

А К А Д Е М И Я    Н А У К    С С С Р



РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА»  
И ИСТОРИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ  
НАУЧНЫХ БИОГРАФИЙ ДЕЯТЕЛЕЙ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ  
ИНСТИТУТА ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ АН СССР.

Доктор биол. наук *Л. Я. Бляхер*,  
доктор физ.-мат. наук *А. Т. Григорьян*,  
доктор физ.-мат. наук *Я. Г. Дорфман*, академик *Б. М. Кедров*,  
доктор эконом. наук *Б. Г. Кузнецов*, доктор хим. наук *В. И. Кузнецов*,  
доктор биол. наук *А. И. Купцов*, канд. истор. наук *Б. В. Левшин*,  
член-корр. АН СССР *С. Р. Микулинский*,  
доктор истор. наук *Д. В. Ознобишин*,  
канд. техн. наук *З. К. Соколовская* (ученый секретарь),  
канд. техн. наук *В. Н. Сокольский*,  
доктор хим. наук *Ю. И. Соловьев*,  
канд. техн. наук *А. С. Федоров* (зам. председателя),  
канд. техн. наук *И. А. Федосеев*,  
доктор хим. наук *Н. А. Фигуровский* (зам. председателя),  
доктор техн. наук *А. А. Чеканов*,  
доктор техн. наук *С. В. Шухардин*,  
доктор физ.-мат. наук *А. П. Юшкевич*,  
академик *А. Л. Яншин* (председатель),  
доктор пед. наук *М. Г. Ярошевский*

**В. И. Есафов**

**Михаил Григорьевич  
КУЧЕРОВ**

1850—1911



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**

**Москва 1972**

**Михаил Григорьевич Кучеров (1850—1911).**

Есафова В. И. М., «Наука», 1972, стр. 104.

Имя М. Г. Кучерова — химика-органика, открывшего одну из самых распространенных реакций, положенных в основу ряда химических производств, широко известно. Но о самом М. Г. Кучерове как ученом и замечательном педагоге известно лишь немногое — да и из этого немногого, как теперь выясняется, далеко не все соответствует истине.

Автор рисует живой портрет ученого. Он воссоздает картину его жизни: его отношение к науке, к производству, к людям. Все это делается на основе первичных источников — архивных материалов, редких публикаций.

Книга рассчитана на широкий круг читателей.

## От автора

Эта книга о замечательном русском химике-органике М. Г. Кучерове, открывшем классическую реакцию каталитической жидкофазной гидратации ацетиленовых углеводородов.

Реакция каталитической гидратации ацетилена, введенная в производство, положила начало, образно говоря, развитию и росту «ацетиленового дерева» — символического памятника, созданного химиками-технологами русскому ученому.

Автор изучил весь доступный ему материал (в том числе архивный), чтобы нарисовать облик ученого. В книге дан подробный критический анализ научных исследований как самого Кучерова, так и его предшественников и современников.

Автор приносит благодарность В. И. Кучеровой, Т. А. Фаворской за предоставление некоторых материалов о жизни М. Г. Кучерова, а также Н. А. Фигуровскому за ценные советы, высказанные по рукописи.



---

## Жизненный путь

Михаил Григорьевич Кучеров родился 22 мая 1850 г. в семье мелкого дворянина коллежского секретаря Григория Павловича Кучерова, имевшего небольшое имение в Лубенском уезде Полтавской губернии [1]. 19 сентября 1862 г. 12-летний Михаил Кучеров принимается в Петровскую Полтавскую военную гимназию, которую окончил 5 июня 1867 г. Среди гимназистов он был успевающим учеником, хорошо рисовал и прилежно относился к выполнению учебных заданий. После окончания гимназии юноша осенью 1867 г. зачисляется в Михайловское артиллерийское училище, но, проучившись здесь несколько месяцев, отчисляется из училища по собственной просьбе. 6 апреля 1868 г. Кучеров подал прошение директору С.-Петербургского земледельческого института о зачислении его слушателем «по предмету химии» [1, стр. 1]. Вскоре по постановлению Совета Института он принимается в число слушателей, и с него была взята подписка о соблюдении «временных правил С.-Петербургского земледельческого института» и правила для занимающихся в химической лаборатории.

Невольно возникает вопрос — почему молодой Кучеров, не изучавший в гимназии химию, первые сведения о которой получил в Артиллерийском училище, избрал в качестве специальности химию и поступил не в Петербургский университет, а в Земледельческий институт? По-видимому, дело в том, что в 60-е годы прошлого столетия в Петербурге славилась химическая лаборатория, созданная усилиями А. Н. Энгельгардта в Земледельческом институте. Тогда как в Петербургском университете только в 1868/69 учебном году в связи с приглашением из

Казани А. М. Бутлерова было предоставлено небольшое помещение для лаборатории кафедры органической химии [2].

Остановив свой выбор на хорошо оборудованной химической лаборатории Земледельческого института, Кучеров знал, конечно, что во главе ее стоял Энгельгардт — человек, исполненный таланта и кипучей энергии. В слове памяти Энгельгардта Н. А. Меншуткин сказал: «В новой химической лаборатории этого заведения<sup>1</sup> около А. Н. скоро образовался кружок учеников, и ключом закипела ученая работа. На первом Съезде естествоиспытателей в 1867 г. можно было видеть и результаты работы в виде целого ряда прекрасно выполненных исследований» [3]. Кучеров попал в кружок молодых химиков<sup>2</sup>, которые с увлечением проводили исследовательские работы. Но Кучерову как новичку прежде всего необходимо было овладеть методами качественного анализа. Он с первых же шагов показал себя прилежным работником. Поэтому когда он возбудил ходатайство перед директором института о переводе его из группы слушателей в студенты, оно было удовлетворено. Кучеров стремился как можно быстрее овладеть лабораторными химическими навыками.

Профессора А. Н. Энгельгардт, Н. Н. Соколов, П. А. Лачинов каждый из них по-своему способствовал развитию общего кругозора, химического мышления и химических навыков и формированию научного мировоззрения молодого Кучерова, что подогревалось его большой любовью к химии. Импонирующая творческой работе обстановка побуждала всех не считаться с временем и, как говорится, уйти с головой в работу. Обеспокоенная долгим молчанием сына, его мать Наталья Казимировна Кучерова обратилась с письмом от 24 января 1869 г. к директору института, в котором просила сообщить ей о сыне. 11 февраля 1869 г. директор института направил специальное письмо в Лубенское уездное полицейское управление; в нем сообщалось, что Кучеров здоров, отличается хорошим поведением и готовится к переводному экзамену на второй курс [1, стр. 12, 14]. Но чрезмерная перегрузка и недоедание дали о себе знать. Его здоровье

<sup>1</sup> Речь шла о Петербургском земледельческом институте.

<sup>2</sup> Самому старшему из них А. Н. Энгельгардту было тогда около 38 лет.



оказалось сильно подорванным. Он был вынужден обратиться к врачу Земледельческого института, который рекомендовал ему на некоторое время уехать домой. С разрешения директора института Кучеров получил отпуск с 27 мая по 1 сентября 1869 г. для поездки в г. Лубны Полтавской губернии. Вернувшись осенью 1869 г., Кучеров с новыми силами принялся за работу в химической лаборатории, на этот раз овладевая методами количественного анализа. Успешно выполнив задачи по количественному анализу, он мог уже оказать действительную помощь в научно-исследовательских работах. Но летом 1870 г. Кучеров снова обратился к директору института с прошением о предоставлении ему отпуска для поездки в родные места, чтобы поправить расстроившееся здоровье, заодно ознакомиться с сельскохозяйственной практикой в Полтавской губернии и устроить свою сестру в гимназию, так как мать была больна.

По возвращении в Петербург Кучерову предстояло выдержать испытание по некоторым дисциплинам и выполнить диссертацию<sup>3</sup>. Но работать Кучерову почти не пришлось. В октябре 1870 г. в Петербургском земледельческом институте начались студенческие волнения и сходки. В 3-е жандармское отделение стали поступать сведения, в том числе через агентов охранки, что студенческое движение поддерживается наиболее популярным среди студентов профессором А. Н. Энгельгардтом и его помощником П. А. Лачиновым. После ареста А. Н. Энгельгардта и высылки его из Петербурга П. А. Лачинову пришлось уволиться из института и устроиться на заводе Варгулина. На кафедре химии остался Б. С. Майкопар, который при Энгельгардте исполнял обязанности лаборанта и выполнил под его руководством отдельные исследования. С уходом из института Энгельгардта экспериментальные работы Майкопара прекратились. Жизнь на кафедре химии замерла. В некрологе «Памяти П. А. Лачинова» [4] М. Г. Кучеров об этом мрачном периоде писал: «Все шло хорошо до зимы 1870 г. П. А.<sup>4</sup> благоденствовал преданный всецело науке в дружном сотрудничестве с А. Н. Химические работы за двойной подписью обоих авторов выходили одна за другой. Но настали иные дни.

<sup>3</sup> Так называли тогда дипломную работу.

<sup>4</sup> П. А. (Лачинов.— В. Е.).

Обычный свет в лаборатории погас. Она осталась без хозяев. П. А. и А. Н. расстались навсегда. Второй поселился в своем имении в Батищево, а первый взял место на заводе Варгулина. Только через год лаборатория пробуждается от своего оцепенения. Появляется Н. Н. Соколов. Вскоре за ним в том же году возвращается и П. А.» [4, стр. 573].

Потеряв так неожиданно своих наставников, Кучеров на первых порах растерялся. Но в начале июня 1871 г. он подал в совет Земледельческого института прошение об оставлении его в числе студентов 3-го курса до 1 сентября 1871 г. для занятий в химической лаборатории над диссертацией. Он сдержал свое слово и за указанный срок подготовил диссертацию (диплом) на тему: «О составе сивушных масел различного происхождения». Кучеров выдержал экзамены почти по всем научным дисциплинам, преподававшимся в Земледельческом институте. В официальном документе — дипломе за № 180 об окончании Кучеровым С.-Петербургского земледельческого института, выданном по его просьбе, было указано, что Кучеров «по выслушании полного курса наук в сем институте, выдержал с успехом в мае 1871 г. испытания по всем предметам институтского преподавания». К этому времени появился новый заведующий кафедрой химии — профессор Н. Н. Соколов. Осенью 1871 г. Соколов обратился в совет института с просьбой направить ходатайство министру государственных имуществ о назначении лаборанта в химическую лабораторию, так как одному из двух помощников профессора приходилось фактически выполнять обязанности лаборанта [5]. Совет института поддержал просьбу Соколова и просил министра утвердить должность лаборанта с окладом 800 рублей в год при казенной квартире. После того как институт получил разрешение иметь при химической лаборатории, кроме двух помощников профессора, еще одного лаборанта, Н. Н. Соколов представил на эту должность временно, по найму, «кандидата сельского хозяйства» М. Г. Кучерова, окончившего Земледельческий институт в 1871 г. Департамент земледелия и сельской промышленности согласился с выдвижением Кучерова и утвердил его в должности лаборанта с 1 апреля 1872 г. Так началась служба ученого в стенах своей *alma mater*, продолжавшаяся более 38 лет.



*М. Г. Кучеров, 1873 г.*

7 мая 1873 г. Н. Н. Соколов обратился в совет Земледельческого института с предложением возбудить ходатайство о командировании лаборанта Кучерова за границу сроком на один год, с сохранением за ним получаемого жалованья, «для ознакомления с порядком ведения занятий в лучших лабораториях Германии». Совет института поддержал просьбу Соколова; 10 июля 1873 г. он направил свое ходатайство в Департамент земледелия и сельской промышленности. Вскоре институт получил ответ, в котором указывалось, что министр государственных имуществ «не признал в настоящее время возможным удовлетворить вышеозначенное ходатайство».

На человека, не уверенного в правильности сделанного выбора жизненного пути, отказ в научной командировке мог так сильно повлиять, что, повинувшись чувству горечи и обиды, он стал бы искать удачи в другой сфере деятельности.

М. Г. Кучеров, имея официальный документ «кандидата сельского хозяйства», мог, конечно, выгодно устро-

иться на службу по Департаменту земледелия и сельской промышленности, но он стойко пережил встретившуюся неприятность и не изменил химической науке. В этот момент Кучерову моральную поддержку оказывал Н. Н. Соколов. Ученый на всю жизнь сохранил благодарную память о Н. Н. Соколове, о котором писал: «Но энергия его духа значительно превосходила физическое нездоровье, и его телесной бодрости хватало еще настолько, что все мы, его ближайшие помощники и ученики, могли широко пользоваться влиянием его необыкновенных педагогических способностей, его неусыпной склонности поучать, всего обаяния его светлой и высокой личности» [4, стр. 574]. Кучерову было у кого учиться педагогическому мастерству и стойкости духа. Сложнее у него обстояло дело с выбором научной темы. По состоянию здоровья профессору Н. Н. Соколову было уже трудно руководить экспериментальными исследованиями. За шесть лет своей работы на кафедре химии Соколов сумел закончить только два совместных с П. А. Лачиновым исследования. Будучи последователем идей Жерара, Соколов не мог предложить большой программы работы, основанной на синтезе органических соединений и тем самым вовлечь в эти исследования всех работников кафедры. При таких условиях каждый работник кафедры должен был искать себе тему для исследования. Но если говорить о причинах, побудивших Кучерова взяться за исследование бромистого винила, то следует предположить, что интерес у него к этому вопросу возбудила либо лекция Соколова, либо, скорее, беседа с ним. В одной из них Соколов мог пожаловаться, что многие его начинания не были осуществлены; возможно, Соколов, по ассоциации мог вспомнить безвременно скончавшихся молодых талантливых химиков-органиков М. М. Мясникова и В. Савича, успевших открыть способы получения ацетиленов и аллиленов, но не завершивших своих исследований превращений галогенопроизводных, типа бромистого винила.

Под впечатлением такой беседы молодой Кучеров мог решить продолжить незаконченные исследования непредельных галогенопроизводных.

Выбирая эту тему, М. Г. Кучеров, во-первых, ставил себя в независимое положение на кафедре химии, во-вторых, мог не опасаться, что вступит в конфликт с кем-



*Сидят: П. А. Лачинов, М. Г. Кучеров.  
Стоят: В. Г. Котельников, Н. П. Чирвинский,  
1873 г.*

либо из химиков, которые уже до него работали в этой области.

В 1873 г. имя М. Г. Кучерова впервые появляется на страницах Журнала Русского химического общества. В заседании Русского химического общества 29 марта 1873 г. П. А. Лачинов доложил от имени М. Г. Кучерова работу «О получении и исследовании синеродистого дифенила и его производных». Этот день является днем научного крещения Михаила Григорьевича, днем, радостным для всех начинающих химиков, когда первая научная работа их выносится на суд и одобрение старших товарищей. 7 мая 1881 г. Кучеров был представлен П. А. Лачиновым в члены Русского физико-химического общества, и тогда же он был принят в члены Общества.

В 1875/76 учебном году здоровье Н. Н. Соколова настолько ухудшилось, что он вынужден был на длительный срок прекратить чтение лекций, а в конце 1876 г., получив

отпуск для восстановления здоровья, уехал за границу. П. А. Лачинову и М. Г. Кучерову приходилось поэтому выполнять дополнительную учебную работу. Указанные обстоятельства не могли, конечно, способствовать развертыванию научно-исследовательских работ. Ко всему этому в 1876 г. в личной жизни Кучерова произошли большие перемены: он женился на дочери И. Д. Красусского из Полтавы — Эмилии Иосифовне. 29 сентября 1877 г. у Кучеровых родилась первая дочь, которую они назвали Натальей.

