, что не считает трудным, поскольку речь идет о небольшом учебнике и притом известного автора. Он рекомендует в первую очередь издательство Фивега в Брауншвейге, которое напечатает книгу хорошо, имеет прочную репутацию в выпуске естественнонаучной литературы, «хотя в некоторых отношениях отдаст шарлатанством», и может своим именем служить гарантией успеха *. Однако оказалось, что задумать учебник химии гораздо легче, чем его написать,— учебник Уильямсона появился на английском языке только в 1865 г.

Написать учебник органической химии Кекуле в большой степени помогло чтение систематического курса лекций по этому предмету. Сохранилась запись одного из слушателей лекций Кекуле, читанных в зимний семестр 1857/58 г. Любопытно, что Кекуле излагает материал, употребляя формулы с традиционными эквивалентными знаками элементов, и только в дополнении под названием «Конституция и систематика органических соединений» излагает теорию типов Жерара, а затем свои теоретические представления. Он употребляет при этом «графические формулы», которые эпизодически станет затем применять и в своем учебнике. Когда Кекуле условился с издателем Энке о том, что его учебник будет сходен по обстоятельности и изложению с «Курсом органической химии» Жерара, он в кружке своих слушателей и практикантов не раз обсуждал план книги, расположение материалов в ней и систему обозначений. Однако, по словам Байера, Кекуле в учебнике часто изменял своим собственным взглядам, которые производили особенно большое впечатление на слу-

* В 1863 г. Алексеев писал Бутлерову из Германии, что Фивег «печатает только такие химические книги, которыми остается доволен Кольбе» («Письма русских химиков к А. М. Бутлерову». Научное наследство, т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 12).

пателей его лекций. Может быть, это и не совсем так, по тому что важнейшие теоретические статьи Кекуле переносились им, как это часто практикуется, в учебник текстуально и почти целиком. Так, например, было со статьей 1858 г. «О конституции и превращениях химических соединений и о химической природе углерода» или с опубликованной в немецких «Анналах» теоретической частью статьи 1866 г. о строении бензола и его производных.

Работу над учебником Кекуле начал еще в Гейдельберге. Но первый выпуск первого тома вышел только в мае 1859 г. Второй выпуск появился, вероятно, в 1860 г., а в следующем году третьим выпуском было закончено печатание первого тома. Предисловие к нему датировано 1859 г. и повторяет предисловие к первому выпуску. Оно начинается так: «Органическая химия сделала в последнее время обширные успехи относительно фактического знания явлений из ее области. Одновременно теоретические воззрения в силу этих открытий испытали совершенный переворот. Из взглядов Либиха и Вёлера, с одной стороны, из идей французских химиков Дюма, Лорана и Жерара — с другой, в новейшее время был развит, в особенности трудами Вильямсона и Одлинга, Гофмана и Вурца, образ воззрения, соединявший в себе преимущества прежних теорий, кажущихся в их строгой форме противуречивыми... Предлагаемое сочинение должно сосредоточить в одно систематическое целое эти, рассеянные во множестве отдельных сочинений, взгляды, и, посредством основанного на них понятия о фактах из области органической химии, показать целесообразность (законосообразность?) этих фактов»*.

В первом томе 766 страниц довольно убогистого шрифта (в том числе и петита). В работе над корректурой первого тома Кекуле помогал Эрленмейер. Вот что, например, писал Кекуле Эрленмейеру из Гента 29 января 1859 г.: «Я посылаю вам вместе с этим письмом оба корректурных листа, уже напечатанных ко времени моего отъезда из Гейдельберга, с просьбой их прочесть еще раз (первая корректура) относительно неровностей, причуд и т. д. и отослать затем прямо к Энке. Я ему напишу, чтобы он два листа послал Вам на *вторичный* просмотр. Я сам отказываюсь от того, чтобы видеть их еще раз. Относительно следу-

* Приводим выдержку из предисловия в переводе Струговщикова отчасти для того, чтобы охарактеризовать язык этого издания.

ющих листов я попрошу Энке посылать первую корректуру прямо Вам. Вы исправляете неровности и посылаете мне, я посылаю Энке, а тот затем вторую корректуру *только* Вам». Как пишет Кекуле дальше, он ничем не хочет оправдывать «бесстыдство» такого предложения, но он надеется, что не ошибся в Эрленмейере.

В 1867 г. первый том был снова переиздан Энке без изменения (с того же набора) и отличается от издания 1861 г. только отсутствием предисловия, которое старило бы книгу.

Первый выпуск второго тома вышел в 1863 г. (очевидно, двухлетний перерыв вместо годового вызван семейными обстоятельствами, о которых мы говорили на стр. 74), второй выпуск — в 1864 г., третий — в 1866 г. (здесь перерыв, по-видимому, вызван необходимостью теоретической переработки материала по ароматическим соединениям). Таким образом, второй том в свет появился в 1866 г.

Во втором томе между частями, посвященными «жирным» и ароматическим соединениям, помещен раздел о соединениях с 10-ю атомами углерода — о камфороподобных веществах, их производных и терпенах. Этот раздел был подготовлен по плану Кекуле его «секретарем и личным ассистентом» Кёрнером.

Первый выпуск третьего тома Энке издал в 1867 г. В этом году Кекуле переехал в Бонн, и работа над учебником надолго прекратилась. Однако Энке в том же году издал последний выпуск второго тома и первый выпуск третьего тома в виде отдельной книги под названием «Химия производных бензола, или ароматических веществ. Том I».

Несмотря на настоятельные напоминания издателя, Кекуле сам не возобновлял работы над учебником, но воспользовался случаем, чтобы привлечь для этого своих ассистентов. Можно с точностью до года установить дату возобновления работы над учебником. Она началась в 1876 или 1877 г., когда в качестве личного «ассистента директора Химического института» работал Густав Шульц, задумавший вместе с Аншюцем написать монографию о «высших ароматических углеводородах» (дифениле, фенантрене и др.). Кекуле, узнав об этих планах, предложил своим ассистентам приняться за работу над продолжением его учебника под его руководством и в рамках учебника обработать тему, интересовавшую Шульца. Ассистенты приняли предложение, и, как пишет Аншюц,

Lehrbuch
der
Organischen Chemie

oder der
Chemie der Kohlenstoffverbindungen

von
Dr. Aug. Kekule.

o Professor der Chemie an der Staatsuniversität zu Gent

Erster Band.

Mit 19 in den Text eingedruckten Holzschnitten

Erlangen.
Verlag von Ferdinand Enke.
1861.

**Титульный лист «Учебника органической химии»
А. Кекуле**

он и Шульц в течение нескольких лет свое свободное время отдавали работе над учебником. Таким образом, в 1880 г. появился второй выпуск третьего тома учебника Кекуле (изданный Энке также как первый выпуск второго тома «Химии производных бензола», см. выше), в 1881 г. — третий*, в 1882 г. — четвертый, заключительный выпуск этого тома. Все эти три выпуска были посвящены гомологам бензола и их производным. Эта тема, однако, не была закончена и в первом выпуске четвертого тома, увидевшем свет только в 1887 г. На этом издании окончательно прекратилось.

Шульц в 1882 г. перешел на работу в исследовательскую лабораторию анилиновой фабрики в Берлине и в том же году выпустил давно задуманную им монографию о химии каменноугольной смолы, а фактически химии «высших ароматических углеводов» и их производных. Ля Кост, профессор химии в Аахене, также привлеченный к работе над учебником, в 1886 г. умер от сыпного тифа. Аншюцу было ясно, что ему невозможно одному продолжать работу в том плане, в каком ее начал Кекуле, т. е. описывая одинаково подробно все органические соединения. Поэтому он предложил Кекуле изменить характер книги: подробно описывать только главных представителей каждой относительно отдельной группы веществ, а гомологи давать в виде таблиц, формул, физических констант и ссылок на литературу. Кекуле резко отклонил это предложение, и Аншюц отстранился от работы.

Сам Кекуле был уже не в силах продолжать заниматься учебником — даже в работе над упомянутыми четырьмя его последними выпусками он принимал незначительное участие; им было написано четыре вводных параграфа главы о гомологах бензола и их производных, совместно с Аншюцем или Шульцем составлены разделы о первичных ароматических спиртах, альдегидах и одноосновных кислотах и написан (без сотрудников) параграф об оксипроизводных этих соединений.

Учебник Кекуле был прерван буквально на полуслове, и так как все надеялись на продолжение, то первый выпуск четвертого тома оставался в библиотеках без переплета.

* На нем заканчивается второй том «Химии производных бензола».

Обратимся теперь к содержанию той, большей, части учебника, которая была написана самим Кекуле, что даст нам возможность еще раз проследить за эволюцией его теоретических взглядов.

Первая половина первого тома состоит из двух частей: общей и теоретической. Далее начинается специальная часть с систематическим описанием органических соединений; однако в эту часть входят более или менее значительные разделы теоретического характера.

Общая часть состоит из разделов: 1) Понятие, возникновение и раннее развитие органической химии. 2) Состав органических соединений. 3) Представления о конституции органических соединений.

В первом разделе дано определение химии как «учения о вещественных превращениях материи... Предмет химии составляет отношения тела к тому, чем оно было раньше, и к тому, чем оно может стать». Это определение химии близко к жераровскому. Органическую химию Кекуле определяет как «химию соединений углерода», и это определение прочно укоренилось затем в науке. Особенно интересен третий раздел общей части, который Кекуле начинает с выяснения границы между фактами и гипотезами, поясняя, когда химические знаки и формулы являются выражением фактов и когда гипотез. Здесь Кекуле достиг «образцовой ясности»*. Основное внимание он уделяет «историческому развитию представлений о конституции органических соединений». Кекуле с большим искусством сумел выбрать из истории химии самое главное, чтобы показать читателю, как постепенно и логически необходимо возникла последняя теория, которую он здесь упоминает, — теория многоатомных радикалов. Она «представляет собой, по-видимому, направление, по которому преимущественно будет развиваться наука в ближайшие годы», но в подробности Кекуле здесь не хочет входить, «потому что *эта теория применяется в учебнике* и в следующих главах будет обсуждена подробнее». Мы выделили курсивом место, очень важное для понимания эволюции взглядов Кекуле и построения учебника, ибо с середины второго тома Кекуле оставит теорию многоатомных радикалов и перейдет к другой теоретической системе в качестве основы для изложения фактического материала.

* F. A. Lange. Geschichte des Materialismus. Bd. 2, 5-te Aufl., 1896, S. 190.

Теоретическая часть состоит из двух половин. Первая посвящена самым различным теоретическим вопросам — от соображений об атоме и молекуле до классификации органических соединений; вторая половина — тому, что мы теперь назвали бы, пожалуй, физической органической химией. В первой половине Кекуле довольно полно и текстуально использовал свои теоретические статьи 1857 и 1858 гг. (см. главы IV и V). Далее он подробнейшим образом разъясняет и иллюстрирует на примерах теорию типов и теорию многоатомных радикалов. Но в то же время он понимает, что «все это представление есть не что иное, как сравнение различных соединений по их составу, а не действительная теория, которая знакомит нас с самим составом» *. И это вполне согласуется с его убеждением, что «о настоящей теории в химии пока не может быть и речи... все, что теперь в теоретическом отношении может произойти, — это отыскание взгляда, который соответствовал бы возможно большему числу фактов возможно более непринужденным образом» **. Такая позитивистская установка, видимо, сильно мешала Кекуле как теоретику быть последовательным в его работе.

Говоря о рациональных (*типических*) формулах, Кекуле, опять-таки вслед за Жераром, дает им часто цитируемое определение как *формулам химических превращений*: они ни в коем случае не должны выражать конституции, т. е. положения атомов в пространстве. Между тем, по мнению Кекуле, именно такое расположение атомов в молекулах обуславливает их химические свойства. Например, неодинаковое поведение двух типических атомов водорода (т. е. находящихся в группах OH) в гликолевой кислоте $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$, которое было невозможно объяснить при помощи типических формул, согласно Кекуле, «явно вызывается различным положением, которое они принимают в отношении остальных атомов, а именно кислорода. Один водородный атом лежит, как в уксусной кислоте, вблизи двух кислородных атомов, другой — вблизи *одного*» ***.

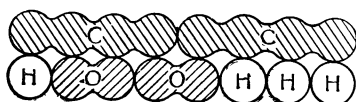
Наконец, Кекуле, как мы говорили, вводит еще графические формулы, подобные приведенным на стр. 120 и 123.

* A. Kekulé. Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, § 196.

** Ibid., § 160.

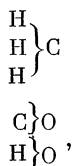
*** Ibid., § 293.

Например, формула уксусной кислоты такова*:



Графические формулы передают «отношение взаимосвязывающихся атомов», т. е. химическое строение, как стали говорить позднее (надо учесть, что различие в величине «атомов» в формуле отвечает различию в атомности элементов и что соединение «атомов» происходит только по вертикали)**. Но Кекуле подчеркивает, что и эти формулы отнюдь не изображают относительного положения атомов в пространстве.

Кекуле пишет, что приведенной выше графической формуле уксусной кислоты можно сопоставить «полностью развернутую» типическую формулу



выводимую из смешанного типа $4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ или краткого типа 8H_2 . Такая формула, по Кекуле, для относительно простых соединений возможна, хотя лучше применять более простые типические формулы, выражающие каждая только какую-либо одну группу превращений; но для более сложных тел «полностью развернутые» формулы, как писал Кекуле, по-видимому, «невозможны в первую очередь потому, что нельзя сгруппировать на плоскости бумаги атомы, пространственно расположенные в молекуле рядом и остающиеся соединенными друг с другом при различных превращениях так, чтобы в одной и той же формуле эти атомы находились по соседству». Эта вы-

* Ibid., § 275.

** На лекциях Кекуле употреблял деревянные разноцветные шаблоны атомов, которые имели отверстия, так что их можно было скреплять по вертикали вставлявшимися в отверстия палочками.

держка заимствована из третьего выпуска первого тома*. Из нее видно, что для Кекуле при написании первого тома формулы, выражающие отношения между атомами в соответствии с их атомностью, не представляли преимущества перед типическими; и, действительно, графическими формулами он пользуется крайне редко.

Специальная часть, занимающая более половины первого тома, начинается с описания соединений циана, или, точнее, радикала циана. Все эти соединения даны вместе потому, что при ином расположении материала нельзя было бы, по мнению автора, передать их близкие с точки зрения теории типы отношения друг к другу. И много позднее Кекуле не был согласен с описанием нитрилов вместе с отвечающими им кислотами. Соединения циана описаны в таком порядке: сначала даны принадлежащие к типу водорода, затем — к типу воды и, наконец, — к типу аммиака.

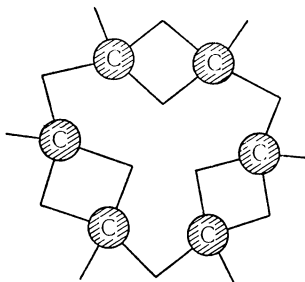
После этого следует описание «жирных тел», т. е. алифатических соединений. Фактический материал распределен по соединениям различных радикалов, которые рассматриваются в такой последовательности: одноатомные C_nH_{2n+1} , $C_nH_{2n-1}O$, двухатомные — C_nH_{2n} , $C_nH_{2n-2}O$ (на их описании заканчивается первый том) и $C_nH_{2n-4}O_2$, трехатомные — C_nH_{2n-1} . Далее Кекуле покидает этот принцип группировки материала, и следующие три группы — это кислоты трехатомные: одноосновные $C_nH_{2n}O_4$, двухосновные $C_nH_{2n-2}O_5$ и трехосновные $C_nH_{2n-4}O_6$. Затем следуют группы четырех-, пяти- и шестиатомных соединений. Например, винная кислота включена в четырехатомные соединения и т. п.

Описание группы шестиатомных соединений начинается в первом выпуске второго тома и заканчивается во втором выпуске. В первом выпуске последовательно проводится типическая трактовка фактического материала. Со второго выпуска Кекуле переходит к изложению материала на основе теории химического строения, хотя и применяя формулы, сходные по виду с типическими; автор сглаживает этот переход параграфом «Теоретические соображения о жирных телах». К этим соображениям мы вернемся в следующей главе.

* A. Kekulé. Lehrbuch der organischen Chemie, § 801.

Второй выпуск почти полностью посвящен соединениям, «более бедным водородом», т. е., проще говоря, непредельным алифатическим соединениям. По Кекуле, такие вещества можно также именовать «ненасыщенными», или «соединениями со свободными единицами сродства», или «соединениями с лагунами». Впрочем далее есть раздел «Соединения, более богатые углеродом», где рассматриваются соединения группы камфоры и терпены.

С третьего выпуска второго тома начинается изложение химии ароматических соединений. В этом выпуске больше всего уделено места собственным оригинальным взглядам Кекуле. Начинается выпуск с теории строения бензола и его производных, и, кстати сказать, здесь впервые приведена сходная с современной формула бензольного ядра с чередующимися простыми и двойными связями*.



Заключает выпуск раздел о diaзосоединениях, теория строения которых, как мы уже говорили, была разработана Кекуле при подготовке к написанию этого раздела.

Первый выпуск третьего тома завершает описание производных бензола без боковых углеродных цепей.

Как мы видим, в учебнике Кекуле не были выдержаны ни единая теоретическая основа, ни единый принцип систематизации даже в той части, которая была написана только им самим. Но это не играло большой роли (трудно представить, чтобы такой книгой можно было бы пользоваться как учебником в строгом смысле этого слова), так как каждый выпуск учебника имел наибольшее значение именно для того времени, когда он появлялся в свет. В этом отношении сильное влияние на современников прогрессив-

* Ibid., § 1588.

ностью своих идей имели, конечно, первый выпуск первого тома и третий выпуск второго тома. У большинства современников учебник Кекуле чаще всего вызывал положительные отклики. Так, после выхода в свет последнего выпуска второго тома Бейльштейн писал Бутлерову (письмо от 18 ноября 1866 г.): «... заключительный выпуск второго тома труда Кекуле только что вышел в свет. Как мне сказал Байер, в главе об ароматических соединениях пмеются некоторые интересные вещи. Я сам еще не видел этого выпуска»*. Человек, более критически настроенный, Алексеев, также писал Бутлерову (письмо от 9 января 1867 г.): «Что вы скажете о новом выпуске книги Кекуле? Я ожидал от него гораздо более, я нахожу ее крайне небрежно составленной, реакции перемешаны (будто бы Зинин действовал HCl на азоксибензид, когда он действовал на азобензид и т. п.), все составлено, как кажется, единственно по Jahresbricht'am** и т. д. Его гипотеза о строении diazosоединений довольно красива, но едва ли имеет какое-либо основание»***. В последнем Алексеев ошибся.

На наш взгляд, наиболее объективную оценку влияния учебника Кекуле на развитие химии дал Эрнст Мейер: «... сочинение Кекуле, начатое печатанием вскоре после появления труда Жерара, содействовало дальнейшей разработке типических воззрений, а второй том того же сочинения послужил к упрочению структурной теории»****.

Уже после выхода первого выпуска Вюрц советовал Кекуле позаботиться о французском переводе, так как был уверен, что издатель найдется. Однако французского перевода не появилось. По-видимому, не было перевода и на английский язык. В России к переводу учебника приступали несколько раз. В 1863 и 1864 гг. в Москве (издание Ивана Кольчугина) вышло два выпуска «Органической химии или химии углеродных соединений»; первый из них был посвящен общей, а второй — теоретической части. Добавлено несколько примечаний — ссылок на русский перевод «Теоретической химии» Буффа, Коппа и Цамминера, изданного в Москве в 1859 г. Под названием «Теоретиче-

* «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову», стр. 44.

** Ежегодные обзоры научной литературы.

*** «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову», стр. 19.

**** Э. фон Мейер. История химии от древнейших времен до настоящих дней. Пер. со 2-го немецкого издания. [1894 г.]. СПб., 1899, стр. 489.

ское введение в органическую химию» в 1864 г. вышло в Петербурге в переводе и с дополнениями В. Баклановского начала учебника Кекуле. Появился только первый выпуск, имевший дополнительный титул: «Современное положение и историческое развитие органической химии». В 1864—1865 гг. в Петербурге в переводе и с примечаниями М. Струговщикова вышли те же разделы учебника Кекуле, а также начало специальной части (соединения циана) под названием «Руководство к органической химии или химия углеродистых соединений». В 1875 г. появилось второе издание «Часть общая и соединения циана». В предисловии переводчик пишет: «Предлагаемое в переводе сочинение приобрело с самого начала его издания общеввропейскую известность. Написанное в духе современного направления химии, оно упрочило в ней теоретические понятия, развитые новой школой французской химии». Переводчик останавливается на особенностях вводимой им номенклатуры, «отличной от обыкновенной», и замечает, что она составлена «по примеру терминологии г. профессора Менделеева (см. его Органическую химию, 1863) на образец французской». В заключение переводчик выражает свою благодарность Менделееву «за его полезные советы и указания».

Кекуле и Бутлеров

В истории органической химии эти два имени противопоставляются очень часто, особенно в связи с вопросом о приоритете в создании классической теории химического строения — основной теории органической химии, теории, без которой немислимы были бы огромные успехи органического синтеза в последней трети прошлого века и возникновение могущественной промышленности синтетических органических препаратов и материалов. Сам Бутлеров для решения этого вопроса предлагал сравнить в хронологической последовательности его работы по теории химического строения с работами других химиков, имея в виду в первую очередь Кекуле *. Нам представляется, что еще интереснее и поучительнее более широкое сопоставление жизни и работы двух самых выдающихся представителей органической химии прошлого века, которые были не просто современниками, а соратниками или противниками в науке. Упоминая только об уже известных из предыдущих глав фактах из жизни и деятельности Кекуле и дополняя их новыми, мы в хронологической последовательности сопоставим их с фактами из жизни и деятельности Бутлерова **, уделив особенное внимание роли обоих в истории классической теории химического строения.

Бутлеров был старше Кекуле почти на год ***. Роди-

* А. М. Бутлеров. Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 224.

** Г. В. Быков. Александр Михайлович Бутлеров. Очерк жизни и деятельности. М., Изд-во АН СССР, 1961.

*** До сих пор биографы Бутлерова считали датой его рождения 6 сентября 1828 г., однако на основании недавно найденных документов, по-видимому, более правильно считать, что он родился 15 сентября того же года (Б. Е. Нагирнер. Новые материалы о жизни и деятельности А. М. Бутлерова в Казани. Вопр., ист. ест. и техн., 1963, вып. 14, стр. 79—82).

ной Кекуле было маленькое ландграфство в Западной Европе, родиной Бутлерова на востоке Европы — одна из приволжских губерний огромной России. Так же как Кекуле, Бутлеров сначала учился в частном учебном заведении, а затем в гимназии, которую окончил в 1844 г., на три года ранее Кекуле. В эти годы Бутлеров также увлекался рисованием, но одновременно пристрастился к химическим опытам. Университет Бутлеров окончил в 1849 г. — на три года раньше, чем Кекуле. В Казанском университете у Бутлерова были прекрасные преподаватели химии — Зинин, начинавший свою деятельность химика у Либиха, и Карл Клаус. Так же как и Кекуле, Бутлеров, кроме химии, уделял внимание и некоторым отделам биологии. Но его занятия в этой области были серьезнее, чем у Кекуле. Первая печатная научная работа Бутлерова была по энтомологии, а затем, уже после окончания университета, он много времени посвятил прикладной ботанике. Степень магистра химии, соответствующую докторской степени в западноевропейских странах, Бутлеров получил в 1851 г., на год раньше Кекуле, правда за чисто литературно-теоретическое сочинение. Первую экспериментальную работу по химии, впоследствии напечатанную, Бутлеров выполнил в 1851 г., а Кекуле — на год раньше, еще будучи студентом. Но, что еще важнее, Кекуле познакомился с новыми, передовыми для того времени взглядами Лорана и Жерара в 1851 г., притом не только по литературе, но и при непосредственном общении с самим Жераром, тогда как Бутлеров, как ученик преимущественно Клауса, придерживался устарелых взглядов до 1854 г., когда он, по совету Зинина, познакомился с теоретическими представлениями французской школы.