Из материалов прошения М. Г. Кучерова директору Лесного института <sup>5</sup>, поданного 21 июля 1891 г. [1, стр. 93—95], о включении его в число желающих принять участие в конкурсе на свободную кафедру химии, видно, что в 1877/78 учебном году, когда кафедра химии лишилась профессора Н. Н. Соколова, ему «поручено было прочитать слушателям 1-го курса полный годовой курс минеральной химии и произвести совместно с профессором П. А. Лачиновым экзамен как первому, так и второму курсу слушателей по всем преподававшимся в институте отделам химии». Возник подходящий момент для возбуждения ходатайства перед Департаментом земледелия и сельской промышленности о зачислении Кучерова на государственную службу в должности лаборанта с зачетом ему в счет службы всего времени его работы в Институте, т. е. с 1 апреля 1872 г. Ходатайство Лесного института от 15 февраля 1878 г. было удовлетворено.

В связи с реорганизацией Земледельческого института в Лесной институт, уменьшением учебных поручений должность второго помощника профессора была упразднена и Б. С. Майкопар был уволен. Кафедру химии возглавил П. А. Лачинов, помощником у которого был лаборант М. Г. Кучеров. Вместе с увеличением и усложнением служебных обязанностей у Кучерова прибавились заботы в семье; 6 марта 1879 г. родился сын Лева.

Совет Лесного института возбудил ходатайство перед Департаментом земледелия и сельской промышленности за весьма усердное исполнение служебных обязанностей выдать ему (Кучерову. — В. Е.) пособие 200 рублей.

<sup>5</sup> Земледельческий институт был преобразован в Лесной институт в 1877 г., в связи с чем изменен был учебный план и значительно сокращены программы химических дисциплин.

Вскоре (23 ноября 1879 г.) Департамент удовлетворил это ходатайство. Но единовременное пособие не могло существенно улучшить материальное положение семьи Кучерова, она росла — 24 августа 1880 г. родилась вторая дочь Елизавета. Хотя с 1 сентября 1880 г. М. Г. Кучеров был назначен ассистентом кафедры химии, но это изменение служебного положения не повлияло на размер годичного содержания (800 рублей). Только рассчитывая на собственные силы, Кучеров мог найти выход из создавшегося стесненного материального положения. В тот момент он возвращается к продолжению давно начатого исследования особенностей свойств бромистого винила. Работая с большим подъемом, Кучеров делает блестящее открытие реакции каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов (см. подробнее гл. II).

Вместе с первыми семейными радостями Михаилу Григорьевичу и его супруге Эмилии Иосифовне пришлось встретиться с горем — умерла младшая дочь Елизавета и вскоре серьезно заболела старшая дочь Наташа. В семье Кучеровых 4 декабря 1881 г. родился четвертый ребенок — сын Михаил. Лесной институт выделил Кучерову снова денежную помощь 200 рублей. В мае 1883 г. Кучеров вынужден был перевезти семью из Лесного в город, чтобы иметь постоянную врачебную помощь, так как состояние здоровья Наташи не улучшилось. Но беда не приходит одна, — Эмилия Иосифовна после сильной простуды заболевает туберкулезом легких. Будучи уже больной, она родила 8 октября 1883 г. последнего ребенка — дочь Ольгу. Ни выезд на лето 1883 г. в г. Аренбург Лифляндской губернии, а в 1884 г. на лето в Ялту не могли поправить пошатнувшееся здоровье дочери и жены. Кучеров похоронил вначале дочь, а затем и жену. Так, Кучеров стал молодым вдовцом с тремя маленькими детьми: старшему из них — Льву пошел шестой год.

М. Г. Кучеров стойчески выдержал удары судьбы. В июне 1885 г. он принимает решение поступить на службу в качестве младшего техника Технического комитета при Департаменте неокладных сборов Министерства финансов, чтобы иметь возможность пригласить воспитательниц для своих детей. Он просил П. А. Лачинова возбудить ходатайство перед Лесным департаментом о разрешении ему занять место младшего техника с оставлением его ассистентом кафедры химии. 17 июня 1885 г.

Кучеров получил разрешение, и с этого времени на протяжении почти двадцати пяти лет он вынужден был сочетать труд ученого и педагога с трудом техника, а потом заведующего специальной химической лабораторией Министерства финансов.

В жизни М. Г. Кучерова 1885 год оказался особо памятным. 7 ноября 1885 г. состоялось заседание Отделения химии Русского физико-химического общества под председательством Д. И. Менделеева, на котором была избрана комиссия для присуждения премии Н. Н. Соколова. В нее вошли А. М. Бутлеров, П. А. Лачинов, К. И. Лисенко, Д. И. Менделеев и Н. А. Меншуткин. «Согласно воле жертвователя В. Ф. Лугинина<sup>6</sup>, постановлено отстранить от участия в соискании работы штатных преподавателей высших учебных заведений, поручив комиссии выработать и представить в Отделение на утверждение соответственно этому измененный проект положения о премии Н. Н. Соколова» [6]. Примерно через месяц,— 5 декабря 1885 г., состоялось заседание Отделения химии Русского физико-химического общества снова под председательством Д. И. Менделеева. В протоколе этого заседания было записано: «Председатель, от имени комиссии по присуждению премии Н. Н. Соколова<sup>7</sup>, докладывает, что комиссия предлагает присудить премию М. Г. Кучерову за открытие и исследование реакций между соединениями ртути и углеводородами ацетилено-

<sup>6</sup> Владимир Федорович Лугинин — один из виднейших русских термохимиков. В 1891 г. устроил в Московском университете термохимическую лабораторию, с 1899 г.— экстраординарный профессор Московского университета [7].

<sup>7</sup> В этом же заседании было утверждено и положение о премии Н. Н. Соколова, выработанное Комиссией: § 1. «Отделение химии Русского физико-химического общества объявляет конкурс на премию имени Н. Н. Соколова в 500 руб., пожертвованных В. Ф. Лугининым. § 2. Премия назначается за лучшее, напечатанное на русском языке химическое исследование, имеющее не только теоретический интерес, но представляющее и опытную разработку предмета, исследования по технической химии исключаются от соискания премии. § 3. При назначении премии отдается предпочтение начинающим ученым. § 4. Для присуждения премии Отделение химии избирает комиссию из 5 человек. В комиссии, кроме них, участвует основатель премии В. Ф. Лугинин. Кандидату, указанному комиссией, премия присуждается закрытой баллотировкой в декабрьском заседании Отделения химии. § 5. Если в назначенный срок премия не будет никому отдана, то присуждение ее отлагается на один год» [6].



вого ряда. Отделение присуждает премию закрытой баллотировкой единогласно М. Г. Кучерову [8]. На памятном заседании, когда присуждалась премия Н. Н. Соколова, присутствовал сам М. Г. Кучеров, который сделал сообщение «О металлоуглеродистых (ряда ацетилена) и металлоаммиачных соединениях» [9]. Нечего говорить, как нельзя вовремя пришла значительная материальная помощь, которая заметно улучшила положение семьи М. Г. Кучерова. Благополучие приходило в семью благодаря тому, что Кучерову приходилось работать, что называется, за троих. Надо было успевать на двух службах, а затем дома, вместо отдыха, заниматься воспитанием троих детей. Все это сказалось на здоровье М. Г. Кучерова, который все лето 1887 г. провел в Кисловодске, где лечил хронический катар желудка. На лето 1888 г. в Кисловодск Кучеров выезжал вместе со своими детьми.

22 июня 1891 г. скончался профессор химии Лесного института Павел Александрович Лачинов, с которым Кучеров познакомился еще в студенческие годы и проработал с ним на кафедре почти двадцать лет. Для Кучерова смерть Лачинова была большим личным горем. В связи с этим печальным событием Лесной институт поместил в Правительственном Вестнике объявление о конкурсе на замещение вакантной должности преподавателя химии, уведомляя, что доценты института получают жалованья и столовых 1200 рублей, профессора 2700 рублей в год при казенной квартире или, за неимением ее, квартирные деньги. Заявления принимались до 1 сентября 1891 г. Кучеров подал 21 июля 1891 г. директору Лесного института прошение: «Имею честь просить Ваше превосходительство включить меня в число желающих занять открывшуюся за смертью профессора П. А. Лачинова вакансию преподавателя химии в Лесном институте [10]. К своему *curriculum vitae* Кучеров добавил о себе следующее: «Ученик трех профессоров: А. Н. Энгельгардта и покойных Н. Н. Соколова и П. А. Лачинова, я в течение почти 20 лет состоял в институте сначала лаборантом по найму, затем штатным ассистентом при Н. Н. Соколове и П. А. Лачинове». Перечисляя различные педагогические поручения, Кучеров указал, что, по предложению профессора П. А. Лачинова, в продолжение каждого первого семестра прочитывал для занимающихся в лаборатории систематический курс качест-

венного анализа. В заключение Кучеров привел список своих научных трудов, причем отметил, что исследование реакций каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов было удостоено Русским химическим обществом премии имени Н. Н. Соколова. На прошении последовала резолюция «Внести М. Г. Кучерова в число желающих конкурировать на свободную кафедру химии». Кроме Кучерова, прошение подавал доцент Института сельского хозяйства и лесоводства в Новой Александрии И. И. Бевад. Наконец, Казанский университет, получив извещение Лесного института о вакансии преподавателя химии, рекомендовал на ее замещение М. Д. Львова — лаборанта С.-Петербургского университета. Рекомендация была подписана профессорами А. М. Зайцевым, Н. И. Канонниковым, Ф. М. Флавицким и доцентом В. И. Сорокиным.

Из трех кандидатов на вакантную должность преподавателя химии Совет Лесного института 11 сентября 1891 г. большинством (8 голосов против одного) избрал ассистента химии М. Г. Кучерова и одновременно просил назначить его «исправляющим должность доцента химии» [10, стр. 105]. 25 сентября 1891 г. Лесной департамент утвердил Кучерова исправляющим должность доцента химии Лесного института. Избирая М. Г. Кучерова на заведование кафедрой химии, его коллеги по Лесному институту были уверены, что в его лице педагогический коллектив Института пополнится способным педагогом и известным ученым.

Труд М. Г. Кучерова в Техническом комитете был также по достоинству оценен; 8 ноября 1890 г. он был назначен старшим техником, а 11 марта 1893 г. — членом Технического комитета с возложением на него обязанностей заведующего химической лабораторией этого Комитета при Министерстве финансов [10, стр. 119]. Казалось бы, что теперь перед ученым открылась возможность еще шире развернуть исследовательские работы на кафедре. Однако в том же 1891 г. Лесной департамент издал распоряжение — считать практические занятия по химии для слушателей института не обязательными. При таких условиях рассчитывать на увеличение штата кафедры не приходилось. И делается понятным, почему за последние 18 лет из 16 публикаций Кучерова 14 были сделаны в химической лаборатории Министерства финан-

сов и только две — в химической лаборатории Лесного института. Условия объективно сложились так, что Кучеров перенес центр тяжести своей работы в химическую лабораторию Министерства финансов. 15 июня 1894 г. Кучеров был командирован во Францию, Италию, Австро-Венгрию, «на три месяца с целью собрания сведений, касающихся применения в сих государствах существующих в них законоположений по отношению к виноградному вину» [10, стр. 119]. Кучеров получил денежную награду (500 рублей) от Министерства финансов «за выработку оригинальных способов испытания вина относительно чистоты и количественного определения сивушного масла в сырых спиртах».

В июне 1896 г. снова, по распоряжению Министерства финансов, Кучеров был командирован в южные губернии России для ознакомления с качеством принимаемого неректифицированного сырого спирта, с состоянием водоснабжения казенных очистных складов и условиями очистки вин в них, для введения в действие предложенных им, Кучеровым, и одобренных Техническим комитетом, способов количественного определения сивушного масла в сырых спиртах и испытания казенного вина относительно чистоты. Летом 1897 г. Кучеров побывал в северо-западных губерниях, где познакомился с теми же делами, а также с устройством губернских акцизных лабораторий, а в Ревеле (ныне Таллин.— В. Е.) ознакомился с устройством углеобжигательных печей, имеющихся на местном спиртоочистительном заводе «Ревельского Товарищества винокуренных заводов».

В январе 1898 г. Кучеров был назначен чиновником Особых поручений Министерства финансов V класса с оставлением его членом Технического комитета. Кроме того, ему было поручено заведование создаваемой Центральной химической лабораторией Министерства финансов. В августе 1898 г. Кучеров был командирован на месяц в Киев для ознакомления с устройством местной Центральной химической лаборатории Министерства финансов и для участия в работах X Съезда естествоиспытателей и врачей в Киеве (12 — 29 августа 1898 г.). Летом 1899 г. Кучеров снова был в поездке по северным и северо-западным губерниям «для ознакомления с водоснабжением и очисткой вина в казенных очистных складах этого района, а также с состоянием в нем губернских акцизных ла-

бораторий». После этого он посетил еще Одессу, чтобы познакомиться и обсудить с профессором А. А. Вериго<sup>8</sup> — заведующим Одесской центральной химической лабораторией Министерства финансов — методы химического анализа, практикуемые в вверенной ему лаборатории [11].

Последнее признание своих ученых и педагогических заслуг М. Г. Кучеров получил в 1902 г.: 8 апреля он был назначен и. д. экстраординарного профессора химии в Лесном институте, и в этом звании пребывал до момента своего ухода из института. Так, ученик Земледельческого института поднялся до высокого ученого звания — профессора химии. Подобный жизненный подвиг мог совершить только чрезвычайно трудолюбивый и одаренный от природы человек. Коллеги в лице Кучерова видели представителя славных, сложившихся в Лесном институте традиций, а студенты — отзывчивого, гуманного и уважаемого профессора.

Что и говорить, давно следовало бы позаботиться об улучшении материального положения Кучерова, и, наконец, благополучие наступило. Не прошло и года, как ученый обратился с письмом от 11 февраля 1903 г. к Председателю Отделения химии Русского физико-химического общества Н. Н. Бекетову. Это письмо было зачитано делопроизводителем на заседании Отделения химии 10 апреля 1903 г. «Глубокоуважаемый Николай Николаевич! Позвольте обратиться к Вам как Председателю Химического отделения Русского физико-химического общества с покорнейшей просьбой передать в кассу общества прилагаемые при сем пятьсот руб. Это сумма, которую я некогда получил от него в качестве премии за свои работы в ряде ацетиленовых углеводов. Навсегда сохраняя из нее за собой самое существенное и драгоценное, что заключается во всякой почетной награде, — оказанную ею высокую честь, я охотно возвращаю ныне весь ее материальный состав для того, чтобы он мог еще раз сослужить прежнюю свою службу — в виде премии, на сей раз Вашего, Николай Николаевич, имени, за лучшее в области чистой химии исследование, имеющее появиться у нас в ближайшем будущем. Положение об этой пре-

<sup>8</sup> До 1896 г. заслуженный профессор Новороссийского университета (Одесса).



*Профессор М. Г. Кучеров, 1903 г.*

мии: сроки, да и самые размеры ее — будет ли она оставлена в целости или разделена и т. п. — всецело предоставляется Вашему усмотрению, я, со своей стороны, просил бы лишь об одном: в число пунктов положения включить условие, чтобы на премию Вашего имени могли конкурировать только молодые начинающие ученые, профессуры еще не достигшие. Примите же с благосклонностью эту маленькую лепту как посильную дань глубочайшего уважения, какое давно уже питает столько же к Вашей научной деятельности, как и к Вашему личному характеру, один из многочисленных Ваших почитателей. 11 февраля 1903 г., М. Кучеров» [12].

Н. Н. Бекетов представил на утверждение Отделения проект положения о премии его имени: 1) премия разделяется на две равные части, по 250 руб. каждая, и присуждается в ближайшие два года, т. е. в 1904 и в 1905 гг. в апреле месяце; 2) за два месяца Отделение избирает комиссию из трех человек, непременно членом которой должен быть Н. Н. Бекетов; комиссия представляет свое заключение к апрельскому заседанию Отделения химии; 3) премии подлежат исследования по чистой

химии, произведенные начинающими молодыми людьми. Отделение химии это положение утвердило и выразило Кучерову благодарность за сделанное им пожертвование. Он был достойным членом Общества, способствовавшим своей деятельностью укреплению авторитета Общества и готового при удобном случае оказать материальную помощь молодым химикам, начинающим научную деятельность.

С каждым годом здоровье Кучерова ухудшалось, но лечиться он не любил. Однако в мае 1908 г. был вынужден обратиться к врачам, которые обнаружили у него упадок сердечной деятельности, нервное переутомление и застарелый катар желудка. По рекомендации врачей, Кучеров отправился на лето лечиться в Карловы Вары. Вернувшись на родину, ученый принялся снова за работу. К этому моменту относится его знакомство с известным в свое время литератором — профессором А. Н. Витмером, который оставил интересные воспоминания о Кучерове [13]. Вот каким предстал ученый в описании Витмера: «Нас встретил темнокожий брюнет среднего роста, не сухой и не толстый, правильно, хорошо сложенный и замечательно простой, естественный в каждом жесте, в каждом движении... Очень большой открытый лоб с седыми, редкими на темени волосами. Прекрасный вообще череп с нескошенным затылком, низко, правильно поставленные, красиво очерченные уши, сухой нос, но нос не римский и не греческий, чуть-чуть выдающийся скулы, прямые черные, рельефные брови, чуть захваченные, как и черные усы, сединой, маленький клочок седых волос на подбородке, темный цвет лица и прекрасные карие, совсем молодые глаза» [13, стр. 837].

«Но у Михаила Григорьевича, несмотря на его пятьдесят восемь лет и сильно поседевшие волосы, на лице не было даже ни малейшего отпечатка старости, таким блеском горели его глаза, так свежа была, без малейших почти морщин, смуглая кожа, так чисты были все строгие очертания одухотворенного лица, так ярко освещалось оно заразительным смехом» [13].

М. Г. Кучеров обладал тонким музыкальным слухом и приятным баритоном. Он любил напевать романсы Чайковского, Римского-Корсакова, Рахманинова, Грига и других классиков [14]. По словам его приятеля П. Т. Гарина, Кучеров, прослушав в первый раз оперу, мог «повто-

рить всю ее чуть не с начала до конца». Будучи сам большим любителем серьезной инструментальной музыки и знатоком вокального искусства, Кучеров позаботился о том, чтобы дать своим детям Льву<sup>9</sup>, Михаилу и Ольге, кроме общего, музыкальное образование. Ему удалось воспитать дружную музыкальную семью, которая притягивала к себе многих друзей. В доме Кучеровых по вечерам часто музицировали, нередко оба брата или брат, и сестра исполняли на рояле пьесы, написанные для четырех рук. Ольга Михайловна, кстати говоря, с отличием окончила С.-Петербургскую консерваторию по классу фортепиано и впоследствии выступала с концертами во Владивостоке.

Мы уже говорили, что еще в детские годы у Кучерова обнаружили большие способности к рисованию. Но увлечение химией, большая педагогическая нагрузка, семейные заботы по воспитанию детей на долгие годы отодвинули на задний план юношеские увлечения рисованием. И вот, как бы наверстывая упущенное, а скорее просто повинувшись велению чувства, Кучеров решил попробовать свои силы в живописи. А. Н. Витмер, увидев портреты П. Т. Гарина и его супруги, написанные М. Г. Кучеровым, вспоминал: «Это были портреты положительно большого мастера, незализанные, смело набросанные, главное схватившие душу оригиналов» [13, стр. 838]. Во время визита к Кучерову Витмер познакомился еще с некоторыми его работами. О себе Кучеров говорил: «... какой же я художник. Дилетант, да еще начинающий на склоне лет!» Этюды Кучерова дышали поэзией. Две картины, написанные им из окон своей квартиры, Витмер нашел

<sup>9</sup> Лев Михайлович Кучеров 30 мая 1904 г. окончил Петербургский университет с дипломом I степени. Будучи студентом старших курсов, он выполнил две экспериментальные работы под руководством А. Е. Фаворского. С 10 октября 1906 г. Л. М. Кучеров — сверхштатный ассистент кафедры химии Лесного института. Летний семестр 1907 г. он провел в заграничной научной командировке, работая в Лейпцигском университете. 19 октября 1907 г. он был назначен штатным ассистентом кафедры химии. Однако обстановка складывалась так, что Л. М. Кучеров, в отличие от своего отца, не надолго задержался в Лесном институте. 15 декабря 1907 г. ректор Петербургского университета направил директору Лесного института письмо, в котором уведомлял, что Л. М. Кучеров назначен лаборантом кафедры химии университета.

сочными и искренними. Они были отмечены тем «неуловимым», что отличает картину настоящего таланта от ремесленника [13, стр. 839]. Это было в 1908 г., вскоре Витмер выехал из Петербурга и вернулся только в январе 1911 г. За более чем двухлетний промежуток времени в жизни Кучерова произошли большие перемены. 1 июня 1910 г. директор Лесного института известил Кучерова, что 1 сентября 1910 г. истекает срок оставления его на пятилетие в должности и. о. экстраординарного профессора химии и просил, в случае желая продолжать службу, подать в Совет института заявление. В этот же день, т. е. 1 июня, Кучеров подал директору института заявление следующего содержания: «Вследствие письма Вашего Превосходительства от 1 июня 1910 г. за № 723 имею честь уведомить, что я не имею в виду по истечении тридцатилетней службы моей в институте ходатайствовать об оставлении меня на новое пятилетие. Исправляющий должность экстраординарного профессора М. Кучеров» [10, стр. 148]. Других документов об уходе из института в личном деле Кучерова не имеется. Но Витмер считал почему-то уход Кучерова из института вынужденным. Нелишне заметить, что Лесной департамент санкционировал увольнение Кучерова с 1 сентября 1910 г. только 10 декабря 1910 г. Получив отказ Кучерова от участия в конкурсе, Совет Лесного института послал в ряд газет объявление об открытии конкурса на занятие в институте должности экстраординарного профессора по кафедре химии. На конкурс среди других заявлений было подано прошение от магистра химии Е. В. Бирона [15]. По просьбе Совета Лесного института Кучеров ознакомился с трудами Бирона. Он писал: «Полагаю, ясно выступает серьезный облик ученого, недаром, несмотря на свои сравнительно молодые годы, успевшего уже составить себе известное имя не только у нас, но и за границей». Работы, выполненные под руководством Бирона, «столь же плодотворны, как и сделанные им собственноручно и самостоятельно, и отличаются по исполнению теми же достоинствами. А такое обстоятельство ясно говорит еще за его выдающиеся педагогические способности» [15, стр. 47—53].

Прощаясь с Михаилом Григорьевичем, его коллеги по институту писали: «Совет Императорского лесного института, расставаясь с Вами, как с профессором института



и своим сочленом, хотел бы этим обращением засвидетельствовать свое глубокое уважение к Вам и к Вашей многолетней деятельности в институте и вместе с тем отметить те стороны Вашей деятельности, которые навсегда оставят добрую память о Вас.

Будучи почти 40 лет связаны общей жизнью с институтом, Вы являлись в Совете старейшим представителем традиций, которые завещаны институту его деятельностью за этот длинный ряд лет. В течение всего этого времени институт во всех своих радостях и невзгодах встречал с Вашей стороны отношение, полное искренней отзывчивости и доброжелательства. В особенности заботы института о нуждах студенчества всегда находили в Вас сердечный отклик и живейшее содействие.

Вместе с тем институт имел в Вашем лице профессора, лекции которого, благодаря широким обобщениям, имели глубокое общеобразовательное значение для учащейся молодежи, на которую Вы вместе с тем влияли облагораживающе своими высокими нравственными качествами. В память Вашей многолетней педагогической деятельности в институте Совет постановил поместить Ваш портрет в химической лаборатории.

Совет надеется, что, расставшись с институтом, Вы сохраните добрую память о своей alma mater, с которой судьба связала Вашу педагогическую деятельность на протяжении нескольких десятков лет»<sup>10</sup>.

Студенты Лесного института преподнесли М. Г. Кучерову рукописный адрес: «Глубокоуважаемый Михаил Григорьевич! Мы, студенты Лесного института, сильно огорчены тем, что Вы покинули нашу среду. В тяжелые годы русской действительности, когда студенчество боролось за автономию, свободную высшую школу, Вы всегда морально поддерживали нас, неуклонно и мужественно отстаивая наши интересы. В лице Вас студенчество теряет высокоуважаемого профессора и чуткого, всегда отзывчивого на нужды студентов друга молодежи. И мы верим, что студенчество никогда не забудет Вас и будет вспоминать о Вас, как о гуманном, стойком в своих убеждениях, непоколебимом на своем посту человеке»<sup>11</sup>.

<sup>10</sup> Адрес Совета Лесного института М. Г. Кучерову. Личный архив В. И. Кучеровой.

<sup>11</sup> Адрес студентов Лесного института М. Г. Кучерову.

А вот письмо от 11 ноября 1910 г. бывшего ученика Кучерова: «Искренне уважаемый Михаил Григорьевич! Вернувшись из летней командировки в степные леса, я узнал, что бывшие Ваши товарищи и сослуживцы прощались с Вами за домашней застольницей. Очень сожалею, что меня не было среди них и что я даже не знал и о дне, когда это состоится. Как бывший Ваш ученик, а впоследствии сослуживец, я хотел бы присоединиться к числу тех из них, которые душевно скорбят об уходе Вашем из нашей институтской семьи. С Вашим уходом она теряет честного, прямого и идейного деятеля, голос которого не боялся звучать диссонансом среди других в дни, когда всем жилось тяжело. Добрым словом вспомнит Вас и мыслящее студенчество. Сердечно желаю Вам, дорогой учитель, сил, здоровья и бодрости духа на многие годы для дальнейшей Вашей плодотворной работы. Преданный Вам А. Фомичев»<sup>12</sup>.

Оставив педагогическую работу, М. Г. Кучеров, будучи человеком в высшей степени добросовестным, стал больше уделять внимания созданной и руководимой им химической лаборатории Министерства финансов. А. Н. Витмер после своего возвращения в январе 1911 г. в Петербург посетил, по приглашению Кучерова, его лабораторию. Он нашел ее хорошо оборудованной, с огромной библиотекой. В лаборатории вели исследовательскую работу молодые помощники Кучерова. По свидетельству Витмера, Кучеров «был свободен днем почти исключительно по праздникам, но зато каждым праздником я старался воспользоваться, чтобы прислушиваться к той оценке, которую дает картинам настоящий талант» [13, стр. 843]. Витмер вел речь о посещении художественных выставок в обществе Кучерова и его приятеля Гарина.

Весной 1911 г. Витмер с Гариным присутствовали на сеансе у художника Харитонов, который писал портрет Кучерова. После этого Витмер посетил ученого, который во время визита принялся писать углем портрет Витмера. Витмер пришел от портрета в восторг, но Михаил Григорьевич «остался недоволен и хотел стереть». «Я,— писал Витмер,— умолял не делать этого, то же говорила дочь его, симпатичнейшая Ольга Михайловна» [13, стр.

<sup>12</sup> Личный архив В. И. Кучеровой.

849]. Через неделю Витмер снова был у Кучерова, но увидел только картон: Михаил Григорьевич стер все и приступил к новому портрету. Предстоял еще сеанс, но ему не суждено было сбыться. Старший сын Кучерова — Лев Михайлович сообщил Витмеру 27 мая 1911 г. по телефону: «Отец вчера, возвратясь из лаборатории, серьезно заболел сердечным припадком». Витмер вскоре поехал к Кучерову, его встретили оба сына, жившие в разных квартирах, но по очереди дежурившие у отца. Они были настроены бодро, «выздоровление шло, казалось, медленным, но прочным темпом». «Ни мне, — писал Витмер, — ни Гарину даже в голову не приходило, что сердце у Михаила Григорьевича было не в порядке» [46, стр. 850].

Витмер и Гарин были старше Кучерова, давно страдали сердечными болезнями и, конечно, не ждали, что ученый раньше их уйдет из жизни. А сколько еще в нем таилось творческих сил! Витмер первый подметил у Кучерова большой литературный талант, прочитав презентованный ему Кучеровым, незадолго до болезни, отдельный оттиск статьи из Журнала Русского физико-химического общества «Памяти П. А. Лачинова» [4]. Несмотря на строго научное ее содержание, «все... было изложено так просто, понятно, таким хорошим русским языком, без многоэтажного нагромождения друг на друга хитрых слов, что чтение положительно увлекало» [13, стр. 851]. Когда Витмер сказал Кучерову, что прочитал статью, не отрываясь, Михаил Григорьевич «мило, застенчиво, конфузясь, заметил: «А знаете, мне ведь почти то же сказал Дмитрий Иванович Менделеев, начал было, говорит, просматривать, да так и не мог заснуть, пока не кончил всей статьи» [13, стр. 830]. Витмер высказал убеждение, что если бы Михаил Григорьевич занялся литературой, «то проявил бы себя и на этом поприще так же ярко, как его бывший профессор Энгельгардт» [13, стр. 851].

Все, знавшие Кучерова, мысленно желали ему быстрого выздоровления. Но приступы грудной жабы, которой Кучеров страдал в последние годы своей жизни, участились и обострились, 13 июня 1911 г. в 3 часа дня М. Г. Кучеров скончался от разрыва сердца. На следующий день 14(27) июня 1911 г. в газете «Новое время» было опубликовано объявление родственников о кончине профессора и был помещен некролог, написанный А. Н. Витмером [16].

15 июня 1911 г. Кучеров был похоронен на Смоленском кладбище в Петербурге.

В июльской книжке «Исторического вестника» был помещен некролог о Кучерове, написанный также А. Н. Витмером [17].

Профессор Лесного института Г. О. Морозов поместил в Известиях Лесного института за 1912 г. небольшую статью «Памяти М. Г. Кучерова». В ней он привел полностью текст адреса М. Г. Кучерова от ученых — членов Совета Лесного института, так как его содержание «хорошо определяет его нравственный облик, его значение в жизни института и отношение к нему коллег». От себя Морозов заметил: «Будучи талантливым химиком, М. Г. был вообще талантливым, разносторонним человеком, это была натура высокохудожественная и необычайно красивая в своей душевной мягкости, редкой отзывчивости, поразительной доброте» [18].