В отличие от Кекуле Бутлерову не пришлось заниматься «поисками пристанища», и уже в 1852 г. на него одного было возложено преподавание химии в Казанском университете, а в 1854 г. он уже был избран профессором (сначала экстраординарным) химии. В это время Кекуле работал еще в Лондоне в качестве ассистента Стенхауса. Хотя официальное положение и материальные условия у Кекуле были хуже, чем у Бутлерова, но фактически его научная судьба складывалась гораздо удачнее, так как все эти годы он находился в самом фарватере нового направления химии и лично общался с ее виднейшими представителями. Необходимость окунуться самому в гущу событий, конечно,

остро ощущалась Бутлеровым. Аргументируя целесообразность своей поездки за границу, Бутлеров писал в октябре 1856 г., что личные свидания между учеными и обмен мнениями «неопровержимо полезны», что особенно это важно для работающих в области органической химии — науки «с неустановившейся достаточно теоретической частью». И далее: «... как представитель химии в здешнем университете, по географическому его положению имеющий возможность только из книг знакомиться с новейшими способами исследований и результатами их, я, имея в виду пользу своей кафедры, считал бы поездку за границу чрезвычайно для себя полезною, если не скажу — необходимою» *. Перечисляя очень многих химиков, которых он хотел бы повидать во Франции, Англии, Австрии, Швейцарии, Италии и в немецких государствах, Бутлеров о Кекуле не упоминает, и это понятно, потому что последний только летом 1856 г. начал свою педагогическую деятельность при Гейдельбергском университете.

Однако из отчета о поездке Бутлерова по Западной Европе в 1857—1858 гг.** видно, что он был в Гейдельберге, где посетил Кекуле, и что Гейдельбергский университет, по его мнению, в химическом отношении занимает первое место в Германии. В отчете сказано: «В небольшой частной лаборатории приват-доцента Кекуле в Гейдельберге познакомился я с интересными и большею частью новыми веществами из рода мышьяково-метилловых соединений». Имеются в виду соединения, над которыми работал Байер (см. стр. 28, 30). «Чтения органической и теоретической химии Кекуле много посещаются и заслуживают полного внимания по ясности и отчетливости изложения***, по оригинальности и новостям некоторых взглядов, введенных этим молодым ученым в область теоретическо-органической химии... В Гейдельберге... я нашел самый радушный прием в обществе молодых ученых. Из них близкое знакомство с Кекуле, стоящим на видном месте между германскими учеными, представителями новейшей науки, разрабатывающими теоретическую химию, было для

* А. М. Бутлеров. Научная и педагогическая деятельность. Сб. документов. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 67.

** А. М. Бутлеров. Соч., т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 69.

*** В своих «Записках с лекций» Бутлеров отметил: «...говорит ясно и точно, гладко, как книга, видна хорошая голова. Лекции чрезвычайно ясны и толковы».

меня особенно интересно и полезно». В каком смысле это было интересно и полезно, видно из следующих слов Марковникова: «Бутлеров... поехал за границу уже с таким запасом знаний, что ему не было надобности доучиваться... Ему нужно было видеть, как работают мастера науки, проследить зарождение и войти в тот интимный круг идей, которыми легко обмениваются ученые при личных разговорах, но очень часто держат их при себе и не делают предметом печати. При таких условиях естественно, что Бутлеров мог легко ориентироваться во всем новом, что представлялось его умственным очам... С основательным запасом научных знаний, и притом владея совершенно свободно французским и немецким языками, ему нетрудно было стать на равную ногу с молодыми европейскими учеными и благодаря своим выдающимся способностям избрать себе верное направление... Духовное соприкосновение с западными собратьями явилось лишь толчком, той внешней силой, которая была необходима, чтобы вызвать к деятельности таившиеся в нем его собственные силы...»*

О том, что Бутлеров действительно стремился избрать верное направление, можно судить по той записи, которую он сделал о теоретической статье Кекуле 1857 г. (см. стр. 44): «Кекуле. Развитие теории многоатомных радикалов, их связующее значение. Увеличение основности (радикалов.— Г. Б.) через убавку Н и его аналогов (через присоединение деятельных атомов Cl и проч.). *Сложные типы...*, к которым все можно привести, и главное — мысль, что должно выражать в формулах аналогично аналогичные реакции — An. d. Ch. u. Ph. November 1857. По-моему: тип — вещь очень произвольная, аналогия — факт, спайность (т. е. связь атомов друг с другом.— Г. Б.) дает возможность одно тело подводить под различные типы... Выражения свойств чем полнее в формуле, тем лучше, для этого только тип и нужен. Нельзя (ли) развить это, освобождаясь от чужих влияний, основываясь только на фактах?»** Таким образом, у Бутлерова намечается критическое отношение к теории типов и при этом сознание необходимости освободиться от «чужих влияний», но в то

* В. В. Марковников. Московская речь о Бутлерове. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., т. 12, 1956, стр. 135—181, цит. стр. 147 и 158.

** А. М. Бутлеров. Научная и педагогическая деятельность, стр. 328.

же время еще никакой положительной программы он не предлагает. По воспоминаниям Марковникова, Бутлеров, вернувшись из-за границы, читал органическую химию по Жерару, однако уже в статье о «Новой химической теории» Купера Бутлеров, защищая типические воззрения, признает, что пора «пойти дальше Жерара». В той же статье, так же как и в докладе в Парижском химическом обществе весной 1858 г., Бутлеров развивает идею механических типов, затем он переходит к смешанной системе, строя курс лекций органической химии на углеродистых и минеральных типах одновременно, но все же отодвигая типы Жерара на второе место. И, наконец, с 1860 г., по словам Марковникова, Бутлеров начал проводить на лекциях идеи теории химического строения. В те годы Марковников был студентом и слушателем Бутлерова *, поэтому его свидетельство особенно ценно.

Таким образом, в то время как Кекуле в своем учебнике разрабатывал теорию многоатомных радикалов, Бутлеров в непрерывных теоретических поисках пришел в те же годы к идеям химического строения.

На Съезде немецких естествоиспытателей в Шпейере Бутлеров выступил с докладом о химическом строении веществ. Предпосылками для возникновения теории химического строения были: создание теории валентности, введение в химию понятия о межатомной химической связи и окончательное укрепление в химии новых представлений об атомах и особенно о молекулах. Разработку понятия о молекулах Бутлеров считал впоследствии самым крупным успехом химии в 40—70-х годах прошлого века. «Затем, по установлении этого понятия и вследствие стремления к более близкому определению химической природы веществ, развилось понятие... о химическом строении» **. Нетрудно видеть, что в создании всех трех названных предпосылок Кекуле принимал живейшее участие, и хотя понятие о молекуле своим укреплением в науке обязано главным образом Канницаро, тем не менее его взгляды не получили бы такого отклика, если бы не было конгресса химиков в Карлсруэ, созданного по инициативе Кекуле.

* А. Ф. Платэ, Г. В. Быков, М. С. Эвентова. Владимир Васильевич Марковников. Очерк жизни и деятельности. М., Изд-во АН СССР, 1962.

** А. М. Бутлеров. Соч., т. 3, стр. 169.



А. М. Бутлеров

Мы не будем подробно анализировать доклад Бутлерова*, а только упомянем о его основных положениях: он 1) полностью отвергает все типические представления; 2) дает определение понятию химического строения; 3) формулирует основное положение теории химического строения, согласно которому *химические свойства молекул определяются их составом и химическим строением*; 4) рассматривает следствия из этого положения, в частности возможность определять химическое строение молекул по реакциям, в которых они участвуют; 5) высказывается о формулах химического строения: «когда сделаются известными общие законы зависимости химических свойств

* См. Г. В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 81 и сл.

тел от их химического строения, то подобная формула будет выражением всех этих свойств»*. Позже Бутлеров, к сожалению, оказался непоследовательным в одном. Относительно формул он сказал в докладе: «Время и опыт всего лучше покажут, каковы именно должны быть формулы химического строения. В смысле этого последнего можно, правда, употреблять в известных случаях и теперешние формулы, не связывая с ними нынешних типических воззрений, но они едва ли покажутся удобны, если взять в расчет, что в них привыкли видеть выражение этих именно воззрений и что самая форма их требует слишком много места». Но именно подобные переосмысленные типические формулы Бутлеров применял в течение нескольких лет, что привело к умышленному и бессознательному смешению его взглядов со взглядами последователей типической теории.

Мы хотели бы обратить внимание на то, что основная идея теории химического строения логически не связана с учением о валентности, а является новой, фундаментальной для всей теории гипотезой, она порывает с традиционной точкой зрения, принимавшейся и Кекуле, согласно которой свойства молекул, в том числе и химические, определяются пространственным положением атомов. Сам Кекуле в 1872 г. писал: «основное направление современной химии состоит, без сомнения, в изучении конституции соединений, но под последней подразумевается не, как раньше, положение атомов в пространстве, а скорее их взаимная связь в молекуле»**.

Бутлеров участвовал в Съезде немецких естествоиспытателей в Шпейере во время своей второй командировки за границу в 1861 г. Во время этой поездки он посетил в Бельгии лаборатории Стаса, Кекуле и Донни. «Оставаясь в Генте несколько дней, я имел случай следить за работами и даже сделать кое-какие пробы. Для учащихся строится здесь новая обширная химическая лаборатория»***. Отмечая среди химиков, разрабатывающих тео-

* «Столетие теории химического строения». Сб. статей А. М. Бутлерова, А. Кекуле, А. С. Купера, В. В. Марковникова. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 54.

** A. Kekulé. Verh. d. naturhist. Vereines d. preuss. Rheinland u. Westphalens (Bonn), 1872, Bd. 29. Sitzungsberichte, S. 15.

*** А. М. Бутлеров. Соч., т. 3, стр. 78.

рию, существование двух лагерей, к одному из которых принадлежит Кольбе, а к другому — Кекуле, Бутлеров пишет в своем отчете о поездке за границу в 1861 г.: «Научные заслуги этого последнего (Кекуле.— Г. Б.) принадлежат преимущественно области теории; наследник идей Жерара и Уильямсона, ныне замолкшего, он шире разработал эти идеи и пошел дальше. Он указал на современный смысл механических углеродистых типов, на их отношение к атомности элементов, на четырехатомность углерода и способность его атомов (атомов.— Г. Б.) соединяться между собой, основал на этих последних истолкование атомности остатков и дал очерк тех воззрений, которые развились ныне в так называемое учение о пределах органических соединений. В одно время с Кекуле и независимо от него, но в форме менее убедительной, выразил те же понятия Купер. Меньшей, в сравнении с упомянутыми, заслугой Кекуле считаю я его содействие развитию смешанных типов. Типы эти, принимаемые также замечательным молодым английским ученым Фостером, не могут считаться ясным и удобным способом построения рациональных формул и, вероятно, не будут долговечны. К тому, что высказал Кекуле, как и почти ко всем теоретическим воззрениям, применяется замеченное выше: зачатки многого из того, о чем говорит он, уже существовали, но оно выражено им определеннее, осязательнее» *. Бутлеров пишет еще о том, что представители враждующих лагерей в сущности приходят к сходным идеям, «но, как обыкновенно бывает, не со всех сторон остаются благодарны посредникам за их хладнокровные примиряющие воззрения». В качестве такого посредника Бутлеров называет Эрленмейера; в той же роли Бутлеров выступал и сам.

В последующие годы после собрания в Шпейере, в то время как Кекуле безуспешно пытался разобраться в изомерии малеиновой и фумаровой кислот и их непосредственных гомологов, Бутлеров с большим успехом экспериментально подтвердил теорию химического строения, получив предсказанные ею спирты и углеводороды с разветвленным углеродным скелетом. Однако в те же годы Бутлеров печатает и ряд теоретических статей, где развивает далее положения теории химического строения и критически рассматривает работы других химиков.

* Там же, стр. 81.

Сначала обратимся к статье Бутлерова «О сродстве многоатомных паев». На основании ошибочно принятой (в том числе и Кекуле) изомерии «диметана» ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$) и «водородистого этила» ($\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}$), а также аналогичных «фактов» Бутлеров склонен был в 1861—1862 гг. принимать, что единицы сродства атома углерода (и других многовалентных элементов) различны между собой и что, следовательно, изомерия может иметь место и при одинаковом химическом строении. Эти соображения Бутлеров и развил в названной статье, опубликованной на русском языке в 1862 г. и в том же году в переводе Бутлерова на немецком языке в «*Z. für Chem. und Pharm.*». Свою мысль о различии единиц сродства атома углерода Бутлеров пояснил моделью неправильного тетраэдра: «...если возьмем грубый пример и, предположив, что у четырехатомного пая (атома.— Г. Б.) углерода все четыре единицы сродства различны, представим его себе в виде тетраэдра, у которого каждая из четырех плоскостей способна связать один пай водорода, то, не имея возможности обозначить каждую плоскость по способу оказываемого ею притяжения и определить положение ее, мы тем не менее можем утверждать, что это притяжение различно для каждой плоскости..., хотя не знаем, которой из плоскостей принадлежит именно тот или другой способ действия» *. Здесь Бутлеров предлагает тетраэдрическую модель углеродного атома, которая, как мы увидим, через пять лет встретится и у Кекуле.

В фонде Стаса университетской библиотеки в Брюсселе были не так давно обнаружены интересные документы, связанные с этой статьей Бутлерова **. В 1862 г. Бутлеров, усматривая, по-видимому, в работах Кекуле по непредельным кислотам толкование их изомерии, которое можно было только связать с идеей различия единиц сродства, направил Стасу немецкий текст своей статьи с просьбой представить ее Бельгийской Королевской академии как свидетельство своего приоритета в этом вопросе. Стас юто-слал ее в Гент к Кекуле, где она была переведена Свартсом для Академии на французский язык. Однако Стас ее, по-видимому, не представлял Академии, потому что она уже

* А. М. Бутлеров. Соч., т. 1, стр. 76.

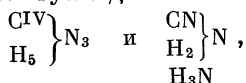
** J. Gillis. Een prioriteitsaanspraak van Butlerow tot Stas gericht in 1862 en aanmerkingen van Kekulé. Med. Konink. Vlaamse Acad. d. Wetensch., 1958, Jaarg. 20, № 10.

была напечатана в другом месте. На полях перевода Кекуле отчеркнул положения статьи Бутлерова — красным карандашом те, которые он считал оригинальными, синим — те, которые считал уже известными. Красным карандашом Кекуле отчеркнул положение о различии единиц сродства, включая и пример с углеродным тетраэдром. Из писем Кекуле от 5 октября и 22 декабря 1862 г. Стасу видно, что Кекуле не знал, в чем состоит суть приоритетной рекламации Бутлерова, и поэтому не мог высказаться о ней, но, прочитав статью Бутлерова, он «не нашел в ней ничего, что напоминало бы гипотезы, высказанные им самим». Кекуле благодарит Стаса за то, что тот поставил его в известность о заявлении Бутлерова, что он не имеет никаких возражений против опубликования рекламации русского химика, «надо, если он хочет, доставить ему это удовольствие» и что он сам, Кекуле, будет даже рад видеть ее в печати: это даст ему случай не только отвергнуть утверждения, «которые в ней могут содержаться, но и показать, что автор рекламации сам присваивает много теоретических взглядов, которые приводит без ссылки на их авторов». Если бы Бутлеров спросил его мнение, пишет Кекуле Стасу, то он, Кекуле, конечно, не советовал бы печатать рекламации, так как ответ мог бы содержать вещи, которые лучше не произносить во всеулышание. Для Стаса, конечно, было ясно из этого письма, содержащего скрытые угрозы, что лучше рекламации Бутлерова не давать хода*. Обращает на себя внимание также явно неприязненный тон Кекуле относительно Бутлерова. Во втором письме Кекуле, находя перевод Свартса прекрасным, добавляет: «Есть даже фразы, которые, как мне кажется, приобрели то, что им недостает в оригинале, — вы понимаете, что я хочу сказать, — смысл». И после этого Кекуле советует Стасу сделать его доклад Академии о рекламации Бутлерова «по чести и по совести!» В архиве об этом докладе Стаса никаких следов, если только он состоялся, не сохранилось. Но этот эпизод свидетельствует о довольно-таки нетерпимом отношении Кекуле к критике, особенно приоритетного характера, в свой адрес и о неприязни к самим критикам. Так было не только с Бутлеровым, но и с Эрленмейером (см. стр. 186).

* Писал ли Стас по этому поводу Бутлерову и если писал, то что именно, неизвестно.

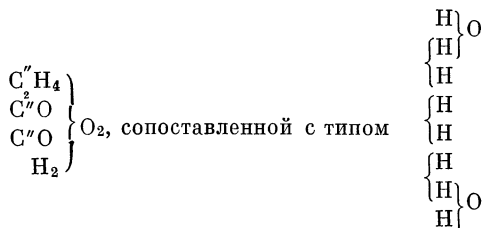
В 1863 г. в журнале Эрленмейера «Zeitschrift für Chemie und Pharmacie» Бутлеров напечатал свою важнейшую, после доклада в Шпейере, статью по теории химического строения «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии» *. Здесь впервые изомерия органических соединений объяснена различием их химического строения. Эти «взгляды Бутлерова на объяснение проблемы изомерии были признаны всеми» **. В этой статье много места отведено также критике, сопоставлению и примирению взглядов Кекуле и Кольбе и, так сказать, сведению их взглядов к структурным. Мы рассмотрим только то, что относится непосредственно к Кекуле.

Вот пример критики Бутлеровым формул Кекуле. По поводу двух формул гуанидина:



приводимых Кекуле в первом выпуске второго тома учебника (1863), Бутлеров писал: «первая формула гуанидина представляет это основание как соединение C^{IV} с $(\text{NH})''$ и $2 (\text{NH}_2)'$, вторая — как соединение C^{IV} с N''' , с NH_2' и NH_3 . Эта последняя формула совершенно не согласуется с принципом атомности: средство углеродного атома здесь насыщено N''' и $(\text{NH}_2)'$ и потому не может действовать еще на NH_3 ... Столь же противоречат принципу атомности некоторые другие формулы Кекуле...» Затем Бутлеров приводит примеры формул, по виду которых «нельзя узнать, каким путем стоящие за скобками атомы кислорода объединяют все группы в молекуле».

Это замечание относится и к формуле Кекуле для янтарной кислоты:



* «Столетие теории химического строения», стр. 55—83.

** Э. Гьельт. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Пер. с немецкого издания 1916 г. Харьков — Киев, 1937, стр. 170.

также в первом выпуске второго тома его учебника. Смешанные типы, по Бутлерову, теперь не столько разъясняют, сколько затемняют смысл формул, в частности, в данном случае тип не показывает, что «водяные остатки» ОН в действительности соединены с группами СО, а не с группой C_2H_4 , как об этом можно думать по виду формулы.

О критике Бутлеровым в этой же статье объяснения, которое давал Кекуле изомерии малеиновой и фумаровой кислот, мы уже упоминали (см. стр. 79—80).

Смысл критических замечаний Бутлерова в адрес Кекуле ясен — надо оставить типы и последовательно проводить принципы атомности элементов и химического строения.

Приведем еще интересное высказывание Бутлерова по другому поводу (см. стр. 145): «С мнением Кекуле, что положение атомов в пространстве нельзя представить на плоскости бумаги, едва ли можно согласиться; ведь выражается же положение точек в пространстве математическими формулами, и следует, конечно, надеяться, что законы, которые управляют образованием и существованием химических соединений, найдут когда-нибудь свое математическое выражение».

Эта статья Бутлерова не прошла мимо Кекуле*. Последний уже в следующем выпуске учебника «учел» критику, хотя, как мы увидим, не полностью избавился от недостатков, указанных Бутлеровым. При этом, однако, в начале второго выпуска Кекуле счел нужным сделать замечание, которое можно поставить в прямую связь со статьей Бутлерова. Кекуле писал: «Много раз говорилось о том, что для одного и того же вещества возможны различные *рациональные формулы*. Это действительно так, пока рациональные формулы рассматриваются как *формулы превращения*, то есть пока ими хотят выразить лишь отношения и превращения тел, но не гипотезы о способе связи атомов внутри молекулы. В этом учебнике всегда отдавалось предпочтение одному виду рациональных формул, а именно тому, который отражает взгляды, вытекающие из теории атомности элементов о способе связи атомов, составляющих молекулу»**. А в одной из

* На нее он ссылался впоследствии, обсуждая строение группы $-N_2-$ в азо- и diaзосоединениях.

** A. Kekulé. Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 2, S. 244—245.

статей начала 1864 г. Кекуле заметил, что взгляды, которые он высказал «о способе связи атомов» в молекуле, мало изменятся, если его будут называть «химическим строением».

Из всего сказанного видно, как много Кекуле поступил-ся здесь истиной, делая вид, что он проводил идеи теории химического строения в своем учебнике с самого начала, и приписывая себе тем самым первенствующую роль в ее создании. Но Кекуле скоро получил суровый ответ.

В начале 1865 г. Марковников, прежний ученик, а к тому времени ближайший помощник и последователь Бутлерова, закончил магистерскую диссертацию «Об изомерии органических соединений». Здесь он выступил как критик Кекуле и отчасти даже Бутлерова, ставя последнему в упрек утверждение в статье об изомерии, что формулы Кекуле совпадают часто по своему смыслу с формулами химического строения. Марковников писал: «Действительно, формулы Кекуле в большинстве случаев одинаковы с сокращенными формулами строения (конституции), но более строгий разбор его книги приводит на мысль, что тут сходство скорее случайное, чем вытекающее из сущности принципа. Все высказанное Кекуле в теоретической части его учебника настолько противоречит вышеприведенным словам (имеется в виду заявление Кекуле в начале второго выпуска второго тома учебника. — Г. Б.), что невольно является предположение: не будет ли это сходство только следствием подобия типических рациональных формул нынешним формулам тех же веществ... Это сходство может иногда привести даже в затруднение насчет того смысла, в каком должно понимать данную формулу, если для этого нет каких-либо особых указаний» *. Возможность смешения типических формул и формул строения, как мы уже говорили, Бутлеров предвидел уже раньше.

В то же время Марковников обрушивается на тактику и тон Кекуле. Причина подобных заявлений «кроется в том ненаучном соревновании, переходящем иногда в нетерпимость, которое мы часто встречаем между первоклассными иностранными учеными...** Всякому, следившему

* В. В. Марковников. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 102—103.

** Часто причины были просто экономическими. Каждый руководитель лаборатории был заинтересован в привлечении плат-



В. В. Марковников

за развитием вопроса о конституции веществ, известно, какое участие принимали в нем Кольбе, Бутлеров, Эрленмейер и др.; между тем у Кекуле мы не находим на это никаких указаний. Он излагает его так, как бы все, что он говорит, принадлежит ему; на самом же деле разработка вопроса обязана более другим. Ссылки его ограничиваются указа-

ных практикантов (лаборантов, как их чаще называли тогда) из своей страны и из-за границы. Чем выше стояло имя руководителя в науке, тем больше оно привлекало в соответствующую лабораторию желающих в ней работать. Признать свою отсталость или оставить без ответа упрек в отсталости, значило потерять часть клиентуры. «Меркантильно-коммерческие основания» были, как писал Бородин в отчете о поездке за границу, особенно характерны для германских лабораторий (Н. А. Фигуровский и Ю. И. Соловьев. Александр Порфирьевич Бородин. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 197).

нием высказанных когда-то некоторыми химиками мнений, оставшихся без всякого значения для науки и имеющих только археологический интерес. Но Кекуле не ограничивается присвоением себе чужой собственности только в настоящем; ему хотелось бы, кажется, доказать ученому миру, что все приобретенное наукой в последнее время для него было ясно гораздо раньше других. В его способе выражений очень ясно видна мысль, которую он хочет внушить читателю, что в его руководстве органической химии, начавшемся в 1859 г., приняты те же взгляды, какие ныне проводятся передовыми людьми науки. Взглянем бегло, насколько это справедливо на деле». Далее Марковников, далеко не бегло, анализирует учебник Кекуле, включая и второй выпуск второго тома, о котором пишет: «[в нем мы]...найдем значительную перемену: в нем не встретим уже ни одного типа. Но это отречение только кажущееся. Нет типов, но смысл формул остался прежний». И далее: «Несмотря на различные более или менее значительные противоречия, которые встречаются в его учебнике и в отдельных статьях, тон, которым обыкновенно говорит Кекуле о теоретических взглядах других химиков, отличается большой самоуверенностью и небрежностью. Читая его „Соображения о рациональных формулах“, подумаешь, что все выработанные в последние годы идеи о внутренней связи атомов в частице давно уже были высказаны и проведены в учебнике Кекуле. Если такой способ выражения может быть, по безвредности своей, допущен в журнальной статье, то позволительно желать, чтобы в книге, предназначенной для учащихся, отдавалась должная справедливость каждому. Учащийся придет к ложному заключению, если, положившись на слова Кекуле, сочтет его основателем современной теории конституции» (т. е. химического строения).

Этот раздел диссертации, а также собственные соображения о понятиях изомерии и метамерии Марковников направил в «*Zeitschrift für Chemie*», объединив их под названием «К истории учения о химическом строении»*. Когда Бейльштейн, тогда один из трех новых редакторов, принявших этот журнал от Эрленмейера, получил статью Марковникова, то тотчас же написал Бутлерову, что она

* «Столетие теории химического строения», стр. 102—109.

не соответствует новому (уже не критическому) направлению журнала. «Однако, так как вы, естественно, заинтересованы в этой статье, г-н Марковников отмечает довольно много правильного, а я держусь того взгляда, что хорошо, когда людям, наконец, высказывают чистую правду, то статья будет напечатана, и настоящим письмом я испрашиваю лишь разрешения на то, чтобы применить к некоторым местам критический красный карандаш. Г-н Марковников выразился кое-где очень оскорбительно; этого мы опубликовать не сможем, и, очевидно, г. Марковников не почувствовал всей резкости этих строк, когда писал их. Далее я нахожу не по-мужски жаловаться, как это делает г-н Марковников, на то, что Кекуле не признает заслуг других ученых, Кекуле в своей книге — как и вообще — ведет себя, разумеется, очень самоуверенно; однако на такое поведение лучше отвечать тем же. Когда Кекуле видит, что кто-либо домогается его признания, он становится еще более самоуверенным. Это увеличивает его тщеславие, которое и без того достаточно раздуто»*.

Бейльштейн, видимо, перестарался, работая «критическим красным карандашом», потому что ему пришлось потом извиняться за неумеренную правку. Тем не менее и «выправленная» статья Марковникова для некоторых лиц оказалась слишком вызывающей. Так, Бейльштейн писал Бутлерову в августе 1865 г.: «Между прочим, пока что г-н Марковников добился очень небольшой благодарности за свою работу. В Берлине Байер упрекал его самым резким образом, мало того, когда Байер проездом посетил меня, мне тоже основательно досталось за то, что я напечатал эту работу. По-видимому, многие оскорблены *формой*, в которой написана статья»**. Бейльштейн имеет в виду встречу Марковникова, отправившегося в том же году за границу с Байером, о чем Марковников писал Бутлерову: «Байер спросил, не я ли это написал критику на книгу Кекуле, и когда получил утвердительный ответ, то мне пришлось выдержать порядочную баталию. Он упрекал меня, что я напал на Кекуле, как на какого-нибудь разбойника, и под конец сказал: „Желал бы я, чтобы Вы так же разобрали книгу Кольбе, тогда бы Вы

* «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову». Научное наследство, т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 37.

** Там же, стр. 38.

увидели, что от нее ничего бы не осталось“» *. Марковников остановился в Гейдельберге для работы в лаборатории Эрленмейера. Оттуда он сообщал в том же году Бутлерову: «Я все забываю вам написать, что моя статья о Кекуле наделала мне много неприятностей. Все убеждены, как мне говорил Эрленмейер, что ее написали Вы». И в другом письме: «По поводу моей статьи о Кекуле других неприятностей, кроме того, о чем я Вам писал, никаких не было. Но и этого достаточно. Доказать, что почти то же сказано в моей диссертации, трудно, потому что они не могут ее прочесть. Эрленмейеру я это говорил, да и он сам сказывал, что будто уверял Байера в противном, когда тот говорил, что статью написали Вы. С другими даже и говорить об этом неловко» **.

Сам Кекуле прямо Марковникову не ответил, но в одной из его статей 1866 г. есть место, которое можно рассматривать как косвенный ответ. Кекуле писал: «Мне сдается, что слишком много спорят в последнее время о форме и при этом иногда пренебрегают содержанием. И я полагаю, что это смешивание формы и содержания навлекло на меня кое-какие упреки, которые, конечно, я не заслужил. В отношении многих из них я мог бы легко доказать, что они основываются на недоразумении. Я не считаю, между тем, что это стоит труда, так как наука не получит от того никакой выгоды». Смысл этих дипломатически уклончивых фраз такой: я мог бы ответить, но не хочу. Тем самым Кекуле спасал свое лицо, так как совсем оставить без ответа упреки Марковникова было невозможно.

Вернемся к Бутлерову. В начале 60-х годов он все более сближался с Эрленмейером, журнал которого стал основным и притом боевым органом сторонников теории химического строения. Но в то же время между Кекуле и Эрленмейером наметился разрыв, так как последний не поспешил на критические замечания в адрес своего бывшего друга. В те годы Бутлеров и Эрленмейер были во многом единомышленниками. В этом отношении очень любопытно письмо Эрленмейера Бутлерову от 9 июля 1864 г.: «Если Вы читали последние статьи обоих господ (Кекуле и Вюрца.— Г. Б.), то Вы должны сказать себе, что они вторят нам, не сознавая этого сами. Я бы хотел вы-

* «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову». Научное наследство, т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1964, стр. 216.

** Там же, стр. 220, 221.

яснить Вам отношение между нами обоими (Вами и мною) и остальными химиками. Я утверждаю, что мы оба — единственные химики в мире, которые понимают друг друга и всех остальных. Кроме нас, я не знаю никого, кто понимал бы нас и который понимал бы других, как понимаем мы их. Большинство типиков абсолютно не понимают Кольбе, Кольбе абсолютно не понимает типиков, Кекуле не понимает ни самого себя, ни Кольбе, ни нас. Вюрц в том же положении»*.

Ответ Бутлерова: «Вполне согласен с Вашим представлением об отношении между нами и другими химиками... Мне сдается, однако, что для них обоих (Вюрца и Кекуле. — Г. Б.) наши воззрения не остаются вполне непонятными. Первый имеет сейчас лишь малое желание заниматься теорией, а другой считает себя слишком важным, чтобы принять наши взгляды, и в то же время, в силу принятого им способа рассмотрения явлений, он не может прийти к другим. Затем к числу понимающих я хотел бы присоединить Марковникова»**.

В 1864 г. вышел первый выпуск бутлеровского «Введения к полному изучению органической химии» — первого курса органической химии, последовательно и полностью основанного на теории химического строения. В 1866 г. русское издание было завершено. Вскоре встал вопрос об издании в Лейпциге немецкого перевода, который и был осуществлен в 1867—1868 гг. Э. Мейер, отзыв которого об «Учебнике» Кекуле мы цитировали в предыдущей главе (см. стр. 148), писал о книге Бутлерова, что он «своим превосходным учебником органической химии, появившимся в 1868 г. на немецком языке, оказал глубокое влияние на развитие и распространение структурной теории». Любопытно, что наименьшее распространение книга Бутлерова получила в двух университетских городах Германии: в Лейпциге (где был Кольбе) и в Бонне (где был Кекуле).

В 1867—1868 гг. Бутлеров ездил третий раз за границу. Ходатайствуя о новой командировке, Бутлеров указывал ее цели: свидание с зарубежными химиками, посещение лабораторий, редактирование немецкого перевода учеб-

* А. М. Бутлеров. Научная и педагогическая деятельность. стр. 397.

** Там же, стр. 324.

ника и, наконец, отдых в теплом климате. Относительно первой из этих причин Бутлеров считает нужным пояснить, что в 1861 г. он высказал принцип химического строения, который находит все новое и новое подтверждение: «Все это не мешает, однако, многим заграничным ученым недостаточно признавать то участие, которое я принимал в разработке взглядов, делающихся ныне господствующими в науке, и высказывать нередко как новость то, что было уже мною говорено»*. О Кекуле в этом представлении Бутлерова упомянуто в таком контексте: «...смешанные типы и то положение, что одному телу могут принадлежать различные рациональные формулы, покинуты Кекуле после того, как появилась моя статья об объяснении изомерии».

Бутлеров получил разрешение на командировку, которая, в частности, должна была предоставить «возможность лично выяснить перед заграничными химиками право его на главное участие в развитии того направления, которое приняла современная химия». Разумеется, под этим новым направлением понималась структурная органическая химия.

По поводу поездки Бутлерова за границу Марковников писал ему осенью 1866 г.: «Из Ваших слов видно, что главная цель ее заставить признать Ваше историческое первенство в настоящих химических воззрениях. Дело это не только щекотливое, но и трудное. Из книги Буффа** Вы видите, что каждый, кто что-нибудь написал по этому вопросу, воображает, что он создал эту теорию. Другие же излагают ее, не упоминая ничьего имени, и, наконец, третьи, менее самолюбивые и менее думающие о себе, относят все к своим авторитетам, как Кекуле... Я уверен, что его (Буффа. — Г. Б.) старания останутся тщетными. Светилом для большинства по-прежнему будет Кекуле... Вам действительно выгодно было бы, чтобы Ваша поездка не совпала, как Вы думаете, с появлением немецкого перевода Вашей книги, но чтобы последняя несколько предшествовала первой. Тогда, когда ее прочитают здесь, хотя первый выпуск, Вы можете сослаться,

* А. М. Б у т л е р о в. Научная и педагогическая деятельность, стр. 83.

** H. L. B u f f. Grundlehren der theoretischen Chemie und Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper. Erlangen, 1866.

что принцип химического строения Вами развит вполне прежде всяких Кекуле и Буффов»*. И еще иронически: «Его превосходительство генерал фон Кекуле в последнем выпуске удостоил сделать сноску на Вашу статью о строении азосоединений». Марковников имеет в виду цитированную выше статью Бутлерова о различных способах объяснения изомерии, хотя впервые о строении азогруппы Бутлеров высказался в заметке на русском языке «Об аминах» (1862).

Надежды Бутлерова на объяснение с зарубежными коллегами не дали ощутительного результата. С Кекуле он, по-видимому, не встречался вообще. Кроме того, его ждала неприятная неожиданность. Как раз в то время, когда он был за границей, появилась заметка Лотара Мейера «К защите»**, где он, как бы отводя упрек Бутлерова в том, что другие химики, в том числе и Мейер, принимают его (Бутлерова) взгляды, не ссылаясь на него, писал: «Эти и тысячи других (структурных.— Г. Б.) формул есть необходимое и для всякого непредубежденно мыслящего человека, как я думаю, само собой разумеющееся следствие двух положений: что углерод четырехатомный элемент и что его атомы и атомы всех остальных элементов в их соединениях цепеобразно присоединяются друг к другу... Ясно осознано и высказано, как известно, первое из этих положений впервые только Кекуле в 1857 г. Заслугу найти второе положение Кекуле делит с Купером. Первый, однако, соединением обоих положений, их последовательным проведением и широким применением впервые представил их значение в истинном свете и приобрел для них всеобщее признание задолго до того, как г-н проф. Бутлеров сцепление атомов, выявленное названными исследователями, предложил называть строением тел... Кто думает, что он написанием формул этого рода приобретает права собственности на положения, лежащие в их основе, тот обманывается сам и не видит, что он, не зная и не желая того, простирает свою руку на чужое, что он, как на свое новоприобретенное имущество, претендует на вещи, которые благодаря заслуге других уже в течение ряда лет являются общим достоянием науки».

* «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову», стр. 235, 236.

** L. Meyer. Zur Abwehr. Ann. Chem. Pharm., 1868, Bd. 145, S. 124—127.

Приведем теперь выдержки из «Ответа» Бутлерова*, опубликованного в том же журнале несколько позже: «Эта заметка (Мейера. — Г. Б.), несмотря на заглавие, имеет основной задачей обвинить меня в попытке приписать себе заслуги других... Отклоняя эти обвинения, я должен совершенно определенным образом разъяснить, что, на мой взгляд, мне действительно принадлежит.

Так же как и теперь, я всегда был далек от того, чтобы не признавать блестящих заслуг Кекуле в теоретической и практической областях нашей науки. Понятие о химическом строении я считаю, так же как и г-н Л. Мейер, следствием установления валентности элементов и в особенности следствием впервые найденного и высказанного Кекуле положения о четырехвалентности углерода... Однако беспристрастный человек, как я думаю, не сможет полностью согласиться с тем, что г-н Л. Мейер говорит о последовательном проведении и широком применении найденных положений...

Кекуле, как и другим теоретикам, после осознания новых положений предстоял еще дальнейший шаг: оставив типические воззрения, надо было принять новый принцип в качестве единственного руководителя. Как известно, это произошло не сразу... В доказательствах тому нет недостатка: наряду с признанием новых положений в течение ряда лет можно было найти еще многое, что стало либо излишним, либо даже несовместимым с этими положениями. Сюда относятся: применение типов, даже сложных и смешанных (я имею в виду не *типические формулы*, но самые *типы*); сохранение старой точки зрения на значение рациональных формул, согласно которой последние являются лишь формулами превращения и для одного и того же вещества кажется допустимым несколько рациональных формул и т. д. От подобных не вполне соответствующих новому принципу догазаний не всегда были свободны сочинения Кекуле и *после того*, как я изложил свои взгляды на химическое строение и суждение о нем сделал руководящим принципом своих теоретических соображений».

В заключение Бутлеров писал, что щекотливость постановки такого рода вопросов о приоритете от него не ускользнула. «Я был вынужден прибегнуть к этому, так

* А. М. Бутлеров. Соч., т. 1, стр. 223—224.

как заметил со стороны некоторых *постоянное* замалчивание моих высказываний. Однако настоящим «Ответом» я надеюсь и желаю полностью покончить со всякими претензиями, касающимися теоретических вопросов.

Прочитав этот «Ответ», Марковников писал Бутлерову: «Тоном Вашего ответа я очень доволен, только следовало бы наемкнуть на неприличность некоторых грубых фраз Л. Мейера».

Как справедливо отметил Лестер, рассматривавший специально полемику между Мейером и Бутлеровым, первый «совершенно неправильно истолковал действительное значение заслуги Бутлерова, сводя ее к простому манипулированию с символами» *. Заслуга Бутлерова заключается, конечно, не только во введении термина «химическое строение», который встречался у русских химиков и до него, а самое главное в создании *теории* химического строения — совокупности положений, группирующихся вокруг гипотезы, о том, что химические свойства молекул определяются *главным образом* их химическим строением. При оценке роли Бутлерова в создании этой теории следовало бы применить тот же критерий, которым Кекуле предлагал воспользоваться при разрешении вопроса, является ли он основоположником теории валентности (см. стр. 58). Тогда и этот вопрос о приоритете решался бы однозначно **.

Отметим еще, что в заметке Мейера фраза, начинающаяся словами «Первый, однако, соединением обоих положений...», содержит утверждение, явно противоречащее действительности. Во-первых, Кекуле в 1861 г. перешел на эмпирические формулы; во-вторых, в 1861—1863 гг., т. е. непосредственно после доклада Бутлерова в Шпейере, он не дал дальнейшего развития двум упоминаемым Мейером положений, а тем более ни разу не высказался в духе теории химического строения; в-третьих, даже во втором выпуске второго тома учебника Кекуле, как показал Марковников, еще не полностью освободился от типических представлений; в-четвертых,

* H. M. Leicester. Contributions of Butlerov to the development of structural theory. J. Chem. Educ., 1959, v. 36, p. 328—329.

** Г. В. Быков. История классической теории химического строения, гл. X; G. V. Bykov. The origin of the theory of chemical structure. J. Chem. Educ., 1962, v. 39, p. 220—224.

даже когда Кекуле принял теорию химического строения и дал ей замечательное развитие в теории бензола, он продолжал делать грубейшие ошибки в ее применении, допуская, например, три (вместо двух) структурных изомера пропилового спирта, не считая еще «пропиленгидрата», образованного прилеганием молекулы воды к молекуле пропилена*.

К ошибочному выводу о существовании трех изомерных пропиловых спиртов Кекуле привели его графические формулы, которые он впоследствии, когда был поднят вопрос о приоритете, сознательно старался сблизить с формулами химического строения. Уже в 1867 г. Кекуле, обсуждая конденсацию ацетона в мезитилен, переходит к структурным формулам со связями, изображаемыми черточками. Но и такой способ, так же как и свои прежние графические формулы, хотя и по другой причине, Кекуле считает не вполне удовлетворительным, так как при этом не передается то, что атомы в молекулах расположены, как правило, не в плоскости, а в пространстве. Этот недостаток может быть преодолен, если пользоваться моделью атома углерода, в которой четыре единицы сродства расположены не в плоскости, а «в направлении гексаэдрических осей, оканчивающихся в плоскостях тетраэдра». Ссылаясь на это высказывание Кекуле, иногда называют его чуть ли не предшественником Вант-Гоффа и основоположником стереохимии. Но, применяя снова тот же критерий, который сам Кекуле предложил в вопросе об авторе теории валентности, очевидно, что подобные утверждения несостоятельны, да и притом, по сути дела, Кекуле, только по другому поводу, вернулся к модели углеродного атома Бутлерова, с которой, как мы видели, он был знаком и считал ее оригинальной. Добавим к этому, что в известной ректорской речи 1877 г. (см. стр. 184) Кекуле высказался о гипотезе асимметрического атома углерода, как о не заслуживающей безусловной похвалы, воздаваемой ей Вислиценусом, который, как известно, своим одобрительным предисловием к немецкому переводу (1875) брошюры Вант-Гоффа обратил на нее внимание немецких химиков.

На этом мы могли бы окончить сопоставление жизненного пути и деятельности Кекуле и Бутлерова, потому

* «Столетие теории химического строения», стр. 90, прим.

что после переезда Кекуле из Гента в Бонн (1867), а Бутлерова — из Казани в Петербург (1868) параллелизма и точек соприкосновения в их жизни и деятельности очень мало. Но все же они есть.

Так, в 1871—1872 гг. в боннской лаборатории Кекуле работал Попов, в то время профессор Варшавского университета, а раньше ученик Бутлерова по Казанскому университету. В одном из первых писем Бутлерову Попов писал: «Передал Ваш поклон Кекуле, который этому очень рад и просил меня кланяться Вам. Относительно заметки русских химиков против воинственности Кольбе * он сказал, что *они* совершенно правы и он вполне разделяет это мнение» **. В последнем письме из-за границы (от 24 мая 1872 г.) Попов писал Бутлерову: «...я должен передать Вам поклон от Кекуле, который при прощании со мной, между прочим, сказал, что Вы оказали большую услугу для науки, разъяснив *строение* многих соединений и дав толчок другим работать в этом направлении, которое только и расширяет науку, иначе не понятен был бы механизм реакций» ***.

В «Историческом очерке развития химии в последние 40 лет» — курсе лекций, прочитанных Бутлеровым в Петербургском университете в 1879—1880 гг., — несколько страниц посвящено работам Кекуле****. Мы не будем излагать их содержания, так как тогда нам пришлось бы во многом повторить уже сказанное.

В 1882 г., выдвигая Бейльштейна в качестве кандидата на вакантное после смерти Зинина кресло академика, представлявшие его академики предъявили письмо Кекуле с лестной оценкой заслуг кандидата. Бутлеров, в то время единственный химик в Академии наук, был против кандидатуры Бейльштейна, так как видел в его выдвижении маневр, направленный на укрепление той же самой группировки в Академии, которая незадолго до

* Речь идет о заметке, написанной Бутлеровым (Соч., т. 3, стр. 145—147) и подписанной еще тремя русскими химиками, в которой осуждались шовинистические выпады Кольбе против французских ученых во время франко-прусской войны.

** «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову», стр. 333. О занятиях Попова в лаборатории Кекуле будет идти речь в главах XII и XIV.

*** Там же, стр. 345.

**** А. М. Б у т л е р о в. Соч., т. 3, стр. 272—277.

того забаллотировала Менделеева, и, кроме того, предполагал выдвинуть другого кандидата — Н. Н. Бекетова. Бутлеров заявил общему собранию Академии наук перед баллотировкой Бейльштейна, «что внесение г-ном Гадолиным (Физик, один из академиков, представлявших Бейльштейна. — Г. Б.) в 1-е (Физико-математическое. — Г. Б.) отделение (Академии наук. — Г. Б.) частного, направленного в пользу г-на Бейльштейна письма боннского профессора химии Кекуле есть действие бестактное, ибо все подобные частные обращения членов Академии за мнениями к иностранным ученым по делам, касающимся единственно нашего отечественного учреждения, унижают достоинство и значение нашей Академии и оскорбляют достоинство русской науки... Представителей нашей науки (т. е. химии. — Г. Б.) в России немало, и Отделению, конечно, следовало бы обратиться к ним, если уж оно не доверяет своему специалисту, по химии. Вместо того, Отделение, не считающее себя, по словам г-на неперменного секретаря (К. С. Веселовского. — Г. Б.), *подсудным* русским химикам, желает сделать меня подсудным боннскому профессору и намеренно подчиняет его рекомендации решение „*первенствующего ученого сословия России*“ (т. е. Академии наук. — Г. Б.)»*. Заявление Бутлерова достигло цели, и Бейльштейн, несмотря на рекомендацию Кекуле, а также Байера и Гофмана, не был избран в тот раз в Академию.

* А. М. Б у т л е р о в. Научная и педагогическая деятельность, стр. 259.