В 1913 г. в Известиях Лесного института появился некролог «Михаил Григорьевич Кучеров», написанный его преемником по кафедре химии Е. В. Бироном. Он довольно обстоятельно познакомился с материалами личного дела Кучерова, хранившегося в Лесном институте, с некоторыми его научными трудами, которые принесли ему известность в химическом мире и среди членов Русского химического общества. Бирон написал некролог, побуждаемый чувством благодарности к Кучерову, желанием увековечить его научную деятельность в стенах Лесного института. Бирон писал: «Будучи знаком с Михаилом Григорьевичем, лишь как с членом по Химическому обществу, я совершенно не знаю его частной и личной жизни. Но не могу не отметить одну личную черту Михаила Григорьевича, проявлявшуюся настолько ярко, что ее не мог не заметить и человек посторонний. Это — его любовь к молодежи, проявлявшаяся во внимании и горячем сочувствии к научным успехам молодых сотоварищей. Много раз случалось видеть и слышать, как Михаил Григорьевич скорбел и возмущался, что молодежь, посвящая себя науке, часто не встречает у своих учителей надлежащего руководства и поддержки» [19, стр. IX]. Не только Бирон, но позднее и Витмер в своей статье о Кучерове отмечал большую популярность Кучерова среди студентов Лесного института. При встрече с Витмером один из них сказал: «Кучеров сам увлекался и нас

увлекал своим ясным изложением, своими смелыми выводами, широкими обобщениями, широким кругозором. Лекции его были какими-то одухотворенными и не только доставляли удовольствие, а подчас просто наслаждение» [13, стр. 852]. В лице Кучерова студенческая молодежь уважала профессора-демократа, не боявшегося смело отстаивать свои взгляды и бороться за автономию высшей школы. «Левые» взгляды Кучерова оказали особо сильное влияние на его младшего сына Михаила. Он принимал участие в студенческих волнениях и был исключен из С.-Петербургского университета. Вследствие этого был вынужден выехать за границу и завершить университетское образование в Страсбурге.

Вспоминая свои студенческие годы в Лесном институте в период 1907—1910 гг., Н. И. Никитин [20] указывал, что некоторые из профессоров в то время даже со своими ассистентами держались «обособленно». Получить возможность поработать (сверх обязательных практических занятий) в лаборатории такого ученого иногда было делом не простым. Недаром профессор М. Г. Кучеров (лекции которого по химии я тоже слушал) возмущался тогда, что «молодежь, посвящающая себя науке, часто не встречает у своих учителей надлежащего руководства и поддержки». Все вместе взятое заставляет присоединиться к Витмеру, который в конце своей статьи о Кучерове писал: «И вот ни одной, положительно ни одной слабой, расхолаживающей черточки не удалось мне подметить в покойном Михаиле Григорьевиче Кучерове...» [13, стр. 854]. Остается повторить сказанное Е. В. Бирном: «Любовь к научному труду никогда не иссякала у Михаила Григорьевича и, судя по тому, что он дал науке, можно смело сказать, что при более благоприятных условиях он был бы из первых в любимой им области человеческой деятельности» [19, стр. IX].

---

**Научные исследования.**  
**Открытие реакции**  
**жидкофазной каталитической гидратации**  
**ацетиленовых углеводов**

## 1

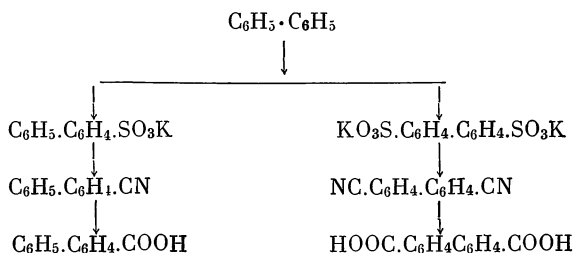
В 1873 г. М. Г. Кучеров опубликовал статью, посвященную изучению некоторых производных дифенила [1].

К исследованию дифениловых соединений Кучеров приступил, по-видимому, по предложению А. Н. Энгельгардта и П. А. Лачинова. Успешно начав исследования в области химии дифенила, Энгельгардт в 1870 г. был арестован по подозрению в участии в студенческих волнениях и затем выслан из Петербурга в свое родовое имение Батищево Дорогобужского уезда Смоленской губернии под надзор полиции. Продолжать исследовательскую работу Энгельгардт уже не мог, и он послал свою последнюю статью в соавторстве с Лачиновым в Журнал Русского химического общества под названием «Химические заметки» из места своей ссылки. В заметках по поводу дифениловых соединений было сказано: «Трудности и в особенности медленность приготовления дифенила, были причиною, что весь почти семестр прошел в приготовлении материала, и мы мало успели сделать нового, да притом та часть приготовленных новых соединений, а главное часть заметок, писанных во время работы, была затеряна, и большая часть препаратов осталась не анализированными» [2, стр. 183—184].

М. Г. Кучерову, взявшемуся за разработку этой темы, предстояло получить дифенил, провести его сульфирование, калиевые соли дифенилсульфокислоты отделить от дифенилдисульфокислоты, найти условия для превращения калиевой соли дифенилсульфокислоты в цианистый дифенил<sup>1</sup> с очищением и анализом последнего на со-

<sup>1</sup> Или, как его тогда называли, «синеродистый дифенил».

держание азота. Далее Кучеров должен был омылением нитрила получить дифенилкарбоновую кислоту в аналитически чистом виде, провести элементарный анализ кислоты и описать ее аммонийную, калиевую и бариевую соли. Наконец, ему надлежало повторить получение дисинеродистого дифенила по способу Энгельгардта и Лачинова с очисткой, анализом на содержание азота и последующим превращением динитрила в дифенилдикарбоновую кислоту, которую необходимо было проанализировать и приготовить из нее аммонийные и калиевые соли. Если, по тем временам, одно приготовление дифенила отнимало у экспериментатора много времени, то превращение его путем последовательных, по крайней мере, шести операций в кислоты дифенилового ряда:



естественно, требовало во много раз больше времени. Если приступивший к научно-исследовательской работе 1 апреля 1872 г. меньше чем за год осуществить не только различные синтезы, но и проделать анализы вновь полученных соединений, т. е. все то, о чем 29 марта 1873 г. Лачинов доложил на заседании Отделения химии Русского физико-химического общества. Каждый, кто знаком с условиями работы химиков-органиков в 70-е годы прошлого века, на этот вопрос ответит, без сомнения, отрицательно. Следовательно, с уверенностью можно считать, что к научной работе Кучеров приступил, будучи студентом 3-го курса, т. е. с августа—сентября 1870 г. После завершения указанных работ в научных исследованиях Кучерова наступил перерыв, о причинах которого мы уже говорили.

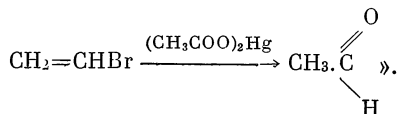
В 1881 г. ученый выбрал в качестве самостоятельной темы исследование свойств непредельных галогенопроизводных типа бромистого винила. Вопрос о

предпосылках, способствовавших открытию реакции каталитической жидкофазной гидратации ацетиленовых углеводородов, не получил до сих пор должного освещения. О предшественниках Кучерова в литературе имеются различные мнения. Е. В. Бирон назвал в числе предшественников Зайцева и Глинского<sup>2</sup>. Бирон не придал значения инициалам перед фамилией Зайцева. Было поэтому неясно, кто из трех известных казанских химиков-органиков, носивших фамилию Зайцевых — Константин, Александр или Михаил (Михайлович), занимался вместе с Глинским изучением взаимодействия бромистого винила с ацетатом окиси ртути? После длительного перерыва на этот вопрос о предшественниках Кучерова ответили В. В. Челинцев и К. Б. Пиотровский. В статье, посвященной пятидесятилетию реакции Кучерова, из числа химиков, которые до него испытали действие уксуснокислой ртути на бромистый винил, они назвали только А. М. Зайцева [4]. Позднее в разделе, под названием «Истоки современных изысканий в области молекулярных перегруппировок» обзорной статьи С. Н. Данилов привел историческую справку следующего содержания: «Еще ранее А. М. Зайцев и Глинский изучали действие окислов металлов на бромистый винил и заметили, что этот непредельный бромид, будучи устойчивым при других реагентах, легко, уже даже при комнатной температуре, превращается в присутствии уксуснокислой ртути в уксусный альдегид... Позже реакцией замещения брома в бромистом виниле занимался в Петербургском институте сельского хозяйства и лесоведения (ныне Лесотехническая академия) Михаил Григорьевич Кучеров (1850—1911) — ученик профессоров П. А. Лачинова (1837—1891) и Н. Н. Соколова (1824—1877)» [5, стр. 1927]. Таким образом, Данилов отдал предпочтение А. М. Зайцеву. Это мнение Данилова нельзя считать случайным. В большой обзорной статье «Молекулярные перегруппировки и внутримолекулярное окисление—восстановление» в четвертом ее разделе «Изомеризация непредельных спиртов в альдегиды и кетоны» Данилов писал [6]: «Впервые превращение непредельных бромидов при действии уксуснокислой ртути было описано А. М. Зайцевым и студентом

<sup>2</sup> Не указывая инициалов и не давая ссылки на их оригинальную статью.



Глинским на примере бромистого винила:



Далее в этой же статье Данилов повторил сказанное: «Свои исследования по гидратации ацетилену М. Г. Кучеров начал с повторения опытов А. М. Зайцева и студента Глинского, получивших из бромистого винила в присутствии свинцовых и ртутных солей уксусный альдегид».

А. Д. Петров в своем докладе «Памяти Михаила Григорьевича Кучерова» [7] на Первом Всесоюзном совещании по истории отечественной химии в 1948 г. назвал Зайцева и Глинского предшественниками Кучерова. Вскоре в статье «Реакция М. Г. Кучерова» Петров [8] исправил допущенную ранее неточность и привел инициалы Зайцева. Предшественником Кучерова Петров считал А. М. Зайцева, о чем можно судить по приведенной литературной ссылке<sup>3</sup>. С таким мнением была, в свое время, согласна М. С. Пешекерова, так как в докладе «Михаил Григорьевич Кучеров» [9] она повторила всем известные сведения о реакции «Зайцева—Глинского» и не выступила против мнений В. В. Челинцева, К. Б. Пиотровского, С. Н. Данилова и А. Д. Петрова.

Все упомянутые выше химики принимали за предшественника Кучерова наиболее прославившегося в органической химии и воспитании научной молодежи Александра Михайловича Зайцева. Это произошло потому, что никто из указанных ученых не познакомился с подлинным историческим документом — оригинальной статьей Зайцева, помещенной в *Zeitschrift für Chemie* за 1867 г. [10], а пользовались краткими сведениями из нее, приведенными Кучеровым и повторенными позднее Бироном [3]. Такой подход к историческому исследованию, выражаясь словами А. М. Бутлерова, привел к «неловкому положению», которого можно было легко избежать, открыв названный выше немецкий журнал на странице 675. Здесь

<sup>3</sup> А. М. Зайцев, Г. Н. Глинский. С., 1867, 675. В этой ссылке допущены две ошибки: 1) Глинский не выступал в качестве соавтора и 2) А. Д. Петров указал на «С» (*Chemisches Zentralblatt*), а фактически статья была напечатана в *Zeitschrift für Chemie*.

начинался текст сообщений из лаборатории технической химии Казанского университета от имени приват-доцента Константина Зайцева [10]. Впервые ссылку на Константина Михайловича Зайцева привел С. Р. Сергиенко в своей статье «Роль русской органической химии в развитии промышленности» [11]. Сергиенко предпослал открытию реакции каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов М. Г. Кучеровым, оказавшей большое влияние на развитие химической промышленности, историческое введение. В нем Сергиенко нашел уместным отметить начало изучения реакции гидратации ацетилена французским химиком Бертло, затем открытие К. Зайцевым и Глинским [10] реакции превращения галоидных винилов в уксусный альдегид под воздействием  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ , которой позднее заинтересовался Кучеров. Наконец, Сергиенко отметил исследования А. П. Эльтекова, которые привели его к известному выводу, что виниловые спирты неустойчивы и изомеризуются в уксусный альдегид или кетоны. На основании этой исторической справки Сергиенко заключил: «Таким образом, исследованиями Зайцева и Глинского и Эльтекова была подготовлена почва для открытия Кучеровым реакции каталитической гидратации ацетилена, определившей пути технического синтеза уксусной кислоты» [11, стр. 217]. Точка зрения Сергиенко была затем повторена Ю. С. Мусабekовым в статье, посвященной 100-летию со дня рождения М. Г. Кучерова [2]. Вскоре Мусабekов в книге «История органического синтеза в России», сославшись на статью Сергиенко, повторил сказанное им ранее: «Предшественниками М. Г. Кучерова в изучении каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов были К. Зайцев, Г. Глинский и А. П. Эльтеков» [13].

Представленные выше материалы позволяют, нам кажется, покончить раз и навсегда с этим вопросом и считать одним из предшественников М. Г. Кучерова не А. М. Зайцева, а Константина Михайловича Зайцева. Но остается нерешенным, даже более того — осложненным, вопрос о подлинных предшественниках Кучерова. Мы считаем преждевременным входить в обсуждение этого существенного вопроса исторического исследования и должны сначала рассмотреть и оценить данные экспериментальных исследований, имеющих определенное отношение к реакции М. Г. Кучерова.

Принимая во внимание то обстоятельство, что из всех реакций, свойственных ацетиленовым углеводородам, по своим конечным продуктам наиболее близкой к реакции Кучерова является реакция гидратации ацетиленовых углеводородов под воздействием серной кислоты, мы считаем необходимым рассмотреть материалы исследований в этой области, начиная с работ Марселена Бертло. Беспристрастная оценка опытных данных и объяснений полученных результатов позволит выяснить, сыграли ли исследования Бертло и других химиков стимулирующую роль в открытии Кучеровым оригинальной реакции гидратации  $\{C_nH_{2n-2}\}_{\equiv}$ . Кроме того, эти материалы могут оказаться полезными для историографов Бертло, тем более, что в книге Ю. С. Мусабекова «Марселен Бертло» не отмечены работы Бертло в области гидратации ацетиленовых углеводородов [14].

Установив факт поглощения этилена и пропилена серной кислотой, Бертло кипячением с водой полученных алкилсерных кислот впервые синтезировал этиловый и пропиловый<sup>4</sup> спирты [15]. Эту реакцию Бертло применил к полученному им ацетилену [16] и затем к аллилену<sup>5</sup> [17]. Бертло показал, что при интенсивном встряхивании ацетилен поглощается концентрированной серной кислотой. Полученное вещество Бертло принял за ацетилсерную кислоту<sup>6</sup>. Если эту кислоту очень осторожно разбавить водой и насытить углекислым барием, то, после фильтрации от  $BaSO_4$ , из фильтрата, по свидетельству Бертло, при испарении выделяется кристаллическая бариевая соль ацетилсерной (винилсерной) кислоты. Несмотря на это исключительно благоприятное обстоятельство, Бертло, по неизвестной причине, не проанализировал впервые им полученную бариевую соль. Вместо этого Бертло нагревал

<sup>4</sup> Тогда еще не существовало понятие о вторичных спиртах. Бертло не знал, что получил впервые вторичный изопропиловый, но не пропиловый спирт.

<sup>5</sup> Аллилен был открыт В. Савичем [18] и В. В. Марковниковым [19]. Название этому углеводороду, еще неизвестному, было дано Бертло [20] по аналогии с пропилом  $C^6H^7$  и пропиленом  $C^6H^6$  и аллилом  $C^6H^5$  и аллиленом  $C^6H^4$  (эмпирические формулы даны по Бертло).

<sup>6</sup> Старинное название радикала  $C_2H_3$  (винила).

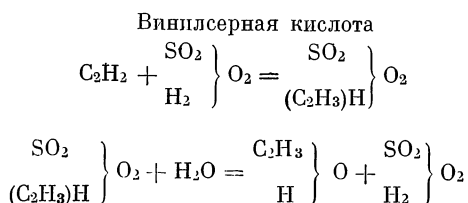
разбавленную водой ацетилсерную кислоту и из дистиллята получил жидкость, несколько более летучую, чем вода, с сильным раздражающим запахом, растворимую в 10—15 частях воды, способную высаливаться из водного раствора  $K_2CO_3$ , но не  $CaCl_2$ .