Боннский университет

Бонн был одним из центров прирейнских областей Пруссии. В 1818 г. в нем был открыт университет. Химия в Боннском университете преподавалась на физико-математическом отделении философского факультета*. В 1863 г. профессор Бишоф ушел в отставку с кафедры химии, которую занимал более 40 лет. Бишоф, который интересовался в основном геологией, ввел практические занятия по химии со студентами только после критического выступления Либиха относительно неудовлетворительного преподавания химии в Пруссии. Но сам Бишоф предоставлял вести практическое преподавание кому-либо из сменявших друг друга экстраординарных профессоров. В 1863 г. уже в течение шести лет эту должность занимал видный физико-химик и прекрасный преподаватель и экспериментатор Ганс Ландольт. В маленькой лаборатории Боннского университета при нем работало до 30 практикантов, а лекции ему приходилось повторять в день дважды, потому что лекционный зал был слишком мал и не вмещал всех слушателей.

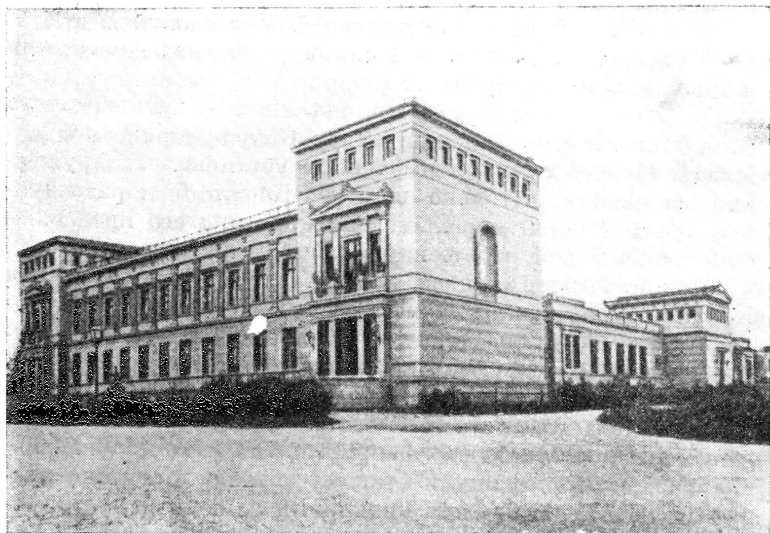
После отставки Бишофа Министерство культуры Пруссии пригласило на кафедру химии из Лондона Гофмана, которому при этом было обещано построить по его планам большой химический институт. Едва только Гофман принял это приглашение, как после смерти Митчерлиха освободилась кафедра химии в Берлинском университете, и Гофману было предложено перейти туда на тех же условиях. Таким образом, и в Бонне, и в Берлине по плану Гофмана были построены два химических института-близнеца. Будущий профессор химии в Бонне,

* Точно такая же архаичная организационная субординация наук существовала, например, в Московском университете в 1835—1850 гг.

каковы бы ни были его личные вкусы, должен был смириться с этим фактом. Впрочем, распланирован институт был образцово, например здание, в плане напоминавшее букву Т, было построено так, что лабораторные залы размещались в его крыльях и свет в них поступал сразу с двух сторон.

После переезда Гофмана в Берлин встал немедленно вопрос о новой кандидатуре профессора химии в Бонне. Всерьез, как и рекомендовал Гофман, обсуждались лишь две кандидатуры: Кекуле и Кольбе, незадолго перед тем занявшего кафедру химии в Лейпцигском университете. Удивительно, что в министерстве кандидатуру Кекуле отодвинули на второе место, потому что якобы он вел себя не по-джентльменски в полемике с Кольбе, несмотря на то, что резкость и грубость Кольбе уже в те времена стали притчей во языцех. Кекуле очень болезненно переживал это, так как всеми силами стремился вернуться в Германию. Он пытался через Байера поправить свои дела в Берлине, сам ездил туда, но безрезультатно. Кольбе вел себя уклончиво. По мнению Кекуле, даже если Кольбе и намерен был заранее отклонить приглашение, он хотел бы его получить, во-первых, из честолюбия, во-вторых, чтобы повысить свой авторитет в Лейпциге. Так и случилось. Кольбе получил приглашение в Бонн и отказался. В июне 1867 г. Кекуле получает приглашение занять пост директора Химического института Боннского университета. Таким образом, прошло около четырех лет, пока решался вопрос о том, кто будет возглавлять в нем химию, а тем временем институт продолжал строиться по принятому плану.

Психологически трудно бывает найти правильное отношение нового главы кафедры или лаборатории к уже с успехом работающему там другому, также заслуженному лицу. Кекуле писал Байеру: «Подумайте, у Ландольта неорганическую и экспериментальную химию слушают 123 человека! Могу ли я поставить его в подчиненное положение?» И Кекуле нашел выход. Он дружески переговорил с Ландольтом, и они пришли к соглашению, что никакого деления лаборатории не будет: все общее, никакой конкуренции, оба дополняют друг друга; практическими занятиями руководят оба, учащиеся записываются в институт, а не к определенному профессору. И только «выручка (Einnahme)» делится как $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$,



*Химический институт Боннского университета
(1870 г.)*

конечно, в пользу Кекуле. В письме в министерство Кекуле просил присвоить Ландольту титул «содиректора» института, чтобы он как можно меньше чувствовал свое подчиненное положение.

В течение года после переезда в Бонн Кекуле не читал лекций и не работал в лаборатории, так как был занят наблюдением над окончанием работ по строительству и оборудованию Химического института, в планы которого он счел нужным внести некоторые, хотя и не очень существенные поправки.

Химический институт был открыт в мае 1868 г. В нем было три зала: для занятий качественным анализом (с начинающими), количественным анализом и работами по органической химии. Все залы вместе были рассчитаны на 60 человек. С летнего семестра 1868 г. Кекуле приступил к чтению лекций по неорганической экспериментальной химии, а также ввел новый курс: «О принципах современных химических теорий». Ландольт вел аналитическую химию и электрохимию. За Кекуле в Бонн

последовал из Гента Глязер; Кёрнер тоже покинул Гент, но по состоянию здоровья должен был отправиться в Италию, где стал ассистентом Канницаро на кафедре химии в Палермском университете.

В 1868 г. кафедру физики Боннского университета занял Клаузиус, чью кандидатуру Кекуле горячо поддерживал. Между химиком и физиком установились дружеские отношения, и только один раз Кекуле был разочарован, когда Клаузиус решительно отклонил его предложение о совместной работе над молекулярной теорией.

Можно думать, что во всех отношениях условия для Кекуле в Бонне были лучше, чем в Генте. Ему сразу удалось стать на дружескую ногу, так же как и с Клаузиусом, со многими другими представителями науки и администрации. Во время празднования 50-летия Боннского университета в августе 1868 г. он был избран почетным доктором медицинского факультета. О его служебной квартире можно судить по такому случаю. Когда во время того же празднования кронпринц ее осмотрел, он, обратился к Кекуле со словами: «Господин профессор, да вы живете как генерал, занимающий командный пост!», на что Кекуле ответил: «Ваше величество, мы же и есть генералы на командных постах».

В прекрасной «частной» лаборатории Кекуле с четырьмя окнами на запад было четыре рабочих места, на которых работали как его «частный» ассистент, так и лекционные ассистенты, привлекаемые для помощи профессору в его экспериментальных работах. С одной стороны к лаборатории примыкала весовая, с другой — общая рабочая комната. Из весовой комнаты был проход в просторный кабинет директора, где помещалась личная библиотека Кекуле.

В 1870 г. Ландольт перешел в техническую школу в Аахене, и Кекуле полностью взял в свои руки руководство институтом. Он привлек в институт одного из наиболее сведущих и лучших преподавателей аналитической химии — экстраординарного профессора Энгельбаха, а вместо Глязера, перешедшего, как мы говорили, на работу в лабораторию Баденской анилиновой фабрики, Теодора Цинке, с которым у Кекуле установились такие же дружеские отношения, как и с Глязером. В 1872 г. Энгельбах умер, и его место занял Цинке, ассистентом в органическом зале стал Валлах, впоследствии один из круп-

ных немецких химиков-органиков. Место личного ассистента Кекуле занял Франшимон.

Вскоре лабораторные залы заполнились практикантами и химиками, работавшими самостоятельно в качестве «гостей». Было много иностранцев *. Может быть, отчасти это объясняется тем, что для участия в собственных работах Кекуле особенно охотно привлекал наиболее способных из иностранных химиков.

Когда Кекуле переехал в Бонн, там существовало Химическое общество, состоявшее из химиков местного университета и Сельскохозяйственной академии. Кекуле вступил в него. Но так как это Общество не публиковало никаких материалов о своей работе, по предложению Кекуле оно влилось в Нижнерейнское физико-медицинское общество в виде самостоятельной химической секции. Отчеты о заседаниях этой секции стали печататься в «Трудах Естественно-исторического союза Прусских рейнских земель и Вестфалии», в состав которого входили также многие члены Нижнерейнского физико-медицинского общества, в том числе и Кекуле. В 1869—1874 гг. на заседаниях химической секции Кекуле и сотрудники его лаборатории доложили о большинстве своих экспериментальных и теоретических исследований. Очень оживляло эти заседания присутствие Фридриха Мора, профессора медицинского факультета, известного своими методами количественного анализа, читавшего фармацевтам также курс механической теории сродства и с этой механической точки зрения выступавшего с критикой всех прогрессивных направлений в теоретической химии, от закона Авогадро до теории валентности и теории строения бензола. Мор по своей резкой и грубой манере критики был подобен Кольбе и не оставлял ни одного выступления Кекуле и даже его сотрудников без нападок. Кекуле большей частью, «по известным причинам», как он выразился однажды, оставлял выпады Мора без ответа. Однажды Кекуле пояснил, что насколько он считает важным и плодотворным выдвижение новых гипотез, настолько ему кажутся малополезными пространственные обсуждения теоретических взглядов. Если предложенная

* Из России в лаборатории Кекуле работали В. М. Петриев, П. Д. Хрущов из Харькова, В. фон Рихтер из Александрии и А. Н. Попов из Варшавы.

гипотеза развивается далее сама с прогрессом науки, открытия новых фактов поддерживают ее или требуют ее изменения. Это, отчасти, объясняет тактику Кекуле по отношению к Мору.

О лаборатории Кекуле и о нем самом мы приведем далее в отрывках свидетельства двух совершенно противоположных по характеру и положению химиков, работавших в Боннском химическом институте в 1871—1872 гг.

Вот выдержка из письма несколько сентиментального, склонного к самоанализу, поэтически настроенного двадцатилетнего Вант-Гоффа, который завершает в Бонне свое университетское образование. Приехав туда летом 1872 г., он пишет о впечатлении, которое на него произвели лаборатория, аудитория и сам Кекуле: «Это храм, вызывающий чувство преклонения перед всем, что велико. Окруженный бюстами Дэви, Кавендиша, Лавуазье и Пристли, как-то стыдишься, когда слышишь свои шаги в широком коридоре, где со стен глядят Берцелиус, Дюма, Лоран и Жерар. Аудитория находится с левой стороны, в ней более ста молодых людей из 10 культурных государств ежедневно собираются, чтобы слушать и видеть Кекуле, того человека, слава которого распространяется на половину земного шара. Есть нечто увлекательное в том, чтобы видеть того, кто знаменит... Когда он приходит ко мне, чтобы мне помочь, то мне кажется, что интенсивность моих восприятий удваивается. С боязливым вниманием я его осматриваю с головы до ног, пока я не убеждаю самого себя, что я будто бы в состоянии по шуртуку судить, принадлежит ли он тому, кто знаменит, или нет. Когда он уходит, я гляжу ему вслед, как, вероятно, смотрел бы вслед душе друга, если бы она могла в видимой форме уйти из жизни. Как раздражает, как больно и презренно слушать говор немецких студентов в аудитории до того, как Кекуле входит. Это в зале, стены которой украшены именами Либиха, Кольбе, Вюрца и Вёлера»*.

И далее: «У меня прекрасное место в лаборатории. Нас работает по органической химии 12 человек, и я принадлежу к тем, которые ищут нечто новое, так что каждый день может стать моим самым счастливым днем.

* Здесь и далее цит. по кн.: М. А. Б л о х. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., Научн. хим.-тех. изд-во, 1923, стр. 17—18, 20, 25.



Якоб Генрих Вант-Гофф (1873 г.)

Я работаю весьма напряженно, часто без перерыва с 9 час. до 6 час. вечера».

В другом письме Вант-Гофф сообщал: «Маленький спор с профессором Кекуле. У него возникли новые идеи о камфоре, терпентине, и он хочет использовать несколько лаборантов для обработки их, т. е. он хочет несколько частных ассистентов. Я поэтому этого предложения не принял и был принужден искать собственную тему для обработки, и теперь, когда я занят этой темой, проф. Кекуле ко мне относится не так, как прежде, и продолжает привлекать новых ассистентов».

Таким образом, несмотря на восторженное отношение к Кекуле, у молодого Вант-Гоффа нашлось достаточно характера, чтобы отклонить предложение работать на

предмет своего поклонения. По мнению Аншюца, Вант-Гофф совершил ошибку, отказавшись от работы с Кекуле, так как лишился непосредственного общения со своим учителем.

«Затем я думаю,— писал далее Вант-Гофф,— о том, что будут говорить за моей спиной, когда я оставлю Бонн. Я был младшим в лаборатории и единственным, который отказался выполнить „камфорную“ службу. Я хотел работать по моим собственным идеям, хотя и не был воспитан ни в одном известном университете... Меня давила, словно свинец, необходимость просить профессора Кекуле об удостоверении». Речь идет об удостоверении прилежания Вант-Гоффа во время работы в лаборатории Кекуле. «В субботу, поставив препараты на стол, я ожидал Кекуле... Он пришел примерно через $\frac{1}{2}$ часа, все осмотрел и обнюхал. Кекуле поговорил одну минуту с ассистентом, который, конечно, все подтвердил, затем он на меня взглянул, ничего не сказав. Я также взглянул на него. Он тогда поздоровался со мной и начал сердечно смеяться». Кекуле дал прекрасный отзыв о знаниях и об искусстве экспериментирования Вант-Гоффа и даже о том, что он работал осенью 1872 г. под его (Кекуле) «непосредственным руководством».

В 1871—1872 гг. в лаборатории Кекуле работал в качестве гостя, конечно платного, профессор химии Варшавского университета Попов — уже самостоятельный ученый, вышедший, как мы говорили, из школы Бутлерова и успевший провести ряд обративших на себя внимание исследований, человек резкий, без всякого налета сентиментальности. Приведем выдержки из его писем*, которые в какой-то степени в фактической части перекликаются с письмами Вант-Гоффа**. Примерно за год до отъезда за границу Попов писал: «Отсутствие благоприятных условий для лабораторных занятий при здешнем университете, а также желание кое-чему поучиться у

* «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову». Научное наследство, т. 4. М., Изд-во АН СССР, стр. 331 и сл.

** И это несмотря на полную противоположность в мироощущении обоих авторов, ярко проявившуюся даже в их впечатлении от первого знакомства с рейнскими видами. Вант-Гофф: «Все здесь красиво и ясно». Попов: «Южноуральские виды наши будут далеко почище рейнских! Здесь много искусственного, изобилует подделка и крайнее однообразие — до тошноты».

Кекуле, Кольбе и у других химиков побудило меня в конце прошлого года просить о командировании за границу на год». В августе Попов приехал в Бонн (который он называет Бонна): «По приезде в Бонну я отправился в лабораторию, где живет Кекуле. Он принял меня весьма любезно. „Вы первый из русских, который желает работать в моей лаборатории, чему я очень рад“, — сказал он мне, между прочим, в первый визит. Вообще он производит на меня хорошее впечатление... Все практиканты в специальном отделении (большей частью англичане) занимаются только с ароматическими соединениями. Я намерен проработать в его лаборатории еще один семестр, т. е. до половины марта будущего года». Через два месяца, в конце октября, Попов писал: «Он (Кекуле. — Г. Б.) вообще выказывается мне несколько стсталым, и в нем (с научной стороны) я очень разочаровываюсь. Кажется, он хочет почивать на лаврах и работать слегка и то чужими руками. У него теперь 5 безголовых (но зато с величайшим терпением) ассистентов, из которых один специально занят только его работами. В случае же нужды он запрягает и остальных ассистентов для своих работ».

Примерно в те же годы, когда в лаборатории Кекуле работали авторы этих писем, были предприняты первые шаги к расширению Химического института для того, чтобы создать в нем лабораторию для физико-химических работ, обеспечить возможность студентам-медикам заниматься химией, расположить дополнительное оборудование и т. д. Это расширение института было осуществлено в 1873—1876 гг.

В 1874 г. Кекуле отклонил очень почетное и в материальном отношении заманчивое предложение стать премником покойного Либиха в Мюнхене. Основной причиной отказа Кекуле был «дрянной климат» Мюнхена и связанные с этим опасения за своего сына. Ему не хотелось также покидать Боннский университет, где у него были налажены прекрасные отношения с сослуживцами и где он многого добился; в частности, Кекуле гордился тем, что его «личные ассистенты» были приняты на государственную службу и назывались теперь «ассистентами директора».

В следующем году Кекуле сроком на год был избран деканом философского факультета. В Химическом инсти-

туте снова переменялись помощники. Цинке принял приглашение в Марбургский университет. Его место занял Валлах, Кляйзен получил должность ассистента по преподаванию органической химии, а Густав Шульц — должность ассистента директора; все они затем приобрели имя в науке.

Летом 1872 г. Кекуле был избран ректором университета. При вступлении в должность он произнес, как это было принято, речь, для которой выбрал тему «Научные цели и достижения химии». Эта речь особенно оправдывает характеристику мировоззрения Кекуле как «чисто материалистического»*. Речь Кекуле — это популярное «для нехимиков» изложение истории атомно-молекулярной теории от Демокрита до Периодического закона. Особенно много внимания уделил Кекуле теории валентности и выводам из нее. Очередной грубый выпад Кольбе по поводу этой речи, якобы убеждающей, что у Кекуле нет общего воспитания и вышколенности ума, «которые дают гимназии», получил на этот раз ответ Кекуле, полный убийственной насмешки.

Вторая ректорская речь Кекуле (по случаю дня рождения кайзера Вильгельма I) в марте 1879 г. была посвящена принципам высшего образования и реформам гимназии. Особенно в этой речи подчеркивается недопустимость пренебрежения в гимназическом образовании естественными науками. Правда, Кекуле не рекомендует вводить в качестве самостоятельного предмета химию, но отдельные элементы химии должны усваиваться учащимися на уроках «космической физики», под которой Кекуле понимал дисциплину, включающую сведения из астрономии, физической географии, геологии, метеорологии и описания других происходящих в природе важнейших физических и химических явлений.

В 1878 г. Кекуле исполнилось 50 лет. К этому времени его научная деятельность резко сократилась, как мы увидим из следующих глав, но он сохранил полностью свой преподавательский талант. «Химик Кекуле с чудесной по красоте головой пришелся мне очень по вкусу — умный, светский, необыкновенно интересный, особенно при выполнении опытов. Он обладал редким даром этот захватывающий, но для профанов по-настоящему слож-

* R. A n s c h ü t z. August Kekulé, Bd. I. Berlin, 1929, S. 369.

ный предмет преподносить в ясной, понятной форме и в высшей степени интересно». Эта лестная аттестация, как можно догадаться, принадлежит одному из «профанов», слушавших химию у Кекуле. И действительно, это — цитата из автобиографических записок экскайзера Вильгельма II, который, еще будучи принцем прусским, слушал, конечно в очень узком кругу, лекции Кекуле по экспериментальной химии в 1879 г.

А вот свидетельство более компетентного человека — Аншюца, который стал лекционным ассистентом Кекуле с 1875 г. До лекции Кекуле, как правило, обсуждал с ассистентом ее тему, превращая разговор в поучительный экзамен. Кекуле говорил совершенно свободно, и каждая часть лекций представляла собой законченное художественное произведение. Как бы Кекуле ни надеялся на свою удивительную память, у него всегда была записка с именами и числами, которую он перед лекцией пробегал глазами. При написании формул на доске Кекуле никогда не становился спиной к слушателям, а поворачивался так, чтобы не терять их из виду. Опыты и устная речь всегда в точности согласовывались друг с другом. Лекции Кекуле отличались также тем, что он особое внимание уделял в них истории химии.

Обратимся теперь еще к одному полю деятельности Кекуле в этот же период, а именно к его участию в работе Немецкого химического общества и немецких химических журналов.

В 1868 г. по инициативе Гоффмана было создано Немецкое химическое общество в Берлине. Его «Доклады (Berichte)», задуманные вначале как «Доклады о заседаниях» Общества, вскоре приобрели популярность благодаря быстрой публикации в них кратких сообщений. «Zeitschrift für Chemie» не мог выдержать конкуренции с берлинскими «Berichte» и в 1872 г. уже перестал выходить. В 1871 г. в редакции «Annalen der Chemie und Pharmacie» произошло изменение. Редакторами были Либих, Вёлер и Копп, причем последний вел дела редакции. В этом году Копп, после свыше двадцатилетней работы на своем посту, внезапно отказался от ее продолжения. Либих пригласил войти в состав редакции своего последнего ассистента Фольгарда, а тот обусловил свое согласие включением в редакцию Эрленмейера, имевшего уже большой опыт редактирования химического журнала.

В роли фактического редактора «Annalen» Эрленмейер сменил Коппа и только в 1879 г. в свою очередь передал эти обязанности Фольгарду.

Хотя дружеские отношения Кекуле и Эрленмейера прекратились уже давно, в ноябре 1871 г. он пишет Кекуле письмо, вызывая того на откровенность. Его, Эрленмейера, беспокоят слухи о том, что будто бы Кекуле стремится создать в Берлине журнал, связанный с «Berichte», который был бы конкурентом «Annalen» и фактически привел бы их к гибели, и не скрывает своего недовольства «новыми элементами» в составе редакции, причем его особое недовольство вызывает «элемент» по имени Эрленмейер. «Мне было бы в высшей степени неприятно, если бы мое вступление в редакцию «Annalen» привело бы к их крушению», — писал Эрленмейер, спрашивая дружеского совета, что делать, чтобы сохранить к «Annalen» прежнее доверие.

Кекуле ответил Эрленмейеру с полной откровенностью, что да, он, Кекуле, действительно предпринял кое-какие шаги для создания нового берлинского журнала и что изменение в редакции «Annalen» и имена новых редакторов особенно этому способствуют. Кекуле предлагал и раньше Коппу изменить характер «Annalen» так, чтобы обеспечить быструю публикацию в них предварительных сообщений, но получил отказ. По мнению Кекуле, сама редакция «Annalen» виновата в том, что берлинские «Доклады о заседаниях» превратились в хороший журнал. Кекуле объясняет, что после публикации предварительного сообщения в «Berichte» надо снова все «пережевывать», чтобы написать статью для «Annalen». Это подходит молодым людям, «потому что они хотят чаще видеть свое имя в печати и потому что длинные статьи производят хорошее впечатление», но не химикам старшего возраста, как Гофман или сам Кекуле. Вообще Кекуле считает идеалом, чтобы два журнала — один для кратких сообщений, а другой для пространственных статей — были бы в руках одной редакции. Сейчас наступил подходящий момент, потому что на вывеске «Annalen» появилась «фирма», не вызывающая прежнего доверия. «Фольгард знаком только своим друзьям». Остается Эрленмейер. И далее Кекуле безжалостно отчитывает своего прежнего друга за субъективный подход к редактированию «Zeitschrift für Chemie». «Вы спрашиваете, что Вы должны делать. Откровенно говоря, не знаю». Но

снова менять состав редакции «Annalen» Кекуле не советует — лучше, «выжидая, пить пиво».

В этом письме есть и такой интересный штрих. Кекуле писал, что он некоторое время боролся против *берлинского*, «так называемого немецкого химического общества» и что он желал бы его реформировать таким образом, чтобы оно стало «действительно *немецким* химическим обществом».

В ответ Эрленмейер обещает не повторять своих ошибок, настоятельно просит Кекуле отбросить мысль о создании нового журнала и публиковать свои работы в «Annalen». Дружба между обоими была восстановлена. Через некоторое время Эрленмейер снова писал: «Дорогой Кекуле! В немногих строках я хочу только просить Вас потратить прекрасные зимние дни и вечера на то, чтобы отложенную в комод рукопись подготовить для „Annalen“». Кекуле объясняет, насколько он занят, что у него, кроме преподавательской работы в институте, еще писание учебника (здесь Кекуле, как мы знаем, ничего не сделал) и составление статей для химического словаря, которые Кекуле «глухим образом» обещал Фелингу (в этот словарь Кекуле дал статьи «Кислотность» и «Эквивалент и эквивалентность» и не дал обещанных статей «Атом» и «Атомная теория»).

Тогда Эрленмейер пишет (январь 1872 г.), что он сам составит из отдельных публикаций Кекуле сводную статью для «Annalen» и пришлет автору на просмотр. По-видимому, это подействовало, потому что через месяц Кекуле направляет в «Annalen» статью о продуктах конденсации ацетальдегида, а вслед за ней и несколько других. После смерти Либиха в 1873 г. были сделаны попытки поставить «Annalen» под эгиду Химического общества в Берлине, но дело ограничилось введением в состав редакции Гофмана и Кекуле.

В качестве редактора «Annalen» Кекуле знакомился с рукописями статей боннских химиков, особенно внимательно относясь к работам, в которых критиковались другие авторы. Однако сам Кекуле в «Annalen» печатался с тех пор крайне редко.

Кекуле продолжал бороться за изменение устава Немецкого химического общества, который должен был больше удовлетворять пожеланиям его членов вне Берлина. Когда в декабре 1873 г. Кекуле был избран почетным

членом этого Общества, он отклонил избрание под предлогом, что, по его мнению, почетными членами должны быть только иностранцы. Это положение было затем введено в устав. В 1886 г. Кекуле был президентом Немецкого химического общества.

До сих пор мы говорили о Кекуле как об ученом, преподавателе, организаторе в области науки. Объединим теперь все те биографические штрихи, которые позволяют представить его как человека.

Кекуле и в Бонне много заботился о своем сыне Стефане. Когда тому было около 10 лет, т. е. в 1872 г., он уже сопровождал отца в его обычных загородных прогулках. Старший Кекуле любил беседовать с младшим и пытался привить ему свою любовь к естествознанию, снова, как в детстве, собирая, теперь уже вместе с сыном, бабочек, выводя их из гусениц и составляя коллекции бабочек рейнской фауны. После смерти отца Стефан Кекуле, который так и не увлекся естественными науками, передал собрание бабочек в 16 ящиках Сельскохозяйственной академии, а оттуда оно поступило в Зоологический музей Боннского университета.

Перед окнами своей личной лаборатории, комнаты директора и рабочего зала для органиков с западной стороны института Август Кекуле разбил фруктовый сад и цветники и посадил несколько деревьев различных пород для того, чтобы иметь под рукой корм для гусениц.

До пятидесяти лет Кекуле был хорошим конькобежцем и ходоком по горам, а в зимние вечера любил верховую езду.

Весной 1874 г. появились явные признаки переутомления: головные боли, повышенная нервозность, шум в ушах, потеря трудоспособности. К лету Кекуле стал поправляться, чему особенно способствовало небольшое путешествие. По вечерам он уже мог заниматься письмами и пробовал работать. В одном письме он жалуется Эрленмейеру, что перед ним лежит устрашающая гора работы. Каждый раз, как только он за что-либо берется, при взгляде на эту гору у него снова пропадает мужество.

Кекуле сохранил свою непосредственность в обращении с незнакомыми людьми, которая так поразила его первого слушателя в Гейдельберге. Когда Аншюц впервые пришел к нему в Бонне, Кекуле крикнул своему сыну Стефану: «Вот земляк из Дармштадта!» Одновременно

Аншюц отмечает, что Кекуле придавал большое значение своей внешности и производил впечатление светского человека.

В августе 1876 г. Кекуле писал Эрленмейеру: «Дорогой Эрлих! Пожелайте мне счастья или посмейтесь надо мной! Поступайте, как хотите, но сначала вы удивитесь чудовищному известию. Я внезапно влюбился и еще незапнее женюсь ». Его невеста, Луиза Хегель, была на семнадцать лет моложе. Этот брак отрицательно отразился на научной деятельности Кекуле. Его жена, вечно ссорившаяся с прислугой, плохо вела дом и не могла уберечь мужа от домашних забот. Она не сумела также войти в круг коллег Кекуле, среди которых он привык вращаться. Дети от этого брака унаследовали некоторые качества матери; все с опозданием пошли в школу, а сын был настолько бездарен, что не смог окончить гимназии. Все дети от этого брака имели наследственное предрасположение к туберкулезу и умерли от этой болезни в среднем возрасте.

Кекуле находил отдых только в прогулках и коротких путешествиях со своим сыном Стефаном. Однажды тот заболел корью, отец ухаживал за ним, заразился и тяжело перенес опасную для его возраста болезнь.

Теперь, по-видимому, только иногда к Кекуле возвращалась прежняя жизнерадостность. В одну из таких минут его посетил Оствальд (зимой 1882/83 г.), который пишет в своих воспоминаниях: «Кекуле, удрученный печальной судьбой, почти полностью уклоняется от обыкновенных знакомств и отошел от научной работы, по крайней мере он публикует что-либо из своих данных в виде исключения. В тот день, вероятно, затерянный луч солнца освежил его; он присоединился к нам (наверное, во время осмотра Оствальдом Химического института.— Г. Б.), разболтался и прочитал мне восторженный, полный юмора доклад о многосторонних добродетелях его лекционного стола. Ему было тогда 54 года, у него была хорошая фигура с поразительно красивой головой, обрамленной окладистой бородой. Макс Клингер воспользовался его головой как моделью для своего Зевса на большой картине „Христос на Олимпе“» *.

* W. Ostwald. Lebenslinien. Eine Selbstbiographie. 1. Teil. Berlin, 1926, S. 197.

Работы по химии производных бензола и камфоры

В главе IX мы привели две гипотезы Кекуле, выдвинутые им в 1866 г., относительно одинаковости или неодинаковости водородных атомов в молекуле бензола. Кекуле иллюстрировал свою мысль двумя формулами бензола — «шестиугольной» и «треугольной». Проверка этих гипотез могла быть осуществлена, как писал Кекуле, путем изучения возможно большего числа изомеров производных бензола, полученных различными методами; при этом суждение об относительном положении отдельных групп, связанных с бензольным ядром, должно делаться по реакциям образования соответствующих соединений. В статье «Исследования ароматических соединений» Кекуле уже сообщает о первых результатах своих экспериментальных работ в этом направлении*. Далее мы проследим за логикой этих работ и полученными результатами, не останавливаясь подробно на их экспериментально-технической стороне, если она сама по себе почему-либо не заслуживает особого упоминания.

Очевидно, вначале Кекуле должен был обратить внимание на способы получения производных бензола. Так, он исследует применение уже упомянутого ранее метода (см. стр. 81) для получения иодпроизводных бензола. Затем он превращает иодбензол в нитроидбензол и изучает получение нитробромпроизводных бензола как при действии азотной кислоты на бромбензол, так и при действии брома на нитро- и динитробензол. В связи с этим перед ним, естественно, возникает вопрос о направляющем

* Его помощником в этой работе был Карл Глязер. Но он был «частным ассистентом» профессора и поэтому не мог претендовать на то, чтобы его фамилия стояла рядом с фамилией Кекуле в качестве его соавтора. Разумеется, в конце статьи Кекуле благодарит Глязера за «ценную помощь».

влиянии уже имеющихся групп в производном бензоле на новый заместитель, и Кекуле выдвинул гипотезу, которую мы уже рассмотрели в главе IX (см. стр. 125).

Кекуле применил метод получения ароматических кислот, представляющий собой видоизменение «элегантного метода Гарнич-Гарницкого»*, который заключался в действии на углеводороды хлорокисью углерода COCl_2 . При этом, однако, образующаяся CO_2H -группа, по выражению Кекуле, «сама выбирает свое место». Для того чтобы заставить ее вступить в определенное место в молекуле, Кекуле предложил действовать на соответствующее бромпроизводное бензола двуокисью углерода CO_2 и натрием, тогда CO_2H -группа должна занять место брома. Забавно, что, как потом выяснилось, получение органических кислот по «элегантному методу Гарнич-Гарницкого» другим химикам повторить не удалось**. Своим методом Кекуле из бромбензола, бромтолуола и бромксилола получил соответствующие кислоты. Конечно, в то время Кекуле еще не знал, что у него под руками был пара-бромтолуол и мета-бромксилол.

Явное преимущество теоретически осмысленного подхода к экспериментальным результатам по сравнению с эмпирическим сказалось в обсуждении изомерии бромтолуола $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCH}_3$ с бензилбромидом $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, изомерию которых Канницаро, например, отрицал. Кекуле получил бензилбромид из бензилового спирта $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ и показал, что его бромид резко отличается по своим свойствам от бромтолуола (точнее, бромтолуолов). Кекуле впервые пояснил, что в последнем бром связан с ядром, а в бензилбромиде находится в боковой цепи. Подобное же разъяснение сделал Кекуле и для соответствующих хлоридов.

Аналогичную работу проделал Кекуле по выяснению вопроса о том, одинаковую или разную «конституцию» имеют известные в то время иод-, бром- и хлоранилины. При этом он изучил реакцию действия брома на анилин. Результаты этой работы, а также некоторых других Кеку-

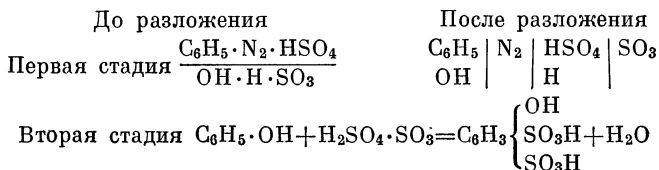
* Ф. М. Гарнич-Гарницкий. Образование органических соединений из элементов угольной кислоты. Докторская диссертация. Харьков, 1866. Гарнич-Гарницкий (1834—1892) был профессором Киевского университета.

** А. И. Киприанов, Ф. С. Бабичев, Л. К. Мушкало, В. Я. Починок и П. С. Пелькис. Очерки по истории химии в Киевском университете. Киев, 1954, стр. 43.

ле публиковал в виде заметок в «Zeitschrift für Chemie» в 1866—1867 гг. Так, одна из заметок того времени посвящена изучению восстанавливающего действия олова с соляной кислотой на нитрогруппы в бензольном ядре. Например, Кекуле нашел условия, при которых можно восстановить в динитробензоле только одну из нитрогрупп до аминогруппы.

Разумеется, Кекуле в его экспериментальных поисках сопровождали как удачи, так и неудачи. К последним относится такой случай. При изучении продуктов прямого нитрования толуола ему удалось выделить твердый нитротолуол (паропроизводное) с температурой кипения 237°, а в жидкой фракции он искал второй изомерный *твердый* нитротолуол. Между тем сама жидкость представляла собой изомерный (орто) нитротолуол. Так Кекуле прошел мимо открытия этого соединения.

Все эти работы велись по широкому фронту с целью найти подступы к большой проблеме — изомерии производных бензола. Однако одновременно еще в Генте Кекуле начал работу над более узким участком этого фронта, которому он посвятил немало внимания и позднее, в боннский период своей научной деятельности. Мы имеем в виду работу Кекуле и его сотрудников над ароматическими сульфокислотами, целью которой была проверка взглядов, высказанных им в связи с вопросом о строении диазосоединений, о чем уже говорилось в главе IX. А именно, Кекуле дал следующее объяснение образованию «дисульфобензиленовой кислоты», наблюдавшемуся Гриссом при действии концентрированной серной кислоты на диазосульфат. Приведем схему реакции, которая, по мнению Кекуле, идет в две стадии:



Чтобы проверить эту предположительную схему, Кекуле исследовал действие дымящейся серной кислоты на фенол и получил кислоту, совпадающую по свойствам с дисульфобензиленовой кислотой Грисса. Кекуле предложил назвать ее фенолдисульфокислотой и указал на то,

что кислоту, известную под названием фенилсерной, следует считать фенолмоносульфокислотой. В соответствии со своей теорией строения производных бензола Кекуле указывает на возможность существования шести изомерных фенолдисульфокислот.

Кислоту, получаемую при действии на фенол серной кислоты, называли фенилсерной, потому что химики проводили аналогию между реакцией ее получения и образованием алкилсерных кислот при действии серной кислоты на соответствующие алифатические спирты. Для того чтобы доказать свою точку зрения, Кекуле необходимо было исследовать продукты сульфирования фенола, когда оно приводит к фенолмоносульфокислоте. Кекуле нашел при этом, что образуется не одна, а две кислоты, названные им фенол-пара- и фенол-мета-сульфокислотой. Чтобы доказать существование в этих кислотах характерной для фенолов группы ОН, Кекуле приготовил соответствующие метил- и этилпроизводные, получаемые вступлением алкила на место водорода в этой группе. Для сравнения солей соответствующих кислот Кекуле сульфировал анизол $C_6H_5OCH_3$, но результаты оказались слишком нечеткими, чтобы можно было сделать определенный вывод о получении при этом двух метоксимоносульфокислот.

В то время в моде были реакции с плавленным едким кали, причем три химика независимо обнаружили, что в сульфокислотах при этом сульфогруппы замещаются на гидроксильные группы. В Париже на примере сульфокислот изучал эту реакцию Вюрц, а в Генте на примере фенолсульфокислот — Кекуле. Они решили представить свои работы Парижской Академии наук одновременно, и в «Докладах (Comptes rendus)» этой Академии статьи обоих авторов были напечатаны непосредственно одна за другой. Полученные из двух фенолмоносульфокислот диоксибензолы оказались тождественны: один с пирокатехином, который тогда относили к метаряду (вместо орторяда), другой с резорцином, который тогда относили к параряду (вместо метаряда). На основании этих результатов Кекуле и дал своим кислотам названия фенолмета- и фенолпарасульфокислоты. Таким образом, в первой из этих кислот заместители находятся в ортоположении, во второй — в паразоложении, хотя, казалось бы, согласно сказанному, получение Кекуле резорцина должно было бы

заставить нас теперь отнести это соединение к метаряду. Однако в то время не знали, что плавненное едкое кали обладает изомеризующим действием и что небольшое количество резорцина образуется при реакции Кекуле именно вследствие изомеризации из парасоединения.

После опубликования результатов Вюрца и Кекуле появилось сообщение Дюзара о том, что им еще в 1864 г., т. е. за три года до них, был представлен в Парижскую Академию наук запечатанный конверт с письменным сообщением (с целью закрепить за ним приоритет), где также было описано получение фенолов из сульфокислот.

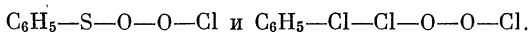
Кекуле по этому поводу заметил: «...три химика открыли, таким образом, одни и те же факты, причем не случайно, а основываясь на теоретических соображениях. Результат один и тот же; значит ли это, что и соображения те же самые? Легко видеть, что это не так». Действительно, Вюрц ошибочно считал, что сульфокислоты — это соответствующие эфиры ароматических радикалов; что же касается Дюзара, то достаточно привести его формулу бензолсульфокислоты: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot SO_3 \cdot HO$. «Следует согласиться во всяком случае, — продолжает Кекуле, — что здесь имеется три существенно различных взгляда и что, по крайней мере, два из них должны быть ложными. Который из этих трех взглядов правилен и вообще правилен ли один из них, можно пока оставить в стороне. Достаточно твердо установить, что три различные гипотезы, из которых, по крайней мере, две должны быть обязательно ложными, привели к открытию некоторого факта. Далее, обычно утверждают и не совсем без основания, что гипотеза истинна или по меньшей мере хороша и оправданна, если она приводит к нахождению новых фактов. Пример, который я только что привел — и трудно подобрать лучше, — показывает, что гипотеза вполне может отвечать этим условиям без того, чтобы быть истинной». Кекуле не развивает дальше своих мыслей, не говорит, какой же вывод можно сделать из сказанного. Думается, что только распространение конкурирующих гипотез на новые группы фактов — для их объяснения и предвидения, а также возможность включения этих гипотез в более широкую и в достаточной мере обоснованную теоретическую систему позволяет сделать определенный выбор между ними. Ясно, что гипотеза Дюзара противоречит обоим этим условиям; гипотеза Вюрца, удовлетворяя первому усло-

вию, не отвечала второму, потому что не была пригодна ни для объяснения, ни для предвидения других фактов, найденных Кекуле в соответствии с его гипотезой о строении сульфокислот, основанной в свою очередь на его теории строения ароматических соединений.

Кекуле, как мы уже видели, приходилось не раз разъяснять или даже опровергать теоретические представления других химиков, ставя для этого специальные опыты. Так, в 1867 г. он доказал свое теоретическое предположение о том, что «сульфобензилен», полученный его бывшим шэфом Стенхаусом, должен иметь формулу $(C_6H_5)_2 \cdot SO_2$.

После перехода Кекуле в Боннский университет основную работу по исследованию сульфокислот вели в лаборатории ученики и практиканты. Сам он внес только некоторые уточнения и добавления в свои прежние работы. Так он нашел (1869), что его фенолметасульфокислота способна переходить в паракислоту (этот вывод, впрочем, оспаривался) и что первоначальным продуктом реакции была метакислота. Далее (1873) Кекуле ставит под сомнение свой прежний результат о переходе «фенолпарасульфата» при сплавлении с едким кали в резорцин.

В лаборатории Кекуле было выполнено несколько работ по изучению действия пятихлористого фосфора на различные сульфокислоты. Удивительны формулы, которыми, например, Кекуле и Барбалья (1872) выразили конечные продукты действия этого реагента на бензолсульфокислоту:



Между тем в работах, вышедших из лаборатории Кекуле, подобные формулы были обычным явлением. Точка зрения Кекуле на постоянную атомность здесь полностью сохранялась и противоречила уже принятой химиками переменной валентности серы; но в то же время, как это ни странно, Кекуле находит возможным, нарушая собственный принцип, ввести в формулы двухвалентный хлор! Наконец, даже одним из сотрудников Гофмана эти взгляды Кекуле были подвергнуты критике, причем его точка зрения на валентность серы была охарактеризована как «типически-атомистическая». Работы Кекуле и его сотрудников над сульфокислотами велись в течение примерно 7—8 лет, результаты их излагались в виде кратких сообщений. По мнению Аншюца, Кекуле не дал их сводного

описания в одной или нескольких статьях в «Liebig's Annalen», как он намеревался это сделать, потому что силы его слабели (хотя, заметим, ему еще не было и 50 лет), а задача свести все данные вместе была нелегкой. К этому, нам думается, следует добавить (и, может быть, здесь и заключается основная причина), что к концу работы над сульфокислотами надо было бы основательно пересмотреть данные, полученные вначале, и, что для Кекуле представлялось, конечно, затруднительным, сохраняя свою точку зрения на валентность серы, дать удовлетворившие бы других химиков формулы исследованных соединений и продуктов реакций.

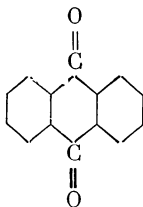
Выше мы рассмотрели два цикла исследований Кекуле, каждый из которых объединен: первый — идеей изучения изомерных производных бензола и разработки методов их синтеза, второй — идеей изучения строения и свойств ароматических сульфокислот.

К этим относительно большим циклам исследований надо прибавить еще один, состоящий, правда, всего из двух работ, но тем не менее представляющий определенный интерес. Идея этого цикла — получение теоретически возможных ароматических углеводородов — три- и тетрафенилметана. Предшествовал этой работе синтез дифенилметана, осуществленный Цинке, который был в то время одним из помощников Кекуле по преподаванию. Работа была проведена совместно с Антуаном Франшимоном.

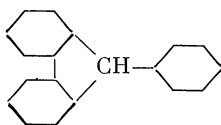
Для синтеза трифенилметана Кекуле и Франшимон воспользовались хлористым бензилиденом $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ и открытой за два года до этого дифенилртутью $(C_6H_5)_2Hg$. Они, как и предполагали, получили трифенилметан, изучили его свойства и некоторые производные, однако сделали это недостаточно обстоятельно, а между тем, после открытия в 1878 г. того, что три-парааминотрифенилкарбинол (который можно получить из трифенилметана) с кислотами дает краситель розанилин (парафуксин); на основе трифенилметана была создана химия трифенилметановых красителей*.


* Ю. С. Мусабеков. Возникновение и развитие представлений о строении органических соединений красителей. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., 1958, т. 18, стр. 357 и сл.; О. Ф. Гинзбург. Развитие представлений о строении трифенилметановых красителей. Там же. 1962, т. 39, стр. 176—194.

Для получения тетрафенилметана Кекуле и Франшимон применили бензофенонхлорид $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ и дифенилртуть, но ожидаемого результата не достигли и от продолжения работы отказались. Однако неожиданно они получили интересные результаты при приготовлении в качестве исходного продукта бензофенона $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. При перегонке бензойнокислого кальция они обнаружили некоторое количество антрахинона

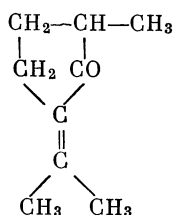


играющего по отношению к химии ализариновых красителей такую же роль, как трифенилметан по отношению к химии трифенилметановых красителей. К этому времени уже знали, что антрахинон является производным антрацена, и Кекуле строит предположение относительно механизма образования антрахинона в условиях своего опыта; но так как тогда еще антрацену приписывали формулу фенантрена, рассуждения Кекуле не могли соответствовать истине. Кроме антрахинона, как было выяснено позднее, в качестве побочного продукта Кекуле и Франшимон получили еще в небольших количествах фенилфлуорен



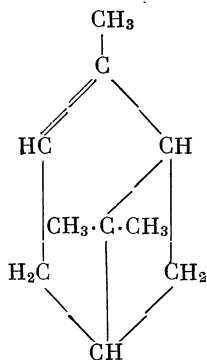
В главе IX мы уже упоминали о намерении Кекуле исследовать «конституцию» камфарной кислоты и камфоры. Это направление работы, которой занимался он сам, а главным образом сотрудники по химической лаборатории Боннского университета, фактически привело Кекуле к изучению опять-таки производных бензола, точнее парацпрола CH_3 -- $CH(CH_3)_2$ и его производных, к которым можно отнести и камфору, хотя, строго говоря, она уже принадлежит к классу алициклических соединений.

Исходной мыслью Кекуле было ошибочное предположение Фиттига (1859), что форо́н, получаемый в качестве одного из продуктов конденсации ацетона, тождествен форо́ну, получаемому при нагревании камфарнокислого кальция. Жерар и Лье-Бодар, получившие его в 1849 г., выбрали название *форо́н* для того, чтобы подчеркнуть и его генетическое отношение к камфоре, и указать на аналогию его с другими кетонами. Как было установлено много лет спустя после завершения работ Кекуле и его сотрудников, форо́н из камфарной кислоты имеет следующую формулу:

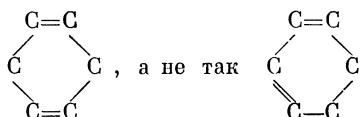


тогда как форо́ну, полученному конденсацией ацетона, Кекуле приписывал совсем другую формулу (см. стр. 128).