Бертло, не сделав элементарного анализа этой жидкости, принял ее за ацетиленовый (виниловый) спирт состава  $C^4H^6O^2$ , отличающийся от обыкновенного спирта  $C^4H^6O^2$  на два эквивалента водорода<sup>7</sup>. Бертло сослался тогда на трудности получения больших количеств ацетиленга, что помешало ему более подробно изучить перечисленные соединения, и он намеревался в будущем восполнить этот пробел. Работая со сравнительно небольшими количествами ацетиленга, и особенно аллиленга, Бертло [21] обнаружил существенное различие в свойствах между ними. Оказалось, что аммиачный раствор  $Cu_2Cl_2$ , содержащий хлористый аммоний, осаждает только ацетилен. Этот способ мог служить для разделения ацетиленга от аллиленга. Кроме того, аллилен с большей скоростью и в большем количестве поглощался серной кислотой, чем ацетилен. Продукт гидратации аллиленга — так называемый изоаллиловый спирт, Бертло [17] описал как менее летучую, чем ацетон, жидкость с более острым запахом, высаливаемую поташом из водных растворов.

Вот коротко те результаты, которые были получены Бертло при изучении взаимодействия ацетиленовых углеводородов с  $H_2SO_4$ . Эти реакции были объяснены Бертло совершенно аналогично с реакциями  $C_nH_{2n}$  с  $H_2SO_4$ . Несмотря на далеко не полное описание свойств ацетиленового спирта (ацетиленгидрата), сведения о нем, сообщенные Бертло, вошли во многие учебные руководства по органической химии. В этом не было ничего удивительного, так как о простейшем представителе углеводородов ряда  $\{C_nH_{2n-2}\}_{\equiv}$  — ацетилене сведения заимствовали преимущественно из мемуаров Бертло. В руководстве Д. И. Менделеева «Органическая химия» было приведено [22]: «Сверх того, ацетилен соединяется с  $Br_2$  и поглощается, как этилен, крепкою серною кислотой. Такая серная кислота, разведенная водою, при кипячении выделяет летучую жидкость, которую Бертло считает за низший гомо-

<sup>7</sup> Бертло, придерживаясь эквивалентных весов для  $C = 6$ ,  $O = 8$ , выражал своими формулами отношения эквивалентов элементов.

лог аллилового спирта  $C^2H^4O''$ ). Более подробно этот материал был представлен во «Введении к полному изучению органической химии» А. М. Бутлерова [23]. Здесь были приведены даже уравнения:



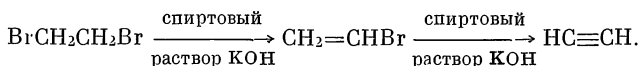
«Так же может получаться виниловый спирт двойными разложениями из иодистого винила  $C_2H_3I$  (А. Семенов)». Ниже Бутлеров сообщал некоторые подробности о виниловом и аллиловом спиртах: «О первом известно только, что он кипит несколько ниже  $100^\circ C$ , второй спирт кипит около  $103^\circ C$  и обладает способностью жадно соединяться с бромом, образуя тело  $C_3H_6Br_2O$ ».

Много лет спустя, по предложению немецкого химика Р. Фиттига, изучением взаимодействия аллилена с серной кислотой занимался Шрое. Фиттиг, осуществив реакцию конденсации ацетона под действием серной кислоты в мезитилен, высказал предположение, что ацетон вначале расщепляется на воду и аллилен, который полимеризуется затем в мезитилен [24]. Хотя это предположение уступило место объяснению А. Байера [25], согласно которому мезитилен является продуктом конденсации самого ацетона, с чем согласился Фиттиг [26], однако последний поручил Шрое выяснить, может ли аллилен превращаться в мезитилен под действием серной кислоты. Об отношении аллилена к серной кислоте имелось лишь сообщение Бергло [17], о котором Фиттиг сказал: «aus denen so gut, wie Nichts ersichtlich ist» [26, стр. 18]. Шрое показал, что аллилен поглощается концентрированной серной кислотой и если после окончания реакции кислотную жидкость слегка разбавить водой и нагревать, то в отгоняющейся жидкости находится почти чистый мезитилен<sup>8</sup>. Но дело оказалось сложнее. Было установлено, что при реакции аллилена с серной кислотой образуется не мезитиленсуль-

<sup>8</sup> Идентифицирован в виде динитромезитилена (т. пл.  $86^\circ C$ ).

фокислота, а так называемая аллиленсульфокислота, дающая кристаллическую, очень легко растворимую в воде бариевую соль. В ней было найдено 36,24% бария; для  $(C_3H_3SO_3)_2Ba$  было вычислено 36,53% бария.

Повторяя опыты с использованием больших количеств очищенного аллилена, Шрое сделал новое наблюдение [27], когда он кислую жидкость, после поглощения аллилена, осторожно разбавил большим количеством воды. Полученная кислая жидкость была нейтрализована на холоду углекислым барием и  $BaSO_4$  отфильтрован. Фильтрат подвергался перегонке. Из отгона при помощи поташа было высолено значительное количество ацетона, в остатке от перегонки находилась упомянутая выше Ва-соль. Получив при данных условиях ацетон, а не мезитилен, Шрое заявил, что описанное Бертло [17], под названиями аллиленгидрата, или изоаллилового алкоголя, вещество относится к несуществующим соединениям. Вышло так, что Фиттиг и Шрое, разрешая вопросы, связанные с превращениями алифатических соединений в ароматические, выступили с резонной критикой Бертло. Статьи Фиттига и Шрое побуждали к проверке данных Бертло [16], касающихся гидратации самого ацетилен. Через два года появилась статья Лагермарка и Эльтекова [28]. Харьковские химики работали с ацетиленом, полученным по методу М. М. Мясникова [29]:



Полученный ацетилен поглощался серной кислотой, кислая жидкость осторожно разбавлялась водой, при этом ощущался явственный запах уксусного альдегида. При перегонке жидкости было получено небольшое количество масла с раздражающим запахом, напоминающим запах кротонового альдегида. Для выяснения химической природы этого масла оно было окислено окисью серебра. Выделенная из Ag-соли органическая кислота отгонялась с водяным паром и переводилась в Ва-соль. Наконец, из Ва-соли была выделена органическая кислота с т. пл. 71—72°С, которая без анализа была принята за кротоновую кислоту. Несмотря на качественный характер опытных данных, Лагермарк и Эльтеков смело заявили: «После этих опытов не осталось сомнения в том, что вещество,

принятое Бертло за виниловый спирт, есть кротоновый альдегид, окислением переходящий в кристаллическую кислоту» [28, стр. 229], и сделали вывод, что ацетилен вначале образует уксусный альдегид, уплотняющийся под действием разбавленной серной кислоты в кротоновый альдегид:  $C_2H_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O$ ;  $2C_2H_4O - H_2O \rightarrow C_4H_6O$ . Повторив одну из реакций с аллиленом, до них проведенную Шрое, Лагермарк и Эльтеков получили тоже ацетон:  $CH_3C \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3$ . Кроме того, они испытали действие серной кислоты на валерилен Ребуля [30] и получили вещество, по-видимому, алкогольной природы<sup>9</sup>.

Статья двух малоизвестных в то время химиков, научный аппарат которой оставлял желать много лучшего, с довольно резкой критикой прославленного синтетика Бертло, должна была вызвать реакцию. Она выразилась, прежде всего, в выступлении самого Бертло [31]. Он обратил внимание Лагермарка и Эльтекова на то, что их опыт длительного окисления предполагаемого кротонового альдегида плохо гармонирует со свойствами этого альдегида, который, по описанию А. Кекуле [32], легко окисляется, даже кислородом воздуха, в твердую кротоновую кислоту. Бертло деликатно заметил, что не следует ли объяснить наличие следов кротонового альдегида за счет винильных соединений, находившихся в виде примеси в ацетилене, использованном Лагермарком и Эльтековым. Бертло продолжал настаивать на том, что ацетилен после обработки концентрированной серной кислотой и водой дает ацетиленгидрат. В подтверждение Бертло привел опыты, проведенные им еще в 1863 г. После 100-часового нагревания при  $100^\circ C$  ректифицированного<sup>10</sup> ацетиленгидрата с уксусной кислотой в запаянных трубках около 10% теоретического количества уксусной кислоты было нейтрализовано. Примерно такой же результат был зарегистрирован, когда смесь тех же количеств ацетиленгидрата и уксусной кислоты сохранялась в запаянной трубке в течение 6 лет. На основании этих опытов Бертло сделал вывод, что в так называемом ацетиленгидрате уже находилось или образовывалось под действием уксусной кислоты в преобладающем количестве неэтерифи-

<sup>9</sup> Позднее валерилен был идентифицирован как несимметричный диметилаллен.

<sup>10</sup> Бертло и на этот раз не указал точной температуры кипения ацетиленгидрата (винилового спирта).

цируемое вещество. В заключение Бертло указал, что, сообщая о своих опытах с ацетиленгидратом, он хотел поделиться с химиками и обратить их внимание на то, с какой легкостью непредельные соединения могут изомеризоваться и изменять химические функции в зависимости от условий, в которых они были получены.

Вслед за Бертло на заседании Академии наук в Вене 5 июля 1877 г. было сделано сообщение от имени одного из учеников Либена — Симона Цейзеля [33] «О так называемом винилалкоголе (ацетиленгидрате)», которое легло в основу довольно пространный статьи Цейзеля «Об отношении ацетилена к концентрированной серной кислоте» [34]. Цейзель заметил, что неполное описание свойств ацетиленгидрата вызывает сомнение. С другой стороны, Цейзель старательно подчеркнул, что ацетилен, полученный по методу Мясникова, содержит в виде примеси бромистый винил. Из такого ацетилена Цейзель не получил ацетиленгидрата, или винилового спирта, а несколько миллилитров маслянистой с едким запахом жидкости, которая была окислена окисью серебра. Выделить в заметном количестве твердую кротоновую кислоту Цейзель не сумел и довольствовался наблюдением, что кислота имела «жирный кислотный» запах и затвердевала. Анализ Ag-соли этой кислоты дал результаты: I. 56,44% Ag; II. 55,66% Ag. Для  $C_4H_5O_2Ag$  вычислено: 55,96% Ag. Очищенный же от  $C_2H_3Br$  ацетилен поглощается серной кислотой и дает, по заключению Цейзеля, весьма стабильную кислоту — продукт присоединения двух молекул серной кислоты к молекуле ацетилена. После разбавления водой этой кислоты и нагревания до кипения Цейзель не обнаружил в дистилляте ни винилового спирта, ни уксусного, ни кротонового альдегида, хотя в опыт бралось 12—14 г ацетилена. Используя такие количества ацетилена, Цейзель, даже при небрежной работе с 50%-ными потерями материала, должен был бы иметь в руках не менее 50 г стабильной, как он считал предположительно, этилидендисульфокислоты. Фактически после удаления избытка серной кислоты Цейзель так и не смог выделить хотя бы небольшое количество Ва-соли этой кислоты для проведения анализа. Комментарии здесь излишни. Можно лишь выразить удивление — как такая слабая во всех отношениях статья появилась в почтенном немецком журнале, а ее автор — начинающий химик, слишком много



взяв на себя, решился на категорические заключения, которые вскоре были признаны ошибочными.

Выступления Бертло и Цейзеля могли насторожить ученых. Они сошлись во мнении, что кротоновый альдегид получается из бромистого винила, но резко разошлись в другом вопросе. По Бертло, очищенный ацетилен путем последовательных обработок серной кислотой и водой дает начало виниловому спирту, по Цейзелю, — нелетучей, гипотетической, этилидендисульфокислоте.

Своими явно противоречивыми данными и замечаниями, задевавшими престиж, Бертло и Цейзель вызвали новое выступление Лагермарка и Эльтекова [35]. На этот раз харьковские химики провели исследование с очищенным ацетиленом, но все равно получили в конечном итоге кротоновый альдегид, который был превращен в кротоновую кислоту с т. пл.  $72^{\circ}\text{C}$ . Оставалось только выяснить «не обладает ли кротоновый альдегид некоторыми из тех свойств, которые приписывает Бертло виниловому спирту и по которым, по мнению Бертло, виниловый спирт отличается от кротонowego альдегида» [35, стр. 76]. Получив по способу Кекуле [36] кротоновый альдегид с т. кип.  $102,5\text{—}103^{\circ}\text{C}$  (748 мм), Лагермарк и Эльтеков подвергли смесь 1 вес. ч. его с 2 вес. ч. ледяной уксусной кислоты нагреванию в запаянных трубках в течение 100 час. при  $100^{\circ}\text{C}$ . После вскрытия трубок было установлено, что часть уксусной кислоты, эквивалентная ее расходу на этерификацию 9,08% винилового спирта, была израсходована.

Таким образом, Лагермарк и Эльтеков, неожиданно для себя, обнаружили важное ограничение, с которым должны были впредь считаться химики-органики. Расход органической кислоты нельзя, безоговорочно, было считать безусловным доказательством наличия в исследуемом продукте вещества алкогольной природы. На основании этих опытов можно было ожидать еще более полного взаимодействия кротонowego альдегида с уксусным ангидридом. Лагермарк и Эльтеков показали, что при этом получается вещество с т. кип.  $205\text{—}210^{\circ}\text{C}$ . По данным элементарного анализа и определения плотности пара, этому веществу отвечала следующая брутто-формула:  $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}.\text{CH}(\text{OCOSH}_3)_2$ <sup>11</sup>.

<sup>11</sup> Двацетат кротонилиденгликоля.

Если первая статья Лагермарка и Эльтекова была полностью напечатана в Известиях Немецкого химического общества [37], то о второй статье было кратко сообщено в этих же Известиях [38] и в *Chemisches Zentralblatt* [39]. В обоих сообщениях указывалось, что Лагермарк и Эльтеков настаивают на идентичности кротонового альдегида с виниловым спиртом Бертло. После этого ни Бертло, ни его незадачливый «полузащитник» Цейзель уже никогда впоследствии не отстаивали своих взглядов. Если в первой статье [16] Бертло не привел ни одного факта для доказательства алкогольной природы «замечательной жидкости», принятой им за ацетиленгидрат, но в последней статье [31], наверстывая давно упущенное, Бертло пытался доказать алкогольную природу винилового спирта.

Но факты оказались сильнее и заставили Бертло в 1877 г. признать, что описанное им ранее (под названиями ацетиловый спирт, ацетиленгидрат, виниловый спирт) вещество примерно на 90% содержит другое неэтерифицируемое соединение или в таковое превращается в момент нагревания с кислотой. Бертло, следовательно, приписал несуществующему веществу такие свойства, которые фактически принадлежали совсем другому соединению — кротоновому альдегиду. Вместо того чтобы признать свою ошибку, Бертло применил, мы бы сказали, тактику деликатного наступления, рекомендуя Лагермарку и Эльтекову впредь работать с чистым ацетиленом. Харьковские химики прислушались к совету Бертло — одного из известнейших химиков того времени, но получили снова не виниловый спирт, а кротоновый альдегид. В свою очередь, неоспоримые выводы из исследований Шрое, Лагермарка и Эльтекова должны были заставить авторитетного французского химика задуматься о вере в непогрешимость своей интуиции.

Рассмотрев работы по гидратации ацетилена и его гомологов под действием серной кислоты, мы считаем целесообразным отложить обсуждение вопроса — оказали ли они влияние на Кучерова, и сначала остановимся на истории изучения свойств и превращений винильных соединений.