Уже в 1869 г. появляется первое сообщение из лаборатории Кекуле о работе в этом направлении. При действии пентасульфида фосфора на камфору был получен сначала вместо ожидавшегося какого-либо сернистого соединения цимол. Однако более позднее изучение самим Кекуле, а также его сотрудниками (1872—1873) продуктов этой реакции показало, что среди них имеется «тиоцимол» — сернистое соединение, производное тиофенола. При действии иода на «терпентинное масло», т. е. на α -пинен:

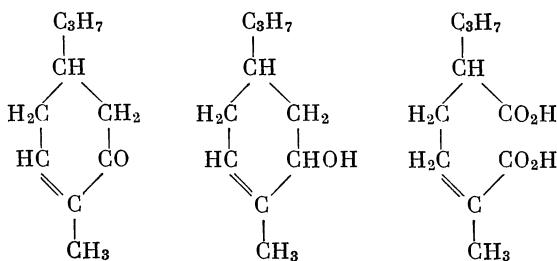


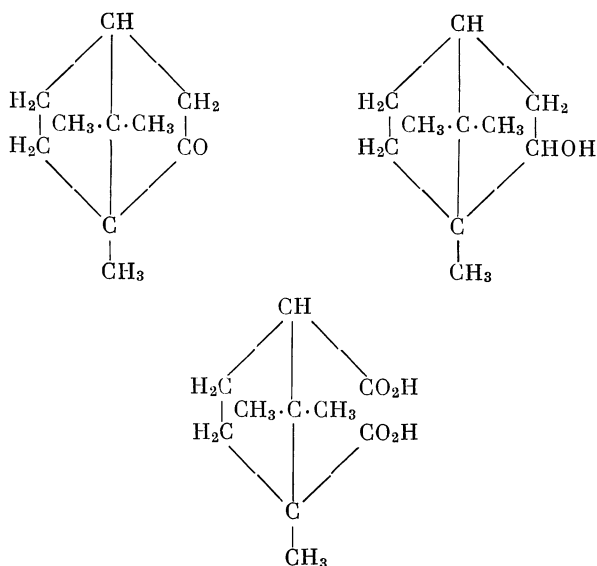
составляющий основную часть этого масла, Кекуле и Брюйлан опять получили в большом количестве цимол. Кекуле разделял общепринятую в то время точку зрения, что терпентинное масло представляет собой дигидроцимол. Кекуле утверждает, основываясь на ряде соображений, что в этом соединении двойные связи должны быть расположены так:



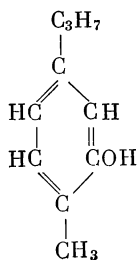
как было принято. Один из доводов Кекуле сводился к тому, что возможность легкого перевода терпентинного масла в цимол (путем присоединения к нему одной молекулы галогена X_2 и затем отнятия двух молекул кислоты HX) объясняется только первой формулой, тогда как, если бы была правильна вторая формула, вместо цимола должно было бы образоваться соединение с тройной связью в цикле или с двумя двойными связями, примыкающими к одному и тому же атому углерода. Почему Кекуле считал образование таких циклов невозможным, неясно, хотя, конечно, он был в этом вопросе безусловно прав.

В 1873 г. Кекуле опубликовал статью чисто теоретического характера «О некоторых телах камфарной группы. Конституция камфары». Доводы Кекуле в пользу той или иной предлагаемой формулы основаны исключительно на химических свойствах соответствующих соединений. Однако мы не будем рассматривать эти доводы, а приведем формулы, предложенные Кекуле (верхний ряд), и современные формулы (нижний ряд) для камфары, борнеола и камфарной кислоты соответственно:

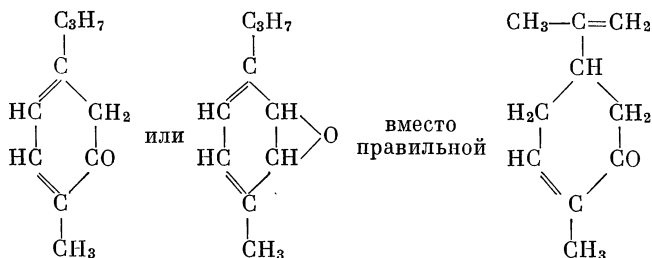




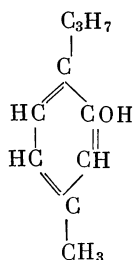
Как видно, все различие заключается в том, что у Кекуле нет мостика, образованного группой $C(CH_3)_2$, а вместо этого имеются группа C_3H_7 и двойная связь в кольце. Следует заметить, что, говоря о формуле камфоры, Кекуле выражает свою уверенность в правильном определении мест метильной и пропильной (или изопропильной) групп и недостаточность данных для окончательного суждения о месте, занимаемом в молекуле кислородом и двойной связью. Кекуле считал, что подтверждением его формулы камфоры было бы прямое превращение ее в оксацимол. При этом он высказывает предположение, что карвакрол имеет как раз строение такого оксацимола:



Эта формула карвакрола оказалась правильной, но в формуле изомерного карвола (карвона) Кекуле ошибся, приписывая ему одну из двух формул:



Флейшер и Кекуле получили искомое доказательство путем превращения камфоры при нагревании с иодом в оксцимол. Затем они перевели его действием пентасульфида фосфора в тиоцимол, оказавшийся идентичным полученному ранее при прямом действии того же реагента на камфору. Таким образом, они доказали, что группы CO в камфоре, COH в оксцимоле и CSH в тиоцимоле находятся в одном и том же месте. Кроме того, было показано, что карвакрол действительно тождествен оксцимолу из камфоры и изомерен другому оксцимолу, уже исследованному химиками и получившему название «тимол». Последний отличается от оксцимола, исследованного Кекуле, тем, что OH-группа находится в другом положении, а именно:



В конце 60-х годов Энгельгард и Лачинов* провели очень обстоятельное исследование тимола. Применяя фосфорный ангидрид, им удалось расщепить тимол на пропилен и третий (последний) представитель крезолов

* Н. С. Козлов. Научная и общественная деятельность А. Н. Энгельгардта. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., 1960, т. 30, стр. 121 и сл.

(два были известны ранее). Этот крезол они назвали γ -крезол; в нем СН_3 - и ОН -группы находятся, очевидно в метаположении. Этот метод Кекуле и Флейшер применили для исследования карвакрола — «камфарного оксидимола», но не довели исследование до отчетливых результатов. Лишь год спустя Кекуле, вернувшись к той же теме, доказал, что получаемый таким путем крезол является действительно ортокрезолом, и изучил ряд других продуктов, находящихся с ним в генетической связи.

Казалось бы, что в результате всех этих исследований формула камфоры и ее производных установлена вполне надежно. Оставалось некоторое сомнение относительно строения группы C_3H_7 . Но в 1874 г. Фиттика, один из практикантов Кекуле в Боннской химической лаборатории, синтезировал пара-*n*-пропилтолуол и привел доказательства (ошибочные, как это выяснилось только 17 лет спустя), что синтезированный им продукт и цимол, получаемый из камфоры, тождественны. И хотя формула Кекуле для камфоры с *n*-пропилем получила широкое и длительное признание, именно относительно строения пропильной группы оставались некоторые неясности вследствие генетической связи между цимолом и кумолом (изопропилбензолом).

Вопрос этот приобрел особую остроту, когда Густавсон в 1877 и 1878 гг. посредством введенного им мощного катализатора бромида алюминия показал, что цимол при бромировании распадается на пентабромтолуол и изопропилбромид, а бензол в присутствии бромида алюминия как с *n*-пропилбромидом, так и с изопропилбромидом дает кумол. По мнению Густавсона, цимол есть парамегилизопропилбензол*.

Эти результаты Густавсона побудили Кекуле (1879) исследовать влияние бромида алюминия на нормальный пропилбромид в отсутствие бензола. Оказалось, что бромид алюминия действует изомеризирующе и реакция идет в сторону образования более устойчивого изопропилбромида. Подобной изомеризацией Кекуле объяснил оба опыта Густавсона: получение кумола из бензола и *n*-пропилбро-

* В. И. Есафова. К истории открытия органических реакций в присутствии безводных галогенидов алюминия. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., 1962, т. 39, стр. 104—140. См. особенно стр. 112.

мида и расщепление цимола с образованием изопропилбромида. Таким образом, Кекуле удалось привести новые доводы в пользу своей ошибочной формулы камфоры, которую, казалось сначала, косвенно поставили под сомнение опыты Густавсона.

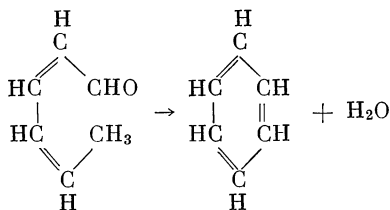
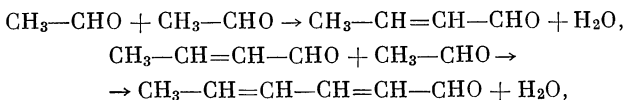
Тем не менее правильная формула камфоры также вышла из лаборатории Химического института, возглавлявшегося Кекуле. Через пять лет по опубликовании последней работы Кекуле, в которой он обсуждал строение камфоры, в его Химический институт перешел на работу Юлиус Бредт, после многолетней упорной работы добившийся, наконец, в 1893 г. ответа на загадку о строении камфоры.

Сам Кекуле, как и в случае с сульфокислотами, не дал завершения своих работ в статьях, содержащих все необходимые аналитические данные исследованных им веществ. Его сообщения, так же как и сообщения его сотрудников, носили предварительный характер. Видимо, работы над производными камфоры не давали Кекуле полной уверенности в достигнутых результатах.

Если мы сопоставим экспериментальные работы Кекуле, рассмотренные в этой главе, с его теоретическими представлениями, изложенными в главе IX, то, увидим, что последние гораздо важнее. Экспериментальные же исследования Кекуле, хотя сами по себе, безусловно, интересны, носят отпечаток разбросанности и незаконченности и, конечно, не представляют ничего из ряда вон выдающегося при сравнении их с исследованиями его современников (Байера, Гребе, Фиттига и др.), работавших в той же области.

*Работы по химии
органических соединений
с открытой цепью*

Начало работы Кекуле по химии органических соединений с открытой цепью теснейшим образом связано с его теорией строения бензола. А именно, имея в виду свою циклогексатриеновую формулу бензола, он думал последовательной конденсацией ацетальдегида и затем замыканием кольца получить бензол. План Кекуле можно изобразить следующим образом:



Таким образом, Кекуле хотел экспериментально решить вызывавший полемику вопрос о строении бензола. Однако предварительно необходимо было проверить некоторые уже описанные синтетические методы и удостовериться в правильности некоторых спорных литературных данных. Работы в этом направлении начались в 1869 г., первое предварительное сообщение появилось в следующем году, а первая подробная статья в „Annalen“ — в 1872 г.

Естественно, что, начиная такую работу, надо было установить, насколько приемлемо само представление о двойных связях. Дело в том, что в литературе того времени часто можно было встретить формулу «хлорацетена»

$\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}$, об открытии которого сообщил в 1859 г. Гарнич-Гарницкий*. Существование этого соединения было подтверждено не раз и другими химиками, но без исследования его состава, а только на основании изучения химических свойств. При этом, однако, были получены несколько противоречивые результаты.

Кекуле и Цинке провели очень обстоятельное исследование реакции получения хлорацетена. Побудительным мотивом для них, кроме выяснения причины разногласия в описании свойств этого соединения, было и прямое сомнение в его существовании. Это сомнение основывалось на том, что присутствие двух свободных единиц сродства у одного и того же атома углерода, или, иными словами, лакун, уже было отвергнуто в работах огромного большинства химиков**, хотя не так давно такое представление казалось естественным самому Кекуле и многим другим.

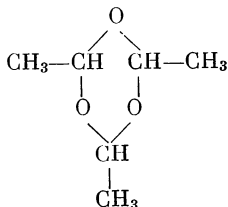
Кекуле и Цинке высказывают несколько предположений о хлорацетене, а именно: это соединение действительно существует и изомерно хлористому винилу $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, и что «все данные о хлорацетене основываются на ошибке, а некоторые из них даже на выдумке». По методу Гарнич-Гарницкого хлорацетен можно было якобы получить при действии хлорокиси углерода COCl_2 на ацетальдегид. Кекуле и Цинке убедительно показали, что при этом образуется не хлорацетен, а смесь ацетальдегида с паральдегидом (получающимся в присутствии COCl_2 , которая «действует как фермент») и с самой хлорокисью углерода. Подобно COCl_2 , ведет себя в тех же условиях соляная кислота и другие вещества.

Кекуле и Цинке исследовали далее жидкий паральдегид и кристаллический метальдегид, получающийся полимеризацией ацетальдегида при низких температурах. При этом они тщательно проанализировали многочисленные литературные данные об обоих полимерах ацетальдегида и пришли к следующим выводам. В паральдегиде три молекулы ацетальдегида соединены в кольцо посредством кислородных связей, «как это принято уже давно различными химиками». Действительно, строение и состав

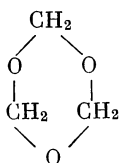
* См. прим. на стр. 191.

** Г. В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 134 и сл.

паральдегида выражается формулой:



Среди «различных химиков» следовало бы, вероятно, упомянуть Бутлерова, который за год до начала работы Кекуле и Цинке предложил следующую формулу для тримера формальдегида:



Что касается метальдегида, то Кекуле и Цинке предполагали также, что он представляет собой соединение посредством кислородных связей нескольких, «возможно, трех», молекул ацетальдегида. В настоящее время полагают, все еще без полной уверенности, что метальдегид — тетрамер ацетальдегида.

Почти одновременно с этими уточняющими работами, выполненными совместно с Цинке, Кекуле приступил к осуществлению своей главной задачи — конденсации ацетальдегида с конечной целью получить бензол.

Первую часть этой задачи Кекуле решил без особых затруднений. Ему удалось получить кротоновый альдегид $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CHO}$ из ацетальдегида при действии хлористого водорода, причем в качестве побочного продукта был выделен хлоральдегид, образовавшийся вследствие присоединения к молекуле кротонового альдегида молекулы HCl . Проверяя работы других химиков, Кекуле нашел, что конденсации ацетальдегида в кротоновый альдегид способствуют хлористый цинк, формиат и ацетат калия, а также двойные соли винной кислоты (сегнетова соль)*. Впрочем на этом пути Кекуле не был особенно

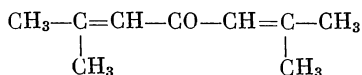
* Кекуле высказывает следующее предположение о механизме действия хлористого цинка и других веществ, способствующих альдегидной конденсации. В реакционной смеси имеются молеку-

оригинален. Например, его предшественником можно считать Байера, осуществившего не только синтез мезитилена из ацетона, но и конденсацию двух молекул этого соединения.

Действием пятихлористого фосфора Кекуле перевел кротоновый альдегид в кротониленхлорид $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl}_2$ и безуспешно пытался замкнуть четырехчленное кольцо, отнимая одну или две молекулы HCl при помощи алкоголята калия.

При дальнейшей конденсации кротонowego альдегида с ацетальдегидом Кекуле получил довольно нечистые продукты, которые по их эмпирическому составу можно было весьма предположительно считать результатом конденсации молекулы кротонowego альдегида с молекулой ацетальдегида или конденсации двух молекул кротонowego альдегида. Попытки перевести первое из этих соединений последующей конденсацией в бензол успеха не имели.

Кекуле, видимо, уже потерял веру в то, что он на правильном пути в синтезе бензола из ацетальдегида, потому что если в 1869 г. в предварительном сообщении об этой работе Кекуле указывает на форо́н как на промежуточное соединение при синтезе мезитилена, то в своей подробной статье в «Либиховских Анналах» в 1872 г. он уже этой ссылки не делает. К этому времени уже выяснилось, что мезитилен непосредственно из форо́на получить не удается, да и сама формула последнего стала вызывать сомнение. Действительно, спустя два года, в том же Химическом институте при Боннском университете Кляйзен показал, что форо́ну должна отвечать не та формула, которую принимал Кекуле (см. стр. 128), а другая:



лы, соединенные с водой, и несоединенные. Первые теряют свою воду, а вторые приобретают ее, в результате чего создается определенное состояние равновесия. Безводные молекулы хлористого цинка могут отщеплять воду от других веществ и, таким образом, способствовать конденсации альдегида. Так как молекулы хлористого цинка будут снова терять воду, то достаточно их относительно незначительного количества, чтобы произвести «ферментативное» действие на альдегид. Подобное действие, по мнению Кекуле, оказывают различные соли, находящиеся в растениях и способствующие реакциям конденсации и другим растительным синтезам.

В 1870 г. Кекуле напечатал краткое сообщение «О конденсации альдегидов», которое начинается так: «При каждой химической работе, и в наши дни гораздо больше, чем раньше, возникает опасность, что эти же самые опыты проводятся одновременно и самостоятельно другими химиками и в другом месте. При этом, конечно, речь идет не о распространяющемся, к сожалению, обычае, когда некоторые считают удобным уже начатые исследования других, ставшие известными по предварительным сообщениям, подхватывать и продолжать дальше». Как бы поясняя примером, Кекуле писал далее, что после сообщения (1869) о своих исследованиях конденсации ацетальдегида он поставил также несколько аналогичных опытов с валериановым альдегидом $C_4H_9 \cdot CHO$, и получил при этом некоторые результаты, но так как Рибан и Бородин, как видно из их заметок, начали работать в том же направлении, он, Кекуле, эту тему оставляет.

Что касается Бородина, то, во-первых, он изучил действие натрия на валериановый альдегид раньше и уже в 1865 г. опубликовал об этом сообщение, из которого видно, что Бородин имел дело и с продуктами уплотнения валеральдегида. Во-вторых, когда в 1869 г. появилось первое сообщение Кекуле об исследовании конденсации альдегида, Бородин писал жене: «У меня теперь весьма счастливый период лабораторной деятельности; идет все на лад... Только чуть-чуть не случилось неприятного столкновения на химическом поле с Кекуле, который в одной из своих работ затронул ту область, в которой я работаю; правда, что он выходил из совершенно других начал и бил не на то, на что я, но все-таки при дальнейшем ходе своих исследований он легко мог напасть на те же идеи и преследовать те же цели, что и я. В предупреждение возможности столкновения я вчера сообщил свою работу в заседании Химического общества, хотя работа была еще далеко не округлена. Все химикусы нашли ее, впрочем, крайне интересной и по фактической стороне, и по теоретическому разрешению идей». Отсюда следует, что Бородин вовсе не начинал свою работу над уплотнением альдегидов (которой он потом уделил много внимания), «подхватив» идеи Кекуле. Сообщение, упоминаемое в этом письме Бородина, было сделано им 2 октября 1869 г. на заседании Русского химического общества, отчеты о заседаниях которого печатались также и на немецком

языке, в «Докладах Немецкого химического общества». Как видно из приведенного отрывка, тон Бородина вполне миролюбивый. Однако когда он прочитал цитированную выше заметку Кекуле с явным обвинением его, Бородина, в недобросовестности, то, также в частном письме, заговорил в тон боннскому оппоненту: «Кекуле в Бонне упрекает меня в том, что я работу с валериановым альдегидом (которую делаю теперь) заимствовал у него (т. е. не самую работу с фактической стороны, а идею работы). Это он напечатал в «Verichte» Берлинского химического общества. Такая выходка вынудила меня сделать тут же заявление (5 марта 1870 г.— Г. Б.) об открытых мною фактах и показать, что я этими вопросами занимаюсь уже с 1865 г., а Кекуле наткнулся на них только в августе прошлого года. Вот она честность-то...» Но Бородин самому Кекуле решил не отвечать, «а то он подумает, что я в самом деле испугался его заявления», но когда работа будет окончена, сделать вскользь упоминание о Кекуле*. Работы Бородина были весьма успешны, в частности, в 1872 г. он открыл одновременно с Вюрцем альдоль — димер ацетальдегида: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CHO}$.

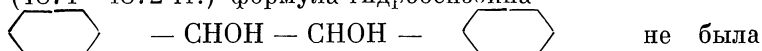
Вернемся к заметке Кекуле «О конденсации альдегидов». В ней он сообщает о повторении опытов Патерно и Амато по получению кротонового альдегида из этилиденхлорида и ацетальдегида, причем Кекуле отметил роль следов соляной кислоты, без которой реакция не идет. Затем Кекуле указывает на несостоятельность сообщения о синтезе кротонового альдегида и кротоновой кислоты, исходя из хлорацетена — вещества, «которое, как я показал в сотрудничестве с Цинке, обладает вместе с другими замечательными свойствами еще также и тем, что не существует».

Следующим шагом Кекуле была попытка окислить кротоновый альдегид в кротоновую кислоту. В соответствии с реакцией ее получения она должна иметь формулу $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, что Кекуле и доказал сплавлением этой кислоты с избытком едкого кали, причем было установлено, что одна молекула этой кротоновой кислоты

* Ю. И. Соловьев. Работы А. П. Бородина по конденсации альдегидов. Успехи химии, 1949, т. 18, стр. 756—759; Н. А. Фигуровский и Ю. И. Соловьев. Александр Порфирьевич Бородин. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 86—87, 94 и сл.

дает две молекулы уксусной кислоты. Но Кекуле доказал, что и «другая кротоновая кислота», которой приписывали формулу $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, потому что ее получали из аллилцианида $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CN}$, должна иметь ту же формулу, что и первая кислота, так как дает также только уксусную кислоту при сплавлении с едким кали. При этом Кекуле исходил из закона расщепления органических соединений по двойной связи при сплавлении с едким кали, о котором писали в 1869 г. Марассе и в 1870 г. Патерно*. Впоследствии выяснилось, что сплавление с едким кали сопровождается миграцией кратных связей и поэтому не может считаться надежным способом определения их местоположения в молекуле, да и у самого Кекуле относительно этого закона сохранялись кое-какие сомнения. Но фактически Кекуле был прав, так как при омылении аллилцианида происходит изомеризация и вместо винилуксусной кислоты образуется кротоновая. Сам Кекуле (вместе с Ринне) показал в 1873 г., что при переходе от аллилового спирта $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ к аллилйодиду положение двойной связи сохраняется, а ее смещение происходит на стадии $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{J} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CN}$.

Следующая работа Кекуле по конденсации ацетальдегида была также связана с ароматическими соединениями, хотя и не ставила столь важной в принципиальном отношении задачи, как первый цикл работ. В то время (1871—1872 гг.) формула гидробензоина

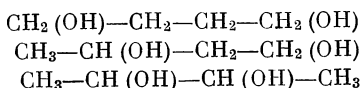


не была еще твердо установлена, хотя и считалась химиками наиболее вероятной, в том числе и самим Кекуле. Так как гидробензоин получается конденсацией двух молекул бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$ с одновременным присоединением водорода, то Кекуле решил провести, как он думал, подобную же конденсацию ацетальдегида, выяснить строение получающегося бутиленгликоля и по аналогии сделать заключение о строении гидробензоина.

Для синтеза бутиленгликоля Кекуле повторил один из старых опытов Вюрца, когда тот восстанавливал ацетальдегид при помощи амальгамы натрия и получил не исследо-

* Г. В. Быков. История классической теории химического строения, стр. 169.

ванный им детальнее побочный продукт. Кекуле нашел, что этот продукт состоит из кротонового альдегида и бутиленгликоля. Основываясь на способе образования бутиленгликоля, можно заключить, что ему отвечает одна из трех следующих формул:



Первый бутиленгликоль при окислении должен дать янтарную кислоту, второй — смесь уксусной и щавелевой, третий — только уксусную. Рассуждая таким образом, Кекуле на основании своих опытов смог сделать заключение, что его бутиленгликолию отвечает вторая формула, тем более, что только она объясняла образование при окислении еще и кротонового альдегида.

Теперь, по аналогии, Кекуле заключил, что гидробензоину должна отвечать формула $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$. Это вывод был ошибочен, — как ныне известно, аналогия Кекуле была несостоятельной, так как нет аналогии в механизме образования бутиленгликоля и гидробензоина.

Работу о конденсации ацетальдегида в бутиленгликоль Кекуле докладывал в Нижнерейнском обществе естествоиспытателей 8 января 1872 г., а обе статьи (в «Berichte» и «Annalen») датированы февралем того же года. Мы хотели бы обратить на это внимание, потому что в обеих статьях имеется одно существенное добавление по сравнению с докладом.

Кекуле представляет окисление бутиленгликоля следующим образом. Сначала отщепляются элементы молекулы воды от двух средних атомов углерода и образуется кротоновый спирт, причем спиртовая группа может окисляться дальше до альдегидной и карбоксильной групп. Затем подвергаются окислению «атомы углерода, более бедные водородом и более плотно соединенные друг с другом». При этом «более плотная связь» полностью разрывается. Окисление кротонового альдегида и кротоновой кислоты азотной и хромовой кислотами, так же как и сплавление с едким кали*, позволяет заключить, что по месту расщепле-

* Хотя это вещество и не является в точном смысле окислителем, и механизм его действия на двойную связь иной, как отмечает и сам Кекуле.

ния молекулы можно судить о том, где в ней находится двойная (или вообще кратная, «более плотная») связь. Это положение получило в литературе наименование «правило Кекуле» *.

В то время, когда Кекуле занимался получением и исследованием бутиленгликоля, его лабораторию, как мы уже говорили в главе XII, посещал профессор Варшавского университета Попов. Ему принадлежат многочисленные работы по установлению закономерностей в окислении органических соединений хромовой смесью. Эту тематику Попов разрабатывал в лаборатории Бутлерова в Казанском университете, начиная с 1865 г., а в 1869 г. защитил магистерскую диссертацию «Об окислении кетонов одноатомных». Исследования Попова, как самого Бутлерова и других его учеников, были объединены общей идеей — разработкой теории химического строения **.

В лаборатории Кекуле Попов работал примерно с середины лета 1871 г. до апреля 1872 г. В течение этого времени Попов часто писал Бутлерову и в пространных письмах не раз касался исследований Кекуле и взаимосвязи их со своими. Мы приведем выдержки из писем Попова в хронологической последовательности (все даты по новому стилю) ***.

27 августа 1871 г. «Иногда [Кекуле] советуется со мной по поводу жирных соединений; пристрастие к ароматическим веществам проглядывает у него очень часто и весьма заметно».

7 ноября. «Я не утерпел (извините, что не подождо печатной статьи Вашей), сообщил ему о Вашем законе окисления третичных алкоголей ****. Кекуле несколько

* См., например, И. В. Егоров. О методах окисления в применении к определению строения непредельных соединений. Киев, 1911, стр. 29.

** Г. В. Быков. Очерк жизни и деятельности Александра Никифоровича Попова. Тр. Ин-та ист. ест. и техн., 1956, т. 12, стр. 200—245.

*** «Письма русских химиков к А. М. Бутлерову». Научное наследство, т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1961.

**** Согласно этому закону, при окислении третичных спиртов простейший или один из простейших радикалов, связанный с третичным (и окисленным) углеродом, остается в соединении с последним и дает соответствующую кислоту, а два остальных радикала, если они первичны, дают кислоты с тем же числом атомов углерода, как и в самих радикалах (А. М. Бутлеров. Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 262).

понял его. Мне пришлось объяснить ему в частных примерах, и тогда только он расчухал, в чем дело. Искренне или нет, но он отозвался с очень хорошей стороны об этом законе...

На днях он сообщил мне, что получил новый бутиленгликоль $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ восстановлением уксусного альдегида. При этом он спросил меня: а что скажете об окислении его? Вопрос весьма нетрудный. Я ответил, что, без сомнения, уксусная кислота должна произойти, так как промежуточный продукт $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$ не устоит в целости, а распадется. Кекуле же сделал поправку, что в продуктах окисления найдены им еще щавелевая и угольная кислоты. И это очевидно, возразил я, и не требует глубокого размышления*.

Реакциями окисления с чисто теоретической стороны ни сам Кекуле, ни его практиканты не занимались до моего появления в здешней лаборатории; как я убежден теперь по многим данным, никто не думал о них. Теперь же, когда я вследствие излишней откровенности в разговорах с Кекуле или другими объяснил ход постепенного окисления многих веществ, большинство стало окислять и окислять (в особенности Цинке, поощряемый самим Кекуле). Многие предположения, которые хотелось самому подтвердить опытом, выскользнули теперь из моих рук и по моей вине! С досады даже заболел и три дня не ходил в лабораторию. Теперь стал молчаливее и закаялся пробалтываться, но, кажется, поздно, и этим дело не поправлю.

Другой промах, сделанный невольно в разговоре с Кекуле, заключается в предположении насчет образования (?) и превращений третичных алкоголей с *фенилом*, метилом и т. д. Началось с того, что Кекуле начал навязыв-

вать мне получить из хлористого бензилидена $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$

при действии ZnMe_2 (здесь Me означает $\text{CH}_3 - \text{Г. Б.}$) псевдопропил-бензол** и окислить его. Я сначала отговаривался дороговизной масла горьких миндалей***, наименее времени, которое я желал бы употребить теперь

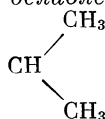
* В этом пункте Попов, конечно, неправ, потому что из строения приведенного им дикетона вовсе не следует, что при его окислении должна образоваться щавелевая кислота.

** Т. е. кумол (ср. стр. 202).

*** Масло горьких миндалей — бензальдегид.

только на приготовление некоторых кетонов и их окисление. Потом прибавил, что для одного только окисления я не намерен получать этот углеводород... а что желал бы впоследствии при других условиях, например в своей лаборатории, попробовать на нем те превращения, которые Вы проделали с $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$ *, что этот последний по строению является совершенным аналогом $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ и что, по некоторым соображениям, можно надеяться получить аналогичные, если не вполне, то отчасти превращения.

Произошел маленький спор. Кекуле утверждал, что ни в коем случае немислимы эти превращения, так как в этом углеводороде «другой уголь» (в C_6H_5). Я настаивал на своем и в заключение сказал, что эти превращения легче, может быть осуществить в таком случае, когда влияние C_6H_5 будет *ослаблено* введением (CH_2) в промежуток меж-

ду C_6H_5 и CN  ... Кекуле ставит границу между аро-

матическими и жирными веществами. Я же стараюсь, напротив, сблизить их и вижу некоторые отличия только в $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Ph})...$

Что же касается окисления $(\text{Ph}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_n)$, то... я думаю, что закон, указывающий на окисление наименее гидрированного углерода, подтвердился бы вполне и в этом ряду соединений, и даже есть в настоящее уже время факты, говорящие прямо в пользу его. Кекуле сначала отзывался с иронией об этом законе, а когда я указал на частные примеры, то смирился и втихомолку шепнул Цинке, чтобы тот окислил дибензил $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ и толуилен $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$. Но последний углеводород был уже давно окислен Лимприхтом и Швонером. Цинке ужасно досадовал, когда я ему подсказал, что ведь эта работа уже сделана. Поэтому Кекуле, чтобы замаскировать, велел ему окислить бензоин для разрешения строения бензоиновой кислоты. Самому Цинке я объяснил, что дифенилформен $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ (открытый им случайно в смолистых продуктах при примене-

* Существование изобутана было теоретически предсказано Бутлеровым в 1864 г. (Соч., т. 1, стр. 159), получен им в 1866 г. (Соч., т. 2, стр. 404), а его свойства описаны в 1867 г. (Соч., т. 1, стр. 187 и сл.).

нии реакции Вислиценуса к ароматическим кислотам) можно было бы получить разнообразными способами и также констатировать его строение...

Кекуле и Цинке держали между собой совет, выдать ли им закон окисления наименее гидрогенизированного углерода за свой собственный или же как-нибудь его замаскировать? Спрашивали у меня (стороной), нет ли в Русском химическом журнале каких-нибудь выводов относительно окисления. Я ответил, что Вы, Марковников и я частью высказали в некоторых статьях нечто об этом. Для большей достоверности Цинке, по приказу Кекуле, хочет писать Рихтеру об этом *. Ни Кекуле, ни Цинке не верят, по-видимому, тому, что я переводил им из своей диссертации магистерской и статьи «Углеводороды»... Вообще я вижу что-то неладное, нечестное делается со стороны Кекуле. И если я впоследствии получу доказательства присвоения им высказанного мною, то, пожалуй, со скандалом оставлю кекулевскую лабораторию...

На меня, кажется, Цинке сильно сердится за то, что я без всякого умысла перебил у него работу с валериановыми кислотами, происходящими из действующего амильного алкоголя брожения. Дело в том, что я... начал другую работу с целью подтвердить строение как амильного алкоголя, так и валериановой кислоты, для чего приготавливаю кетоны из валериановой кислоты различного происхождения. Закон окисления прямо укажет на строение то или другое...

Как видите, это только продолжение моих работ с кетонами. Но при этом я применяю закон окисления кетонов для решения вопроса о строении C_nH_{2n+1} в кислотах и вместе с тем даю данные для заключения о строении соответствующих алкоголей... Эти предположения, высказанные мною при Цинке, очень его соблазнили, и он предложил было мне совместно работать, так как у него есть запас действующей кислоты. Но я уклонился от такого сообщения, сказав, что закон разработан мной и я желал бы сам делать из него применения...

* В. Рихтер — петербургский химик, впоследствии переехал в Германию, автор известных руководств по неорганической и органической химии, писал корреспонденции о заседаниях Русского химического общества для «Berichte» Немецкого химического общества.

Едва ли все это я кончу здесь, если даже ошибаюсь в отношениях ко мне Кекуле. На днях я с ним постараюсь «объясниться».

21 ноября. «Я только что прибежал домой из лаборатории и, не теряя ни минуты, не думая долго, пишу Вам это письмо... Не буду *теперь* сообщать Вам подробностей своего объяснения с Кекуле, а скажу только, что это объяснение чуть-чуть не повело к большому скандалу (если до драки не дошло бы, то во всяком случае я поругался бы с Кекуле)».

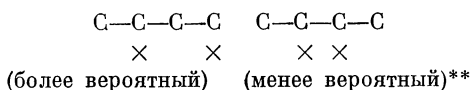
Здесь требуется некоторое пояснение. На основании главным образом отзыва Рихтера, который был ранее конкурентом Попова на кафедре химии Варшавского университета, у Кекуле могло создаться впечатление, что Попов действительно заимствовал свои взгляды у Марковникова или Бутлерова. Поэтому в том же письме Попов просит Бутлерова написать ему, были ли его идеи относительно окисления органических веществ оригинальными или нет, причем ответ на немецком или французском языке прислать Попову в Химический институт. «Если Вы напишете мне, то я распечатал бы Ваше письмо при Кекуле и дал бы ему прочесть. Тогда бы все неприятные недоразумения покончились бы». По-видимому, Бутлеров ответил успокоительным письмом, потому что отношения у Попова с Кекуле выправились.

30 декабря. «Что касается окисления Ваших третичных алкоголей, то ради шутки скажу, что Вы и Ваши ученики окисляли углеводороды C_nH_{2n} , происходящие из этих алкоголей вследствие действия хромовой кислоты (которая в этом отношении действовала, как серная). Если принять (и это, без шутки, следует) за правило, что углеводороды C_nH_{2n} вообще окисляются в местах двойной связи (это правило вытекает из опытов Вюрца, Чапмана и Торпе) *, то углеводороды из Ваших третичных алкоголей дадут (в чем я вполне уверен) те же продукты окисления,

* Как раз для Бутлерова эта идея не была совершенно нова. Так, еще в 1870 г. по поводу хода окисления изобутилена он писал: «Механизм окисления, вероятно, таков, что сначала отпадает и окисляется отдельно пай (атом.— Г. В.) угля, находящийся в состоянии двойной связи с группой $C(CH_3)_2$, а эта последняя в свою очередь распадается при окислении, подобно ацетону» (Соч., т. 1, стр. 254).

как и третичные алкоголии, из которых они могут произойти...*

Это положение смешно, но все-таки я убежден, что иного окисления для углеводов C_nH_{2n} при обыкновенных условиях (как, например, Вы производите) трудно допустить... Кекуле призадумался насчет этого правила, когда ему сообщил его, но в результате совершенно согласился со мной и начал выпытывать от меня мнения относительно строения бутиленгликоля, полученного им из уксусного альдегида. Окисление этого гликоля азотной кислотой дало уксусную и щавелевую кислоты; с хромовой же кислотой является только уксусная. Поэтому возможны два случая помещения (НО) между 4С:



Оба случая одинаково хорошо объясняются образованием из альдегида через уплотнение и восстановление. На днях об этом появится статья в „Berichte“.

В письме Попова из Бонна от 19 января 1872 г. никакого упоминания о Кекуле или о его работах нет. Уже после отъезда из Бонна Попов писал Бутлерову: «Я расстался с Кекуле друзьями».

К этим выдержкам из писем Попова следует добавить, что в лаборатории Кекуле Попов выполнил одну работу совместно с Цинке***. Они исследовали окисление гомологов бензола с целью выяснить строение боковых цепей C_nH_{2n+1} . Как говорится в их статье, «эти опыты, конечно, представляют дополнение к прежде сообщенным исследованиям одного из нас (Попова)». До работы Попова и Цинке окисление гомологов бензола предпринималось для обнаружения числа и относительного положения боковых цепей. При этом часто предполагали, что

* Аналогичная мысль встречается у Марковникова в статье, датированной мартом 1871 г. (В. В. Марковников. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 268).

** В цитируемом нами источнике здесь («Письма русских химиков к А. М. Бутлерову», стр. 340) неисправленная опечатка в формуле.

*** А. Н. Попов и Т. Цинке. Еще способ для определения строения алкоголей и кислот. Журн. Русск. хим. об-ва, 1872, т. 4, стр. 218—222; «Berichte», 1872, 5. Jahrg., S. 384—387.

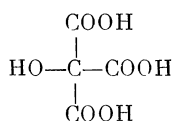
окисление начинается с углеродных атомов, наиболее удаленных от бензольного ядра. Так, Попов и Цинке ссылаются на неопубликованные опыты Кекуле, который безуспешно пытался окислить этилбензол до фенилацетальдегида. Попов и Цинке показали, что при окислении боковая цепь расщепляется между двумя ближайшими к бензольному ядру атомами углерода и что по продуктам окисления можно судить о строении боковых цепей, а следовательно, и о строении тех спиртов и кислот, которые были применены при синтезе исследуемых гомологов бензола.

Из приведенных здесь фрагментов живой истории химии можно сделать вывод не только о не особенно приглядных нравах, характерных для некоторых химических центров того времени, но и относительно развития работы Кекуле о конденсации ацетальдегида в бутиленгликоль. Выясняется, что *сначала* Кекуле склонялся к формуле бутиленгликоля $\text{CH}_3\text{—CHON—CHON—CH}_3$, вероятно, потому, что она была *аналогична* формуле гидробензоина, первоначально принятой Кекуле. Только после окисления гликоля вопрос был решен в пользу формулы $\text{CH}_3\text{—CHON—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, в связи с чем, как мы уже видели, Кекуле неправильно изменил и формулу гидробензоина. Но сам цикл работ по окислению органических соединений в лаборатории Кекуле начался только после прихода в нее Попова, в течение уже нескольких лет разрабатывавшего эту область, и безусловно под его влиянием. Правило о разрыве неопредельных соединений, в том числе и углеводородов по месту кратной связи было в общей форме с полной определенностью высказано Кекуле, но возникло оно, несомненно, в результате общения Кекуле с Поповым. И, видимо, самому Кекуле было несколько шловко развивать соображения по этому вопросу на заседании Нижнерейнского общества естествоиспытателей в присутствии Попова, но Кекуле считал возможным без ссылки на русского химика изложить их в журнальных статьях. У самого Попова не было, конечно, никаких формальных оснований для претензии на приоритет в этом случае, тем более, что свой вывод об окислении неопредельных соединений по месту двойной связи он сообщил в 1873 г., на IV съезде русских естествоиспытателей*.

* Г. В. Быков. Очерк жизни и деятельности Александра Никифоровича Попова, стр. 232.

Убедившись в том, что избранный им путь для постепенного синтеза бензола не приведет к цели, Кекуле оставил рассмотренное нами направление. Мы также видели, что он очень часто прибегал к проверке и к повторению работ других химиков и нередко исправлял их данные. Так же возникли и две следующие его работы, вызванные сообщениями, находившимися в противоречии с основами теории строения бензола по Кекуле.

В 1879—1882 гг. несколько химиков, окисляя пирокатехин (ортодиоксибензол), гваякол (ортооксиметоксибензол) и 2,4-диоксибензойную кислоту, получили кислоту, которой было твердо придано строение:



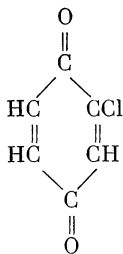
и название «карбокситартроновая кислота», потому что она легко распадалась на угольную и на тартроновую $\text{HOOC}-\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$ кислоты. Строение карбокситартроновой кислоты можно было согласовать с формулой Кекуле для бензола только довольно искусственно, приняв, что во время окисления происходит перегруппировка углеродных атомов, тогда как призматической формулой бензола образование этой кислоты объяснялось без труда.

Кекуле тщательно проверил реакции получения карбокситартроновой кислоты и показал (1883), что, по всей вероятности, этой кислоте следует приписать формулу $\text{HOOC}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{COOH}$, т. е. формулу тетраоксиянтарной, или диоксивинной, кислоты. Кроме того, Кекуле превратил непосредственно карбокситартроновую кислоту в винную и получил ее из нитровинной кислоты.

Этот результат Кекуле не считает доказательством своей формулы бензола, так как тетраоксиянтарная кислота может быть без перестройки углеродного скелета выведена и из призматической формулы, хотя и с большим трудом, чем из кекулевской, но все же установление того факта, что ранее «карбокситартроновой» кислоте приписывалось неправильное строение, снимало одно из возражений против формулы Кекуле для бензола. Аналогичную трудность представляла кислота, полученная Кариусом (1867)

при окислении бензола хлористой кислотой HClO_2 . Своей кислоте Кариус дал формулу $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_5$ и назвал ее трихлорфеномалевой, а получающейся из нее кислоте — формулу $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ и назвал ее фенаконовой. В «Учебнике» Кекуле отождествил последнюю кислоту с гексаоксипбензолом $\text{C}_6(\text{OH})_6$. Сам Кариус был с этим не согласен, хотя придавал своим кислотам различные формулы, а в конце концов признал фенаконовую кислоту тождественной с фумаровой. В 1875 г. Кариус умер (в результате болезни, вызванной длительной работой с хлористой кислотой), и осталось загадкой как строение трихлорфеномалевой кислоты, так и ее образование при окислении бензола.

Исследование этой кислоты (1884) Кекуле предпринял со своим лекционным ассистентом Отто Штреккером. Как они пишут, вся история с трихлорфеномалевой кислотой представляет собой комедию ошибок. Подтвердив препаративную часть работы Кариуса, они показали, что он ошибся при элементарном анализе, так как пользовался ненадежным методом определения хлора. В действительности состав трихлорфеномалевой кислоты: $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$, а ее структурная формула с большой долей вероятности: $\text{CCl}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, что хорошо объясняет ее свойства и, в частности, превращение в фумаровую (бывшую фенаконовую) кислоту. Однако никакого прямого перехода бензола в кислоту Кариуса не могло быть, и поэтому Кекуле и Штреккер предположили, что распаду шестичленного кольца предшествует образование монохлорхинона:



и что при его распаде элиминируется углерод, находящийся между группами CCl и CO . Для объяснения механизма образования кислоты Кариуса пригодна была только одна формула Кекуле.

Эта работа Кекуле была последней, имеющей хотя бы косвенное отношение к теории строения бензола — стерж-

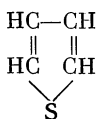
ню, вокруг которого были нанизаны его экспериментальные исследования, рассмотренные в этой и предыдущей главах. Все остальное, чем занимался Кекуле позднее, было по своей тематике в высшей степени случайным. Работы такого характера стали у него появляться с 1879 г.

Кекуле заинтересовался вопросом, нельзя ли осуществить синтез кислот по схеме, напоминающей синтезы с малоновым эфиром $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, с той лишь разницей, что одна из групп COOC_2H_5 заменена в ней на группу OSOCNH_3 . Таким образом, Кекуле хотел получить лимонную кислоту, но успеха не достиг и ограничился одним предварительным сообщением о своем замысле.

В те годы Аншюц был ассистентом Кекуле и занимался эфирами малеиновой и фумаровой кислот. Как раз в тот момент вышла статья Танатара о биоксифумаровой кислоте. Внимательно рассмотрев кристаллы этой кислоты, изготовленной Аншюцем по методике Танатара, Кекуле подошел на следующий день к своему ассистенту и сказал:

— Герр доктор, мне приснилось, что такое биоксифумаровая кислота Танатара: это — виноградная кислота. Действительно, Кекуле и Аншюц установили этот факт. Кроме того, Кекуле и Аншюц показали (1881), что и триоксималеиновая кислота Танатара есть не что иное, как неактивная винная (мезовинная) кислота. Кекуле, принимая уже гипотезу Вант-Гоффа об асимметрическом атоме углерода как причину оптической изомерии (например, изомерии винных кислот), был скептически настроен к его объяснению изомерии малеиновой и фумаровой кислот. Правда, к этому времени свою теорию лакун в названных кислотах (см. стр. 79) Кекуле оставил, но его новое объяснение их изомерии было также несостоятельным. По мнению Кекуле, фумаровая кислота представляет собой полимер малеиновой, или же отношение между этими кислотами может быть таким, как между виноградной кислотой (рацемической смесью двух оптически деятельных винных кислот) и неактивной мезовинной кислотой. Поэтому Кекуле считал, что должны существовать еще две активные модификации малеиновой кислоты, которые можно получить расщеплением фумаровой кислоты. Аншюц пытался, но, конечно, безуспешно, добиться такого результата, успех обескураживающе подействовал на Кекуле, оставившего и эту область работы.

После открытия в 1883 г. Виктором Мейером тиофена



более года никому не удавался его синтез. Кекуле нашел два метода замыкания открытой цепи в тиофеновое кольцо: пропускание через раскаленную трубку диэтилсульфида $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ и действие на ангидрид янтарной кислоты трехсернистым фосфором. Первый метод Кекуле передал для дальнейшей разработки Виктору Мейеру, а улучшением второго метода занялись (с 1885 г.) другие химики.