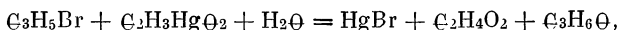
Начало более или менее систематических исследований винильных соединений относится к 60-м годам XIX столетия. Одни химики, как, например, А. Гофман [40], заинтересовались способностью бромистого винила превращаться в белый аморфный полимер, другие же пытались реакцией двойного обмена получить новые винильные производные. Так, М. М. Мясников [41] изучил взаимодействие эквивалентных количеств бромистого винила и уксуснокислого калия. Выступая в качестве пионера в изучении свойств галогенозамещенных олефинов, Мясников, очевидно, не сразу пришел к необходимости проводить реакцию в растворе этилового спирта и в жестких условиях, нагревая запаянные трубки при 150—170° С. Критерием начала реакции для Мясникова служил факт выделения бромистого калия. В итоге был получен, по выражению Мясникова, «весьма летучий» маслообразный, тонущий в воде, продукт, который, предположительно, без анализа был принят Мясниковым за уксуснокислый эфир. Но Мясникову не суждено было продолжать начатое исследование: он вскоре скончался от скоротечной чахотки. За пять последовавших лет появилась всего одна работа А. Семенова [42]. Он остановил свой выбор на иодистом виниле, считая его самым реакционноспособным среди галоидных винилов. Семенов описал метод получения иодистого этилена, но добиться заметного выхода иодистого винила он не смог. Никаких констант для  $C_2H_3I$  не было приведено, указывалось только, что реакция между эквивалентными количествами иодистого винила и щавелевокислого серебра проводилась в эфирной среде в запаянных трубках при 100° С. По описанию Семенова, реакция завершалась в течение 2—3 час. Из вскрытых трубок жидкость была декантирована. После испарения эфира должен был остаться виниловый эфир щавелевой кислоты, из которого действием аммиака Семенов намеревался получить виниловый спирт и оксамид. Но до этого дело не дошло. Семенов скороговоркой указал, что полученный им виниловый эфир щавелевой кислоты в присутствии воды постепенно выделяет щавелевую кислоту. В заключение он сообщил, что занят вопросом получения чистого винилового спирта. Нам понятно теперь, что Семенов, при любых условиях, не мог получить «чистый виниловый ал-

коголь»; понятно и то, что впоследствии он ничего не прибавил к своему сообщению, которое ввел в заблуждение химиков, в том числе и Бутлерова [23].

Вторая половина 60-х годов XIX столетия ознаменовалась рядом открытий, имевших большое научное значение и прямое отношение к работам Кучерова.

Е. Линнеман [43] обнаружил, что монобромпропилен ( $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$ . — *B. E.*) не реагировал с окисью серебра, щавелевокислым, роданистым серебром при  $100^\circ\text{C}$ , не изменялся при нагревании до  $120$ — $130^\circ\text{C}$  со смесью уксусной кислоты и уксуснокислого серебра, а с уксуснокислыми натрием и калием — даже при  $150$ — $200^\circ\text{C}$ . Так была открыта химическая пассивность галогена, связанного с углеродом, обладающим, как нередко говорили тогда, «свободным средством»<sup>12</sup>. Различие между изомерными галогенопроизводными аллильного и пропенильного типов на примере  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  (т. кип.  $44$ — $45^\circ\text{C}$ ),  $\text{CH}_2=\text{CClCH}_3$  (т. кип.  $23^\circ\text{C}$ ) было доказано несколько позднее Оппенгеймом [44]. Вскоре Линнеман совершенно неожиданно для себя открыл способ получения хлорацетона из бром- или хлорпропиленов при обработке их хлорноватистой кислотой в присутствии окиси ртути (реакция Л. Кариуса [45]). Линнеман наблюдал растворение окиси ртути и появление раздражающего запаха хлорацетона, который был выделен и имел т. кип.  $118$ — $120^\circ\text{C}$  [46]. Линнеман установил, что одна окись ртути не взаимодействует с монобромпропиленом.

Сопоставление результатов всех опытов привело Линнемана к предположению, что подвижность галогена при углероде с двойной связью возрастает, когда участвует соль ртути. С целью проверки Линнеман подверг многодневному нагреванию при  $100^\circ\text{C}$  монобромпропилен с раствором уксуснокислой окиси ртути в уксусной кислоте и констатировал превращение его в ацетон. Представив образование ацетона уравнением<sup>13</sup>:



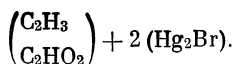
Линнеман подчеркнул, что действующим началом в этом синтезе, равно в синтезе хлорацетона, следует считать «гидрат окиси ртути». Он хотел этим, очевидно, сказать,

<sup>12</sup> Т. е. углеродом, несущим двойную связь.

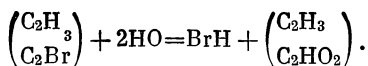
<sup>13</sup>  $\text{C} = 12$ ,  $\text{O} = 16$ ,  $\text{Hg} = 100$ .

что дело не в остатках кислот, а в основании окисных солей ртути. Линнеман в заключение выразил уверенность, что открытую им реакцию можно перенести на гомологи монобромпропилена. Это сообщение было подписано Линнеманом 5 февраля 1866 г., а 20 июля 1867 г. К. М. Зайцев отправил уже свои сообщения в *Zeitschrift für Chemie* [10], написанные по материалам экспериментальных исследований студента Глинского, которому К. М. Зайцев предложил, по аналогии с исследованием Линнемана<sup>14</sup>, изучить отношение хлористого и бромистого винила к уксуснокислой окиси ртути и хлорноватистой кислоте.

Если Мясников вынужден был прибегнуть к жесткому режиму проведения реакции  $C_2H_3Br$  с  $KO.COCH_3$  при  $150-170^\circ C$  и без ощутимого результата, то Глинский довольствовался нагреванием запаянных трубок с очищенным бромистым винилом и кристаллическим ацетатом окиси ртути на кипящей водяной бане. Окончание реакций легко определялось, во-первых, по исчезновению бромистого винила и, во-вторых, по образованию белого аморфного осадка. При открывании трубок ощущался сильный запах уксусного альдегида. Отогнанная при  $22^\circ C$  жидкость давала бисульфитное соединение и прекрасно образованные кристаллы альдегид-аммиака. Белый осадок в трубках, по данным Глинского, представлял собою соединение уксусного альдегида с бромистой ртутью. Анализ свежеприготовленного белого осадка хорошо согласовался с соединением состава<sup>15</sup>



Наилучшие условия его образования — проведение реакций без нагревания с соотношением 1 моль бромистого винила на 2 моля ацетата окиси ртути. В упрощенной форме Зайцев и Глинский представили осуществленную ими реакцию, как замещение брома в бромистом виниле на остаток воды:

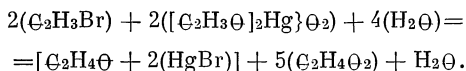


<sup>14</sup> В статье [10] К. М. Зайцев не привел ссылки на работы Линнемана.

<sup>15</sup> C = 6, O = 8, Hg = 100.

Воспроизвести эту реакцию действием влажной окиси серебра или окиси ртути на бромистый винил не удалось. Эти опытные данные с большими подробностями были описаны Глинским в его диссертации [47]. В ней он сообщил о причине, побудившей его к исследованию отношения бромистого винила к уксуснокислой окиси ртути. «Имея новый синтез ацетона Linnemana'a, на указание которого, как на пример параллельных работ, я обязан К. М. Зайцеву<sup>16</sup>, я исследовал это отношение бромистого винила в уксуснокислой окиси ртути и теперь изложу здесь как самый ход исследования, так и результаты их».

К факторам, имеющим существенное значение в превращении бромистого винила в уксусный альдегид, Глинский относил, кроме соли ртути, еще воду и уксусную кислоту. Ни Зайцев, ни Глинский не указали выхода уксусного альдегида в процентах от теоретического. Во втором разделе диссертации «Двойное соединение уксусного альдегида с бромистой ртутью» Глинский на основании анализа белого аморфного осадка выразил образование уксусного альдегида уравнением



Если образование ацетона в реакции Линнемана Глинский объяснил своеобразным взаимодействием гидроксила с неопредельным трехатомным остатком  $C_3H_3'''$  так, что «водород водяного остатка должен был присоединиться к гидрогенизированному углю, а кислород — к простому»<sup>17</sup>, то образование уксусного альдегида — как результат действия  $C_2H_3'''$  и  $CH_3COO'$  не друг на друга, а на воду, водороды которой превращают остатки уксусной кислоты в уксусную кислоту, а гидроксилы — винильные остатки в уксусный альдегид. Вместе с этим гидроксилы частично превращаются в воду, а свободный кислород окисляет одну из двух молекул уксусного альдегида в уксусную кислоту.

<sup>16</sup> В подстрочнике Глинский поблагодарил техническую лабораторию и «также лаборанта ее Константина Михайловича Зайцева за руководящие идеи и постоянное содействие его в моей работе» [47, стр. 258].

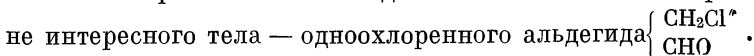
<sup>17</sup> К простому — следует понимать как «к негидрогенизированному углероду».

В «Введении к полному изучению органической химии», изданном на немецком языке, Бутлеров сделал добавление [48]: «Уксусный альдегид образуется также при нагревании бромистого винила с уксуснокислым серебром в запаянных трубках» (Глинский). Однако в статьях Глинского таких сведений не приводится.

Глинский описал реакцию между бромистым винилом и аммиачным раствором влажной окиси серебра, которая сопровождалась образованием серебряного зеркала, бромистого и углекислого серебра [47]. Применяв реакцию Линнемана к бромистому винилу, К. М. Зайцев и Глинский получили уксусный альдегид, но не заметили, как это случается, своеобразия данной реакции и отнесли ее к типу сложнопротекающих реакций обменного разложения.

Не ограничиваясь этим, Зайцев и Глинский с целью получения дихлоргидрина этилглицерина изучили взаимодействие хлорноватистой кислоты с бромистым и хлористым винилом. Они показали, что  $\text{HOCl}$  с  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  в качестве основного продукта дают хлоруксусный альдегид. В ходе реакции последний дает с каломелью очень лабильное кристаллическое вещество, распадающееся при попытке его выделения на хлоруксусный альдегид и каломель. Хлоруксусный альдегид был превращен в хлоруксусную кислоту с т. пл.  $62^\circ\text{C}$ . Анализ кислоты на содержание хлора дал хорошие результаты.

После этой работы творческое содружество К. М. Зайцева и Глинского прекратилось. С согласия Зайцева, Глинский по материалам, вошедшим в статью [10], написал диссертацию [47] для получения степени кандидата естественных наук. По рекомендации Бутлерова [49], она была напечатана в Ученых записках Казанского университета. В своем отзыве об этой диссертации Глинского Бутлеров указал, что наиболее важным результатом является «открытие Глинским давно отыскиваемого и крайне интересного тела — однохлоренного альдегида



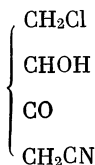
О первой части диссертации, в которой описывались превращения винильных соединений, Бутлеров не сделал никаких существенных замечаний. Он, следовательно, не придавал значения данным по превращению бромистого и хлористого винила в уксусный альдегид и не обратил внимания на связь этого исследования с работами Лин-

немана и на отдаленную связь с незаконченной работой Мясникова [4].

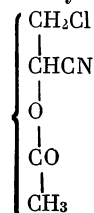
Г. Глинский, справившись быстро с поставленной перед ним задачей, не знал, что одновременно с ним Линнеман продолжал исследования в области открытой им реакции. Линнеман применил ее также к бромистому винилу [50]. Он обнаружил, что после 10—15-минутного нагревания на кипящей водяной бане запаянных трубок, содержащих смесь монобромэтилена с уксуснокислым раствором ацетата окиси ртути, слегка разбавленного водой, при вскрытии их ощущался сильный запах уксусного альдегида. После пятичасового нагревания реакция заканчивалась. Продуктами ее были уксусная кислота, соли закиси ртути, металлическая ртуть и небольшое количество ближе не исследованного газа. Линнеман тогда с сожалением указал на небольшие выходы продуктов в открытой им реакции. Из  $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CH}_2 \rightarrow$  ацетон, из  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CBrCH}_3 \rightarrow$  метилизопропилкетон были получены с выходами 15,2 и 10% от теорет. Эта статья была подписана Линнеманом 20 апреля 1867 г. Подчиняясь влиянию соблазнительной идеи получить, если не сам «эфилглицерин», так, по крайней мере, его производный, Глинский уже самостоятельно опубликовал статью «О цианхлоргидрине эфилглицерина и монохлоромолочной кислоте» [51]. Несмотря на многие недостатки этой статьи, материалы ее Глинский целиком поместил в изданной Казанским университетом его магистерской диссертации на тему: «О радикалах в органической химии» [52]. Мы не будем обсуждать статью и диссертацию Глинского, не имеющие непосредственного отношения к рассматриваемым в этой книге вопросам. Укажем лишь, что Бутлеров, оказавший поддержку студенту Глинскому, напротив, отрицательно отзывался о его магистерской диссертации [53]. Характерно, что Глинский, не прибавив ничего нового, осмелился выступить с сообщением «О цианхлоргидрине эфилглицерина» на заседании химической секции 4-го Съезда естествоиспытателей в Казани 24 августа 1873 г. [54]. По поводу его сообщения «последовали замечания членов секции». В своем выступлении Бутлеров обратил внимание собравшихся на неправильное объяснение Глинским строения промежуточного вещества, способного разлагаться гидролитически на уксусную и хлоромолочную кислоты [55]:



Строение по Глинскому:



Строение по Бутлерову:



Исчерпывающие комментарии к статье Глинского были даны А. Ф. Платэ [56]. Краткая справка о работах Глинского, последовавших после 1867—1868 гг., свидетельствует о том, что свернув с многообещающей дороги, он так и не приступил к намечавшимся синтезам с применением цинкорганических соединений [10, стр. 678], что стало характерной чертой творчества Казанской школы химиков-органиков. В руках Глинского дело, обещавшее в перспективе дать многое, свелось к решению таких мелких, чисто технических задач, как превращение хлормолочной кислоты в иодмолочную кислоту [57]. К этому следует прибавить, что после 1873 г. научных статей Глинского в Журнале Русского химического общества больше не появлялось.

В заключение коротко остановимся на исследовании Е. Баумана [58], которое в какой-то мере можно рассматривать как продолжение работ Линнемана применительно к винилгалогенидам, а с другой — как продолжение изучения полимеризации бромистого винила. Бауман сомневался в правильности данных Мясникова [41] и Семенова [42] по получению сложных эфиров с винильными радикалами. Он показал, что бромистый винил с свежеприготовленным KCN при 140—150° С, сухим или влажным AgCN практически не изменяется. Все это доказывало неспособность винилгалогенидов вступать в реакцию двойного обмена. Напротив, метилат натрия действовал на бромистый винил уже при комнатной температуре, продуктами этой реакции были ацитилен, метанол и очень небольшое количество жидких веществ с т. кип. 68—95° С. Бромистый винил под влиянием света полимеризовался в белое твердое вещество с удельным весом 2,075. Примесь иода задерживала полимеризацию бромистого винила. Столь необычные свойства бромистого винила Бауман со-

поставил под конец еще с превращением бромистого винила в уксусный альдегид, а хлористого винила — в хлоруксусный альдегид (К. Зайцев и Глинский).

Работа Баумана завершила исследования свойств галогенопроизводных общей формулы  $C_nH_{2n-1}Hal$  с галогеном при углероде с двойной связью, проведенные до 1874—1875 гг.

#### 4

Теперь уместно обратиться к первому сообщению М. Г. Кучерова [59] и сравнить его содержание с рассмотренными статьями Линнемана, К. М. Зайцева, Глинского и Баумана. В сообщении указывалось, что при взаимодействии бромистого винила со спиртовым раствором ацетата калия в запаянных трубках при 160—170° С и сухим ацетатом серебра при 150° С образуется уксусный эфир<sup>18</sup> и ацетилен. Эта работа ничего оригинального не представляла ни в смысле выбора взаимодействующих веществ, ни в методическом отношении. Она являлась повторением незаконченного исследования Мясникова [41] и по сравнению с работами указанных выше химиков была шагом назад, а не вперед. По-видимому, Кучеров не был в тот момент знаком с интересными исследованиями К. М. Зайцева и Глинского, не говоря уже о работах зарубежных химиков. Если бы ученый знал об этих исследованиях, то вряд ли бы П. А. Лачинову пришлось выступать с сообщением скромных и не до конца проанализированных данных Кучерова. Но может быть, Лачинов выступил от имени Кучерова в 1875 г. с целью заявки на продолжение исследований бромистого винила и т. п.

С момента появления первой протокольной заметки Кучерова до опубликования им первой статьи [60], посвященной изучению свойств бромистого винила, прошло около пяти с половиной лет. Так довольно продолжительно тянулся индукционный период. Как уже отмечалось, это было связано с значительными событиями в личной жизни Кучерова. В течение этого периода не появилось ни одной статьи с сообщением новых данных о реакции Линнемана [46]. Сам он после 1867 г. оставил

<sup>18</sup> Химическая природа этого эфира не была установлена, и о нем Кучеров впоследствии никогда не вспоминал.

эту область исследования, считая ее мало перспективной. Для К. М. Зайцева тема о превращениях винильных соединений являлась эпизодической. Глинский, зарекомендовав себя на первых порах настойчивым исследователем, перешел к изучению других вопросов, а вскоре вообще прекратил заниматься научной работой.

В заключение отметим напечатанные М. Д. Львовым [61] две заметки о фотополимеризации бромистого винила, имевших известное отношение к теме, над которой продолжал работать Кучеров. В них Львов подтверждал факты, ранее установленные Гофманом и Бауманом, в частности стабилизирующее влияние следов иода. Этим воспользовался Кучеров для предотвращения полимеризации бромистого винила.

Наконец, мы находим уместным кратко рассмотреть основные результаты исследований А. П. Эльтекова в области простых виниловых эфиров, которые были опубликованы до появления основополагающей статьи Кучерова. Кучеров никогда не ссылался на исследования Эльтекова, видимо потому, что в них как объекты исследования, так, в особенности, и реагенты значительно отличались от таковых в его собственных работах.

Это необходимо сделать еще и потому, что некоторые химики относили исследования Эльтекова к числу тех, которые подготовили почву для открытия реакции Кучерова.

Нельзя, конечно, не видеть формальное родство между галоидными винилами и простыми виниловыми эфирами, выражающееся в паличии в них винильных радикалов:

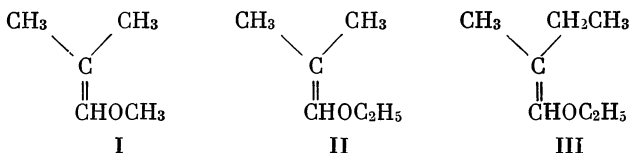


При превращении  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Hal}$  в  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$  неизмеримо возрастает способность веществ к гидролизу.

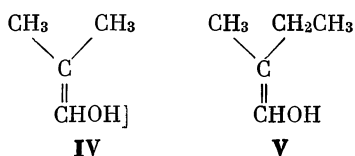
А. М. Бутлеров [62] получил впервые этилизокротильный эфир и открыл реакцию гидролитического расщепления этого эфира под влиянием очень разбавленной серной кислоты, но правильное объяснение реакциям гидролитического расщепления простых виниловых эфиров было дано Эльтековым<sup>19</sup>. Изучая реакции гидролиза ме-

<sup>19</sup> Мы опускаем дискуссию между Бутлеровым и Эльтековым по вопросу гидролиза простых виниловых эфиров как не имеющую прямого отношения к работам Кучерова.

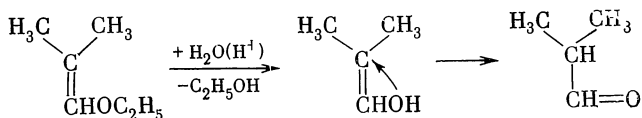
тилизокротилового эфира (I), этилизокротилового эфира (II) и *несимм*-метилэтилвинилэтилового эфира (III):



проводившиеся в присутствии 1%-ного водного раствора серной кислоты [63, 64], Эльтеков не получил из I и II изокротилового спирта (IV)<sup>20</sup>, соответственно из III *несимм*-метилэтилвинилового спирта<sup>21</sup> (V):



Вместо этих теоретически ожидаемых спиртов из I и II Эльтеков получил изомасляный альдегид, а из III — метилэтилуксусный альдегид. На основании этих данных Эльтеков высказал правило о нестойкости спиртов, содержащих гидроксил при углероде, несущем двойную связь<sup>22</sup>:



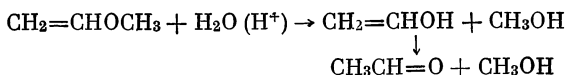
В этих изомеризациях Эльтеков усмотрел пример взаимного влияния атомов непосредственно не связанных между собой химических элементов. По этому поводу он писал: «Причина молекулярных превращений в этих случаях заключается, по моему мнению, в том, что здесь небольшой перестановкой водородного атома внутри частицы из ненасыщенного соединения может образоваться вполне определенное насыщенное соединение» [65, стр. 235]. В случае гидролиза простейшего метилвинилового

<sup>20</sup> Но одновременно были получены метиловый и этиловый спирты.

<sup>21</sup> Но одновременно был получен этиловый спирт.

<sup>22</sup> Получившие позднее название энолов.

эффира должна получаться не смесь метилового и винилового спиртов, а уксусного альдегида и метилового спирта:



Обстоятельства сложились, как видно, так, что Эльтеков нашел второе, и еще более надежное, доказательство несуществования ацетиленов, аллиленгидратов (винилового, метилвинилового спиртов), которые, по мнению Бертло, он получил из ацетиленов и аллиленов.

Работы Эльтекова в области гидролиза простых виниловых эфиров, как легко можно видеть, не послужили толчком к изучению взаимодействия ацетиленов с водой в присутствии  $\text{HgBr}_2$ , но они могли, безусловно, способствовать повышению интереса к изучению своеобразных по свойствам винильных соединений.

## 5

Выше были отмечены все заслуживающие внимания исследования в области винильных соединений, появившиеся в период 1875—1881 гг. Для М. Г. Кучерова этот период явился продолжением, может быть даже завершением, его научного химического образования. Он перешел к изучению химической литературы, что видно по его статье [60], в которой имеются ссылки на работы Мясникова, Савича, Зайцева<sup>23</sup>, Глинского и Баумана. Но так как превращение бромистого винила в уксусный альдегид под влиянием уксуснокислой окиси ртути Кучеров назвал реакцией Глинского, то он явно не был знаком с исследованиями Линнемана.

Вместе с углублением химических знаний и расширением химического кругозора Кучеров совершенствовал свои навыки в химическом экспериментировании. Об этом можно составить представление по отчету об экспериментальных исследованиях, приведенных в упомянутой статье [60]. Изучив системы<sup>24</sup>:

- 1)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$  ( $160^\circ \text{C}$ );
- 2)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} + \text{PbO}$  ( $> 100^\circ \text{C}$ );

<sup>23</sup> Без инициалов.

<sup>24</sup> Кучеров, кроме того, изучил отношение бромистого винила к хромовой кислоте, хромовой смеси и перманганату калия.

- 3)  $C_2H_3Br + C_2H_5OH + PbO$ ;
- 4)  $C_2H_3Br + KOCOSCH_3 + H_2O$  (160° C);
- 5)  $C_2H_3Br + Pb(OCOSCH_3)_2 + H_2O$  (160° C);
- 6)  $C_2H_3Br + AgOCOSCH_3 + H_2O$  (100° C и выше);
- 7)  $C_2H_3Br + Ag_2(OCO)_2$ ,

Кучеров уже даже не намекал об образовании уксусного или щавелевого эфира. Напротив, он четко показал, что бромистому винилу свойственно либо частично превращаться в полимер (системы 1 и 3), либо вовсе не вступать во взаимодействие (системы 6 и 7), либо, отщепляя  $HBr$ , переходить в ацетилен (системы 2, 4 и 5).

Сопоставляя эти результаты с данными работ Глинского, Кучеров приблизился еще на шаг к фундаментальному открытию, сделав вывод о поразительной разнице, «которую нельзя объяснить иначе, как признанием в ртутной соли какого-то особого, ей одной принадлежащего, свойства» [60, стр. 537]. Этот вывод Кучерова напоминает по своему существу вывод Линнемана, сделанный им на 14 лет раньше. Однако для Кучерова это было первым совершенно естественным и обязательным шагом к фундаментальному открытию — мимо которого прошли Линнеман, К. Зайцев и Глипский.

М. Г. Кучеров понял, что бромистый винил «не может вступать в реакции двойного обмена без глубокого разрушения частицы» [60, стр. 540—541]. Сравнительно легкое расщепление бромистого винила на бромистый водород и ацетилен натолкнуло Кучерова на мысль, «что и в реакции Глинского разложение бромэтилена на ацетилен и бромистый водород имеет место, остается только доказать, что ацетилен может давать альдегид в условиях этой реакции». Высказанная гипотеза представляла собою самое близкое к истине объяснение своеобразного поведения бромистого винила в присутствии солей окиси ртути.

М. Г. Кучеров писал: «Опыт подтвердил мое предположение самым блестящим образом. Ацетилен, взбалтываемый с водой и бромной ртутью, дает альдегид даже при обыкновенной температуре» [60, стр. 540—541]. Вслед за этой статьей Кучеров поместил предварительное сообщение «О новом способе гидратации углеводородов ацетиленового ряда» [66]. В нем указывалось, что ближайший гомолог ацетилена — аллилен при обработке во-

дою, в присутствии кристаллической бромной ртути, гидратируется в ацетон почти с количественным выходом. Менее гладко прошла реакция с валериленом  $C_5H_8$ . Но в этом не было ничего удивительного, так как Кучеров получил валерилен с т. кип.  $49^\circ C$ , который не представлял собой индивидуального ацетиленового углеводорода.

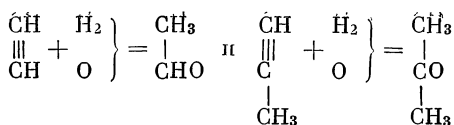
Несмотря на это существенное обстоятельство, продуктом реакции каталитической гидратации явился, по описанию Кучерова, кетон с т. кип.  $100-102^\circ C$ , дававший бисульфитное соединение, отвечающее кетону состава  $C_5H_{10}O$ . Строение этого кетона ближе не было изучено [60, стр. 545].

Применив реакции каталитической гидратации к трем ацетиленовым углеводородам (ацетилену, аллинену и валерилену) и получив уксусный альдегид, ацетон и кетон с т. кип.  $100-102^\circ C$ , Кучеров тем самым доказал, что реакция каталитической гидратации является общей и специфической для углеводородов ацетиленового ряда, причем ацетилен дает уксусный альдегид, а его гомологи — кетоны.

В этом сообщении Кучеров поставил химическую общезвестность в известность, что он намерен провести опыты с кротониленом ( $C_4H_6$ ) и ставит перед собой ряд задач — заменима ли бромная ртуть другими галоидными солями ртути, какое влияние на реакцию оказывает строение углеводорода и применима ли реакция каталитической гидратации к непредельным углеводородам других рядов.

Основополагающие статьи Кучерова были напечатаны в том же году в Известиях Немецкого химического общества [67]. Примерно через полтора года Кучеров выступил с докладом на заседании Отделения химии Русского физико-химического общества 7 октября 1882 г. [68] о своих дальнейших исследованиях в области каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов.

Подробная статья с изложением материалов этих исследований была опубликована Кучеровым в 1883 г. [69]. В ней сообщалось, что этилацетилен (один из двух кротониленов) в присутствии водного раствора сулемы гидратируется с образованием метилэтилкетона, что доказывало снова общий характер открытой им реакции. Имевшиеся в руках факты Кучеров представил в виде схемы:



и сопроводил ее следующим пояснением: «... элементы воды распределяются порознь при обоих углеродных атомах, соединенных между собой тройной связью, причем в той частице, которая содержит только один из таких углеродов гидрогенизированным, водород помещается именно при этом последнем — гидрогенизированном углероде, а кислород — при негидрогенизированном» [69, стр. 592]. Схема и ее пояснение убеждают в том, что Кучеров не разделял воззрений Эльтекова о промежуточном образовании энольных форм.

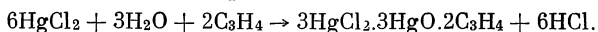
Показав, что этилацетилен после гидратации превращается в метилэтилкетон, Кучеров высказал положение, что однозамещенные ацетилены должны при гидратации превращаться в метилкетоны, а дизамещенные ацетилены с различными радикалами, по-видимому, будут давать два изомерных кетона. «Впрочем,— писал Кучеров,— для установления правила уже необходим специальный опыт» [69, стр. 592]. Остается еще пояснить, каким соображением руководствовался Кучеров, применяя в качестве катализатора бромную ртуть.

Е. Линнеман, а за ним К. Зайцев и Г. Глинский использовали в реакциях с  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Br}$  уксусноокислую окись ртути и наблюдали ее превращение в бромистую ртуть. Кучеров правильно рассудил, что под действием уксусноокислой окиси ртути бромистый винил теряет бромистый водород, который далее вступает в реакцию двойного обмена с уксусноокислой окисью ртути и превращает ее в бромную ртуть с одновременным образованием свободной уксусной кислоты. Если справедливо такое объяснение, то введение вместо уксусноокислой соли ртути бромной ртути должно способствовать ускорению течения реакции.

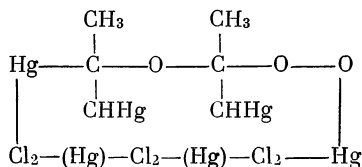
Практика, как показано выше, подтвердила предположение Кучерова. Открытие замечательной каталитической реакции гидратации ацетиленовых углеводородов, естественно, должно было заинтересовать широкий круг химиков-органиков и, в первую очередь, тех, кто занимался изучением ацетиленовых углеводородов.



Оставался открытым вопрос о механизме реакции каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов. Кому, как не первооткрывателю этой реакции следовало заняться выяснением ее механизма? В действительности так и вышло. М. Г. Кучеров был первым из химиков, сделавшим попытку познать ее механизм. Он использовал в виде модельного углеводорода аллилен и изучил его взаимодействие с водными растворами  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$  и  $\text{HgJ}_2$  в КЖ. Опыты показали, что из галлоидных солей наиболее реакционноспособной является сулема, бромная ртуть реагирует менее энергично, а иодная ртуть в реакцию не вступает. Кучеров связывал реакционную способность этих солей с их химической прочностью, считая  $\text{HgCl}_2$  наименее прочной, а  $\text{HgJ}_2$  наиболее прочной. Не подразделяя по реакционной способности  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  и  $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ , Кучеров отмечал только, что эти соли наименее прочны и легко превращаются в основные соли. Этому превращению ученый придавал большое значение в процессе гидратации ацетиленовых углеводородов. Он полагал, что первая стадия этого процесса заключается в образовании основной соли и присоединении к ней аллилена (ацетиленового углеводорода.— *В. Е.*) с образованием молекулярного соединения — белого мелкокристаллического осадка:

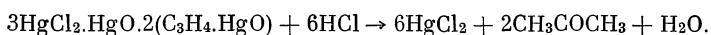


Основываясь на наблюдении, что такие соединения не присоединяют бром или иод, при действии кислот разлагаются с образованием ацетона, а не аллилена и, наконец, при нагревании не взрываются, Кучеров отнес такие молекулярные соединения к ряду насыщенных соединений, в которых остатки молекул аллилена с присоединенными к ним атомами ртути служат связующими звеньями между атомами ртути (соединенными с кислотными остатками.— *В. Е.*) и кислорода или кислородными атомами:



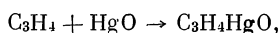
Атомы ртути, заключенные в скобки, по мнению Кучерова, принадлежат молекулам  $\text{HgCl}_2$ , которые связаны молекулярно. При действии щелочи на такое по строению вещество происходит частичное замещение хлора на кислород, без выделения ртути, и это ведет к повышению основности без утраты способности вещества давать при действии кислот ацетон.