Кекуле пришла в голову мысль (в связи с курсом лекций по экспериментальной органической химии) приготовить ортоамид — аналог ортоэфиров карбоновых кислот. Работу он проводил вместе с одним практикантом из Мексики. После многочисленных попыток было найдено, что ортоамид можно приготовить, взяв, с одной стороны, метилхлороформ CH_3CCl_3 (но не сам хлороформ HCCl_3), а с

другой — пиперидин $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$. Таким образом был

приготовлен впервые (1888) ортоамид; но затем мексиканец вместе с этой темой, конечно, с разрешения Кекуле, переехал в Цюрих для работы в лаборатории Ганча.

Последней — не только по химии соединений с открытой цепью, но и вообще по химии — была работа Кекуле над формальдегидом (1892). Ему впервые удалось получить это соединение в жидком виде. Кекуле задумал также исследовать различные модификации формальдегида, но этого намерения не осуществил.

Эпилог

Еще за год до того, как Кекуле должно было исполниться 60 лет, Аншюц начал переписку с Глязером, Цинке и Байером о предстоящем юбилее. Этот юбилей был проведен довольно скромно, так как вскоре Немецкое химическое общество предполагало устроить чествование Кекуле по случаю 25-летия теории бензола. Осенью 1886 г. в Бонн съехались только бывшие ассистенты Кекуле: Цинке, Валлах, Глязер. Юбиляру был преподнесен альбом с фотографиями восьмидесяти его учеников и друзей и выставлен бюст Кекуле — прекрасная работа Альберта Кюппера.

Рассмотренная в предыдущей главе работа об ортоамиде пиперидина относится к этому же году; после нее появилась только одна заметка о формальдегиде, о которой мы только что говорили.

В жизни и деятельности крупного ученого эпилог начинается тогда, когда число самостоятельных, ценных для науки работ становится меньше числа юбилеев.

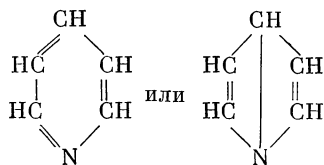
В последние годы жизни Кекуле по-прежнему тщательно готовился к лекциям, делая необходимые пометки на записочках. Он изменил только привычке работать по вечерам в комнате директора Химического института, так как перенес свою библиотеку оттуда на служебную квартиру. В те же годы ему часто приходилось выступать в качестве эксперта и третейского судьи в патентных спорах фабрикантов, изготовлявших красители из каменноугольной смолы. С какими случаями он сталкивался, видно из того, что одного известного директора фабрики он в глаза сравнил с громилой в маске.

В марте 1890 г. состоялся тщательно подготовленный «праздник бензола». Фабриканты красителей решили по такому поводу заказать известному венскому художнику Ангели портреты маслом Кекуле и Гофмана и затем

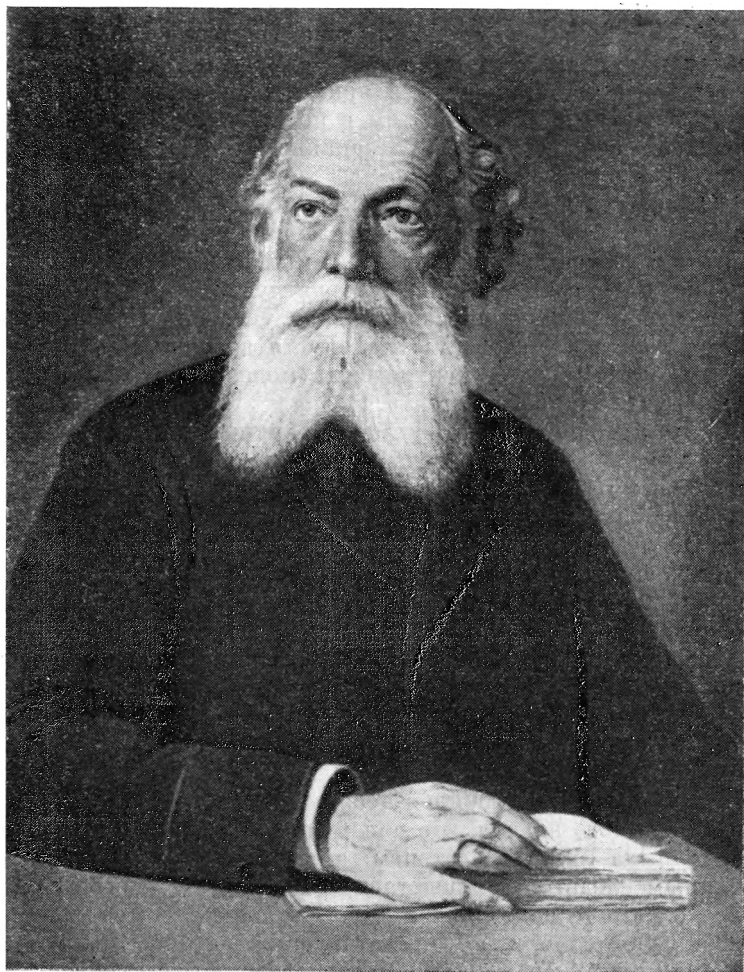
передать эти портреты Национальной галерее. Кекуле после уговоров поехал в Вену и там позировал три дня подряд (в сентябре 1889 г.). Несмотря на большое сходство, портрет, по общему мнению, не удался, так как Ангели не передал живого выражения лица Кекуле, а это произошло потому, что художнику не удалось вовлечь его в разговор — Кекуле к тому времени уже был глуховат и не мог слышать на таком расстоянии, на котором находился Ангели во время работы.

10 марта в лекционном зале Химического института Берлинского университета состоялось очередное заседание Немецкого химического общества. Гофман благодарил Кекуле за то, что своим присутствием он привлек на заседание небывалое число корифеев химической науки. После докладов Байера об упрощении и уточнении номенклатуры органических соединений и Бишофа (профессора в Риге, представлявшего на празднестве Русское химическое общество) о случаях отсутствия свободного вращения вокруг простой углерод-углеродной связи, с докладом о конституции пиридина выступил Кекуле. Это был, по общему мнению, блестящий доклад, но он не был застенографирован или подготовлен к печати самим Кекуле. Уже после его смерти по отдельным рукописным заметкам Аншюцу удалось восстановить содержание этого доклада. Начиная доклад так: «Никто не ожидает от открывателя первого цикла, что он выступит против циклов» и далее Кекуле поясняет, что он против того, чтобы считать гетероциклы, а в том числе и пиридин, истинными циклами, это — «замкнутые цепи», которые, по его мнению, легче размыкаются, чем истинные однородные циклы.

Цель работы Кекуле над пиридином — установить синтетическими методами, которая из двух формул:



отвечает этому соединению. Исследование было проведено чрезвычайно обстоятельно и представляло собой собственно цикл исследований, подобный циклу работ по конденсации



Портрет А. Кекуле работы Г. Ангели (1889 г.)

ацетальдегида. В конечном итоге Кекуле склоняется к первой из приведенных выше формул пиридина.

11 марта в Берлинской ратуше состоялось юбилейное заседание. Вступительное слово Гофмана было, как всегда, кратким, содержательным и ярким. Гофман показал присутствующим полученную им в подарок от Фарадея, открывшего бензол в 1828 г., запаянную трубку с первым образцом этого вещества.

Основную речь о трудах Кекуле произнес Байер. Он не поспешил на похвалы в адрес юбиляра, что вполне понятно и соответствует одной из самых прочных традиций в науке, но при этом Байер потерял чувство меры. Он заявил, что в тетраэдрической модели углерода Кекуле уже содержалось то, что семь лет спустя добавил Вант-Гофф, и это потому, что «кекулевская модель атома углерода умнее, чем ее изобретатель».

Это праздник в честь «смелого архитектора» структурной химии, — так закончил Байер свою речь. И за этими красивыми словами, как мы знаем теперь, скрывается много пренебрежения к исторической правде.

После поднесения многочисленных адресов и приветствий Гофман предоставил слово Кекуле. Тот начал речь с обращения к Гофману: «Вы устроили без достаточных оснований необычайный и необычайно величественный праздник и припечатали этому празднику мое имя. Так, против своего желания, я вынужден говорить о своей персоне и взвесить, заслуживают ли мои скромные заслуги такого почета и вообще заслуживают ли они какого-либо почета.

Вы празднуете юбилей теории бензола. Я должен сказать с самого начала, что для меня самого эта теория бензола была лишь следствием, а именно, довольно естественным следствием представлений, которые я себе составил о химическом значении элементарных атомов и о способе связи атомов, т.е. представлений, которые мы теперь привыкли называть теорией валентности или структурной теорией...

Но в чем здесь особенная заслуга? Мои господа коллеги! Все мы стоим на плечах наших предшественников; разве удивительно в таком случае, что мы видим дальше, чем они?» Кекуле говорил без всякого напряжения совершенно свободно. Он включил в свою речь интерлюдия о возникновении структурной химии и теории бензола.

Именно здесь впервые появились эти два маленьких рассказа (см. стр. 55 и 118), которые слишком поэтичны, чтобы им придавать значение в серьезной истории химии. В этом отношении гораздо интереснее, что Кекуле говорит далее о причине, почему носившиеся в воздухе идеи «структурной теории» и теории бензола именно в его голове нашли питательную почву для своего развития. Кекуле объясняет это так: он был учеником многих: Либиха, Дюма, Жерара, Уильямсона. В результате он остался вне какой-либо школы*. «Это обстоятельство и непреодолимое стремление к наглядности — направление, которое раннее изучение архитектуры дало моему уму, — вот причины того, что те, носившиеся 25 лет назад в воздухе зародыши химических идей именно в моей голове нашли для себя подходящую почву. Человек есть выражение условий, в которых он вырос, и особенной заслуги в том для него нет».

Троекратным ура в честь Кекуле закончилось это юбилейное заседание Немецкого химического общества.

Вскоре после праздника в Берлине Фольгард обращается к Кекуле с просьбой о присылке его доклада о пиридине в «Annalen», потому что именно этот доклад — вершина всего праздника. Кекуле отвечает в августе 1890 г., что экспериментальное исследование вопроса о пиридине оставлено, а для статьи нет времени и сил. Как писал Кекуле, первые недели семестра ушли на другое: «А именно: уважаемые и ученые господа в захолустном Берлине не позаботились о стенографах во время праздника в ратуше и заставили меня, несмотря на все сопротивление, перенести на бумагу мою тогда почти импровизированную речь, для которой ничего абсолютно не было написано. Собачья работа, которая не дает никакого другого удовлетворения, кроме того, что она снова убеждает меня в том, что я хорошее жвачное». Кроме того, он упоминает еще о кори у троих младших детей, о гриппе у него самого, об отъезде на воды в Швейцарию, но Кекуле все же надеется написать и о пиридине. Однако задача эта не была легкой, так как для «Annalen» надо было восстановить по собственным заметкам и отчетам ассистентов результаты опытов, а не только изложить по памяти

* В другой автобиографической речи (см. далее) он сказал, что в результате он стал эклектиком.

общее содержание доклада. Фольгард напоминает еще раз и затем, отчаявшись, пишет (в декабре 1892 г.): «Что же делается с работой о пиридине? Не хочешь ли ты ее опубликовать передать тем, кто когда-нибудь, надеюсь в отдаленное время, приведет в порядок твоё наследие?». Так и случилось — работу Кекуле о пиридине, как мы говорили, впервые опубликовал Аншюц.

1 июня 1892 г. в аудитории Химического института в Бонне было устроено чествование Кекуле по случаю 25-летия его пребывания в качестве профессора химии и директора института. По-видимому, это местное празднество было для Кекуле несколько неожиданным. В тот день он должен был читать о водороде. Вместо этого после приветствий и поздравлений Кекуле рассказал о себе — «история химии есть история химиков», — о своем пути в науке. Эта его речь представляет богатый источник сведений для всех биографов Кекуле.

В те годы на Кекуле посыпались медали и ордена, он даже приобрел дворянский титул. Его сын Стефан — лейтенант гессенского артиллерийского корпуса — занялся геральдически-генеалогическим исследованием своего рода. Он собрал доказательства, что Кекуле происходят из старобогемского дворянского рода фон-Страдониц. На основании этих документов Вильгельм II удовлетворил просьбу Кекуле (старшего) о признании за ним прав на дворянство, удовлетворил просьбу о приеме в прусское дворянство, утвердил герб и право на имя «Кекуле фон-Страдониц», при этом был выдан дорогостоящий диплом, и вообще дворянство стоило Кекуле много денег. В гербе Кекуле есть все, что положено: корона, шлем, красный щит, зеленые листочки, стрелы, напоминающие концы рыболовных крючков.. Нет только бензольного шестиугольника — простого и изящного щита великого химика, о который разбиваются «волны забвения».

Весной 1895 г. Кекуле заболел бронхитом, затем поправился. Через год Кекуле опять заболел, на этот раз тяжелым гриппом; в конце апреля наступило, казалось бы, улучшение — он мог уже прогуливаться в своем любимом саду при институте. Но в мае начались сердечные приступы *. Врачи категорически запретили сигары, к ко-

* Огромное огорчение Августу Кекуле приносил младший сын Фриц, который, несмотря на помощь отца и учителей, не способен был учиться в гимназии.



Могила А. Кекуле

торым он привык в течение многих лет. В это время, может быть, под влиянием прописанных лекарств, что-то произошло с пищеварительным трактом. Было обнаружено заболевание поджелудочной железы. Ректор поручил Аншоцу чтение лекций вместо Кекуле, хотя последний еще был уверен в своем скором выздоровлении. 12 июня больной стал громко перечислять основные формулы теории типов: H_2O , NH_3 ... Затем он пришел в себя и сказал навестившему его служителю лаборатории, который работал в Химическом институте с самой его постройки: «Фольмар, сегодня в полдень или завтра в полдень я отойду». На следующий день Кекуле снова бредил — теперь уже о Бельгии. В 5 часов вечера он уснул, а через 10 минут его сердце остановилось.

В июне 1903 г. перед Химическим институтом Боннского университета был открыт воздвигнутый по подписке памятник Кекуле, на котором он изображен таким, каким он был после приезда из Гента. В июне 1927 г. при Технологическом и электрохимическом институте Высшей

AUGUST KEKULÉ

VON

RICHARD ANSCHÜTZ

BAND I

LEBEN UND WIRKEN

MIT TITELBILD, 119 ABBILDUNGEN IM TEXT
UND AUF 20 TAFELN UND EINEM FAKSIMILE

Unzählige Keime des geistigen Lebens erfüllen den Weltraum,
aber nur in einzelnen, seltenen Geistern finden sie den Boden
zu ihrer Entwicklung; in ihnen wird die Idee, von der Niemand
weiß, von wo sie stammt, in der schaffenden Tat lebendig
Justus von Liebig.

1929

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10

Титульные листы двухтомника «Август»

AUGUST KEKULÉ

VON

RICHARD ANSCHÜTZ

BAND II

ABHANDLUNGEN, BERICHTE,
KRITIKEN, ARTIKEL, REDEN

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 3 TAFELN

1929

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10

Кекуле», составленного Р. Аншоцем



Рихард Аншюц

технической школы в Дармштадте был открыт мемориальный музей — «Комната Кекуле», где хранился и его архив*. В Бонне и Дармштадте именем Кекуле названы улицы.

Но деятелю науки лучшим памятником служат не бронзовые или мраморные статуи и бюсты, не надгробные обелиски и не музеи, а тщательно и любовно подготовленные собрания его сочинений — памятники, которые сами перейдут рубежи между государствами и эпохами. В этом смысле лучший памятник Кекуле был воздвигнут Рихардом Аншюцем изданием двухтомного труда «Август

* Автор признателен проф. Шёпфу (Cl. Schöpf), директору Института органической химии в Дармштадте, за письменное сообщение о том, что во время войны экспонаты музея и архив были сложены в ящики и так хранятся ныне в названном Институте и что с постройкой нового здания для Института предполагается восстановление «Комнаты Кекуле» в прежнем виде.

Кекуле». Первый том представляет собрание разнообразных биографических материалов, почерпнутых из документов и воспоминаний современников, публикаций избранной переписки, выдержек из работ (в том числе и неопубликованных) и обширного комментария к ним большей частью в виде аннотаций или цитат из работ других авторов. Второй том — это полное собрание научных статей, докладов, критических заметок, речей Кекуле на немецком и французском языках. Правда, как мы уже отмечали в предисловии, это издание не безупречно, потому что в первом томе Аншюц придерживался концепции, изложенной Байером (см. выше), и полностью умолчал о критике, которой Кекуле подвергался со стороны русских химиков и вообще обо всей полемике по вопросу о приоритете в создании теории химического строения. За это он заслуживает самого решительного порицания*. И тем не менее все химики, с уважением относящиеся к заслугам Кекуле в науке, должны быть благодарны Аншюцу за его огромный труд по разработке научного наследия и публикации сочинений и архива Августа Кекуле.

* Г. В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 289 и сл.

Литература

Сочинения А. Кекуле

- Abhandlungen, Berichte, Kritiken, Artikel, Reden. В кн. R. Anschütz. August Kekulé, Bd. 2. Berlin, 1929.
- Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Erlangen, 1-te Bd., 1859—1861; 2-te Bd., 1863—1866; 3-te Bd., 1-te Lief., 1867*.
- Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, N 145. Leipzig, 1904.
- В сб.: Centenary of the theory of chemical structure. Collection of papers by A. M. Butlerov, A. S. Couper, A. Kekulé, and V. V. Markovnikov. Moscow, 1961, p. 7—29; то же (перевод) в кн.: Столетие теории химического строения. Сб. статей А. М. Бутлерова, А. Кекуле, А. С. Купера, В. В. Марковникова. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 9—30; то же (в пер. на англ. яз.) в сб.: Classics in the theory of chemical combination. Ed. O. T. Benfey N. Y., Dover Publ. (Classics of Science, v. I). 1963, p. 109—131.
- Sur la constitution des substances anomatiques.—В сб.: Centenary of the theory of chemical structure, p. 84—101; то же (перевод) в сб.: Столетие теории химического строения, стр. 84—101.

Воспоминания и биографические очерки

- R. Anschütz. August Kekulé. Bd. 1. Leben und Wirken. Berlin, 1929.
- Ф. Фейльштейн. Памяти А. Кекуле. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 1896, т. 28, стр. 703—704.
- A. Bernthsen. August Kekulé. Z. angew. Chem., 1930, Bd. 43, S. 719—722.
- H. Landolt. August Kekulé. Ansprache. Ber., 1896, Bd. 29, S. 1971—76.
- М. А. Блох. Friedrich August Kekulé v. Stradonitz. В кн.: Биографический справочник. Выдающиеся химики и ученые XIX и XX столетий, работавшие в смежных с химией областях науки, т. 1. Л., Химтехиздат, 1929, стр. 348—350.
- J. Gillis. Un grand savant étranger en Belgique: August Kekulé.—Ind. Chim. Belge, 1960, p. 919—936.

* О переводах этой книги на русский язык см. стр. 148 и сл.

Публикации и исследования

- R. Anschütz. August Kekulé's Ideen über die Existenzmöglichkeit sogenannten Isotopen. *Z. angew. Chem.*, 1922, Bd. 35, S. 467.
- V. Markovnikov. Zur Geschichte der Lehre über die chemische Struktur.—*Zeitschr. f. Chem.*, 1865, N. F., Bd. 1, S. 280—287; В сб.: Centenary of the theory of chemical structure, p. 102—110; Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 125—134 и в сб.: Столетие теории химического строения, стр. 102—109.
- L. Meyer. Zur Abwehr. *Akn. Chem. Pharm.*, 1868, Bd. 145, S. 124—127.
- A. Butlerov. Eine Antwort. *Ann. Chem. Pharm.*, 1868, Bd. 146, S. 260—263; то же (перевод) в кн.: А. М. Бутлеров. Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 223—224.
- O. T. Benfey. Introduction. *A Chem. Ed. Symposium. Kekulé.—Couper Centennial. J. Chem. Educ.*, 1959, v. 36, p. 319—320.
- H. C. Brown. Foundations of the structural theory. *J. Chem. Educ.*, 1959, v. 36, p. 104—109.
- P. Cook. The end of chemistry is its theory. *Science News*, 1959, N 53, p. 33—48.
- E. M. Hiebert. The experimental basis of Kekulé's valence theory. *J. Chem. Educ.*, 1959, v. 36, p. 320—327.
- A. V. Weinberg. August Kekulé und sein Bedeutung für die chemische Industrie. *Z. angew. Chem.*, 1930, Bd. 43, S. 167—70.
- J. Gillis. Kekulé's life at Ghent (1858—1867). *J. Chem. Educ.*, 1961, v. 38, 118—122.
- J. Gillis. Een prioriteitsaanspraak van Butlerow tot Stat gericht in 1862 en anmerkingen van Kekulé. *Med. Konik. Vlaamse Acad. v. Wetensch., Kl. Wetensch.*, 1958, Jg. 20, N 10.
- J. Gillis. Kekulé te Gent (1858—1867). Brussel, 1959.
- Г. В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960 (см. в этой книге именной указатель).

Оглавление

<i>Предисловие</i>	5
Глава 1. <i>Детство и студенческие годы</i>	7
Глава 2. <i>В поисках пристанища</i>	19
Глава 3. <i>Гейдельбергский университет</i>	27
Глава 4. <i>Теория типов</i>	35
Глава 5. <i>Теория валентности</i>	47
Глава 6. <i>Кекуле и Купер</i>	59
Глава 7. <i>Гентский университет</i>	69
Глава 8. <i>Международный конгресс химиков в 1860 г. и атомно-молекулярная теория</i>	82
Глава 9. <i>Теория строения ароматических соединений</i>	114
Глава 10. <i>Учебник органической химии</i>	137
Глава 11. <i>Кекуле и Бутлеров</i>	150
Глава 12. <i>Боннский университет</i>	175
Глава 13. <i>Работы по химии производных бензола и камфоры</i>	190
Глава 14. <i>Работы по химии органических соединений с открытой цепью</i>	204
Глава 15. <i>Эпилог</i>	223
<i>Литература</i>	234

Георгий Владимирович Быков

Август Кекуле

Очерк жизни и деятельности

*Утверждено к печати редколлекцией научно-биографической серии
Академии наук СССР*

Редактор издательства *С. И. Бабушкина*. Художник *Н. П. Фролов*
Технический редактор *О. М. Гуськова*

Сдано в набор 7/IX 1964 г. Подписано к печати 10/XI 1964 г.

Формат 84×108¹/₃₂. Печ. л. 7³/₈+1 вкл. Усл. печ. л. 12.19(12,09+0,1).

Уч.-издат. л. 11,8(11,7+0,1). Тираж 3000 экз. Т-15091. Изд. № 248. Тип. зак. 1159

Темплан НППИ 1964 г. № 115

Цена 80 коп.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
11	4 сн.	Мальденхауер	Мольденхауер
12	4 св.	Мальденхауер	Мольденхауер
18	3 сн.	им	ему
52	9 сн.	его	по его
80	9 сн.	С. С. НН	С.. СНН
149	3 св.	начала	начало
234	20 св.	anomatiques	aromatiques

Г. В. Быков

80 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АВГУСТ КЕКУЛЕ

Г. В. БЫКОВ



АВГУСТ
КЕКУЛЕ

Г. В. БЫКОВ

АВГУСТ
КЕКУЛЕ

Г. В. БЫКОВ

АВГУСТ
КЕКУЛЕ

80 к.