Первая фаза процесса гидратации заканчивается, когда в сфере реакции накапливается соляная кислота. Если в этот момент нагревать реакционную массу, то осадок молекулярного соединения разлагается с образованием снова сулемы и ацетона. В этом сущность процесса второй фазы гидратации ацетиленовых углеводородов:

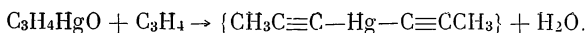


Подобное разложение совершается без нагревания при условии увеличения количества соляной кислоты. Однако на основании опытных данных Кучеров рекомендовал проводить реакции гидратации при температурах, близких к температуре кипения реакционных жидкостей, так как в этих условиях реакция идет непрерывно и достаточно быстро. Поскольку кислота не накапливается и возвращает систему к первоначальному состоянию, ученый сравнил тогда реакцию гидратации ацетиленовых углеводородов в присутствии ртутных солей с явлениями ферментации.

Кроме указанных реакций, Кучеров изучил взаимодействие аллилена с красной окисью ртути в присутствии небольшого количества воды и получил растворимое в кипящем крепком спирте вещество. При охлаждении спиртового раствора вещество кристаллизовалось в виде тонких блестящих игл. По данным анализа, ему отвечала брутто-формула  $\text{HgC}_6\text{H}_6$ . Таким образом, в отличие от реакций, протекающих в кислой среде, в нейтральной среде образуется не продукт присоединения, а продукт замещения. Кучеров допускал, что в первый момент и в этих условиях возможно происходит присоединение окиси ртути к аллилену:

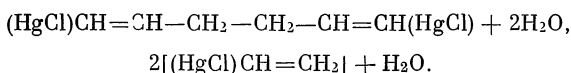


но затем уже наступает замещение с образованием диаллилэтилртути:



Данное исследование вскрыло способность ацетиленовых углеводородов образовывать два ряда ртутных соединений. В кислой среде образуются молекулярные ртутные соединения, распадающиеся на оксосоединения и соответствующие ртутные соли, а в нейтральной или слабощелочной среде образуются соединения типа  $(C_nH_{2n-3})_2Hg$ , разлагающиеся при действии кислот на ацетиленовый углеводород и ртутную соль.

Открытие реакции жидкофазной каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов и исследования, проведенные с целью выяснения механизма этой реакции, привлекли к себе внимание ведущих русских химиков<sup>25</sup>. Теперь бы только развивать успех. Но жизнь готовила другое: Кучеров овдовел, оставшись с тремя маленькими детьми на руках. Пришлось очень много работать и воспитывать детей. Несмотря на крайне неблагоприятные условия, Кучеров не прерывал своих исследований. Он выступил на заседании Отделения химии 7 мая 1892 г. с предварительным сообщением: «О действии ртутных солей на диаллил и на углеводороды и спирты этиленового ряда» [70]. Кучеров доложил о получении им действием диаллила и этилена на раствор сулемы соединений состава  $C_6H_{10}.HgCl_2.HgO.H_2O$  и  $(C_2H_4)_2HgCl_2.HgO$ . Учитывая, что эти соединения разлагаются кислотами с выделением исходных углеводородов, Кучеров предложил для них следующее строение:

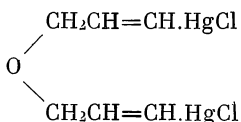


По мнению Кучерова, такое представление сближает между собою известные металлоорганические соединения:

I. Производные ряда $C_n H_{2n+2}$	II. Производные ряда $C_n H_{2n}$	III. Производные ряда $C_n H_{2n-2}$
$-CH_2.MX$	$=CH.MX$	$\equiv C.MX$
$(-CH_2)_2 M$	$(=CH)_2 M$	$(\equiv C)_2 M$
		M—металл.

<sup>25</sup> За свои оригинальные исследования Кучерова, как уже указывалось, была присуждена премия имени Н. Н. Соколова.

При действии раствора сулемы на аллиловый спирт образуется вещество, которому Кучеров придал строение



Еще легче это соединение получается из простого диаллилового эфира  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$ . Из этого исследования Кучерова вытекало, что олефины и диолефины с изолированными двойными связями в присутствии ртутных солей не способны гидратироваться.

Незадолго до ухода из Лесного института М. Г. Кучеров напечатал свою последнюю статью<sup>26</sup> [71], в которой были представлены данные по изучению взаимодействия ацетилена и изопропилацетилена с водными примерно 10%-ными растворами ацетатов, хлоридов и бромидов магния, цинка и кадмия. Опыты показали, что эти соли значительно труднее, чем соли окиси ртути, вызывают гидратацию ацетилена. Так как этот результат мог быть обусловлен недостаточно высокой температурой, опыты с изопропилацетиленом были проведены в запаянных трубках при 130—150° С. Было установлено, что в таких довольно жестких условиях реакция гидратации изопропилацетилена совершается без видимого образования промежуточных соединений и с хорошими выходами, в особенности при использовании кадмиевых солей, получается метилизопропилкетон. Наименьшей каталитической активностью обладали магниевые соли.

Первые работы Кучерова легли в основу промышленного способа жидкофазной гидратации ацетилена в уксусный альдегид. Первые патенты на производство уксусного альдегида при помощи реакции Кучерова были заявлены в 1910 г.<sup>27</sup> [72]. Правильно было замечено В. В. Челинцевым и К. Б. Пиотровским, что «... М. Г. Кучеров не дожил до широкого применения своей реакции в технике и даже неизвестно, знал ли он, что в 1910 г. был взят первый патент на эксплуатацию его открытия в Англии — это было за год до его кончины». В. В. Да-

<sup>26</sup> В экспериментальной работе принимал участие студент Вуколов.

<sup>27</sup> Это не совсем верно, так как в 1910 г., кроме английского патента, были заявлены два немецких патента [72].

нилевский, не без искреннего сожаления, отметил: «В царской России так и не сумели использовать реакцию М. Г. Кучерова». Между тем, как далее писал Данилевский, «использование реакции Кучерова дало блестящие результаты, и в дальнейшем она сыграла очень важную роль в развитии мировой промышленности. Множество привилегий на использование реакции Кучерова для различных целей было выдано в США, Франции, Англии, Германии, Канаде, Норвегии, Швейцарии и других странах» [73, стр. 258]. Краткую справку о реакции гидратации ацетилену Данилевский заключил словами: «Реакция М. Г. Кучерова, при всем многообразии уже достигнутых современных способов ее промышленного использования, имеет огромное будущее как основа для возникновения еще новых и новых отраслей производства» [73, стр. 259].

Что же касается последней работы Кучерова [71], то она вызвала исследования в области парофазной каталитической гидратации ацетилена в уксусный альдегид и разработку соответствующих промышленных методов его получения без использования ртутных солей [74].

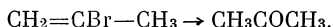
## 7

Завершив рассмотрение материалов исследований в области гидратации ацетилену и его гомологов под влиянием серной кислоты, превращений различных производных винильного типа, в том числе галогенопроизводных, их взаимодействий с хлорноватистой кислотой и водой в присутствии ртутных солей и, наконец, экспериментальных данных работ Кучерова, мы считаем теперь уже своевременным вернуться к вопросу, поставленному в самом начале этой главы о предпосылках, способствовавших открытию реакции Кучерова.

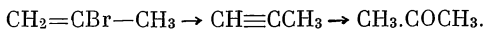
Изложенное выше не требует, как нам кажется, каких-либо дополнительных разъяснений. Но для облегчения создания общего представления о всех рассмотренных химических превращениях и, соответственно, для облегчения ответа на поставленный вопрос полезно привести схему этих превращений (см. стр. 63).

Непосредственной предпосылкой к открытию реакции жидкофазной гидратации ацетиленовых углеводородов в присутствии ртутных солей для Кучерова послужили

работы К. Зайцева и Глинского, поскольку Кучеров никогда не ссылался на исследования Линнемана. Но приведенные материалы доказывают, что Зайцев и Глинский лишь оперативно применили к бромистому винилу реакцию с использованием соли ртути, открытую незадолго до них Линнеманом. Следовательно, предпосылки к открытию Кучеровым реакции гидратации ацетиленовых углеводородов в присутствии ртутных солей были фактически созданы Линнеманом, который заинтересовался необычным течением реакции Кариуса [с  $\text{HOCl}$ ] в присутствии  $\text{HgCl}_2$ . Линнеман первый испытал действие ртутных солей в присутствии воды на галогенопроизводные углеводородов ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  и осуществил их превращение в оксосоединения:



Но Линнеман не понял сущности открытой им реакции. Истинный смысл реакции не разгадали ни К. М. Зайцев ни Глинский. Честь раскрытия химической природы реакции Линнемана принадлежит всецело М. Г. Кучерову, который понял, что галогениды общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Hal}$  под воздействием ртутных солей вначале дегидрогалогенируются с превращением в соответствующие ацетиленовые углеводороды, которые затем гидратируются в оксосоединения:



Вместо относительно малодоступных галогенопроизводных  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Hal}$  Кучеров впервые использовал ацетиленовые углеводороды и среди них ставший доступным с 90-х годов XIX столетия — ацетилен. Кучеров не только открыл новую реакцию гидратации ацетиленовых углеводородов, но и правильно отнес ее к разряду каталитических реакций.

Если исследования Линнемана, К. Зайцева и Глинского создали непосредственные предпосылки к открытию реакции Кучеровым, то, в свою очередь, исследования Линнемана можно рассматривать как продолжение работ Мясникова и Савича, положивших начало химии галогенопроизводных общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Hal}$  с галогеном при углероде, несущем двойную связь. Мясников в Казанской лаборатории А. М. Бутлерова, Савич в Парижской лаборатории Вюрца открыли важные, для своего



времени, способы получения определенных по строению ацетиленовых углеводородов и ускорили возникновение представлений о различии в реакционной способности галогенопроизводных изологических рядов:  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHBrCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ , что вскрыл Линнеман. Остается только напомнить, что соединения общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Hal}$ , которые занимали ключевую позицию на путях, ведущих к открытию реакции Кучерова, были ранее получены Реньо [75] в лаборатории Либиха по его совету.



## Работы по аналитической и технической химии

Одна из первых работ М. Г. Кучерова была посвящена изучению химического состава съедобных грибов и их питательности [1], в основу которой легли данные анализа сушеных, маринованных и соленых грибов. В проведении анализа, кроме него, участвовали помощник профессора Н. Н. Соколова Б. Майкопар и студенты И. Старостин, И. Глушков и А. Альбов. Не останавливаясь на деталях этого аналитического исследования, отметим только те данные, которые не потеряли своего значения и в наше время. Оказалось, что в сухих грибах (боровик, белый гриб, березовик и подосиновик) содержание азота варьирует от 6,6 до 7,6%, тогда как в зернах ржи и пшеницы содержание азота  $\sim 2,2\%$ , а в бобах, горохе, белой фасоли — в среднем 4,6%.

По содержанию азота сушеные грибы, таким образом, «занимают среднее место между наиболее питательными из растительных продуктов, каковы горох и бобы и наиболее питательными животными веществами, каково мясо» (14,11% N.— В. Е.) [1, стр. 344]. В маринованных грибах (боровик, березовик и рыжик) было найдено соответственно 7,15; 8,01 и 5,13% азота, в соленых грибах (рыжик и груздь) 7,10 и 3,85% азота. Хотя в маринованных и соленых грибах (за исключением груздей) азота содержится приблизительно столько же, сколько и в сушеных грибах, по своей питательности они значительно им уступают. Это убедительно доказали опыты по обработке грибов искусственным желудочным соком, специально приготовленным из свежих телячьих сычугов. Навески порошкообразных грибов  $\sim 13$  г обрабатывались 200 мл желудочного сока при  $37^\circ\text{C}$  в течение 24 час.

Количество, %	Сушеные грибы			
	боровик	белый	березовик	подосиновик
Твердые вещества, извлекаемые желудочным соком	52,88	58,13	48,79	42,08
Азот, перешедший в желудочный сок . . . . .	3,96	4,15	3,43	2,77

Количество, %	Маринованные грибы			Соленые грибы	
	боровик	березовик	рыжик	рыжик	груздь
Твердые вещества, извлекаемые желудочным соком	33,05	—	17,43	21,24	16,74
Азот, перешедший в желудочный сок . . . . .	2,52	—	1,0	1,46	1,15

\* Процент к количеству необработанных соком грибов.

После этого проводились различные количественные определения, из которых в таблице приводятся только количества твердых веществ, извлекаемых желудочным соком, и содержание в них азота.

Кроме того, была проанализирована зола сушеных грибов. «Вычисленное нами, — писал Кучеров, — по данным вышеприведенных таблиц среднее количество фосфорной кислоты в грибах — 1,7 проц.» [1, стр. 344]. По количеству окиси калия (от 50,37 до 58,1%) зола грибов оказалась также богаче золы даже гороха (39,5%). Основываясь на приведенных выше данных анализа и принимая во внимание переход значительного количества твердых, а также от 89,3 до 94,5% минеральных веществ сушеных грибов в раствор под действием только одного пищеварительного сока, Кучеров сделал вывод, что «если принять во внимание действие всех пищеварительных соков, то усвояемость грибов должна быть велика, а вместе с ней и степень их питательности».

В отличие от сушеных грибов, маринованные и соленые (см. таблицу) грибы усваиваются много хуже. Вот

почему Кучеров заключил статью словами: «Вообще можно сказать, что соленье и маринование значительно понижает степень питательности грибов». Рассмотренную выше работу могли выполнить только те, кто в совершенстве владел навыками элементарного анализа органических и пищевых веществ, к тому же знал литературу по оценке питательности различных продуктов питания.

С приходом (в 1885 г.) в химическую лабораторию при Техническом комитете Департамента неокладных сборов Министерства финансов М. Г. Кучеров развернул исследования по определению чистоты винного спирта. Он пользовался методом, предложенным Саваллем. Этот метод основывался на нагревании смеси 10 мл испытуемого спирта и 10 мл серной кислоты до начала кипения. После охлаждения смеси в случае появления желтоватой или буроватой окраски предлагалось сравнить ее с окраской окрашенных стекол из набора (диафанометра). Номер соответствующего стекла, по Саваллю, позволял судить о том или ином содержании примесей, под которыми понимали «сивушное масло». Стало общепринятым считать метод Савалля не только качественным, но и количественным.

Первые работы Кучерова в лаборатории Технического комитета были выполнены совместно с членом Технического комитета Н. И. Тавилдаровым, который и доложил результаты проведенного исследования [2]. Кучеров и Тавилдаров справедливо заметили, что если бы качества винного спирта и примесей в нем были постоянными, то диафанометрическая оценка спирта не вызывала бы сомнения. Между тем на практике приходится иметь дело с картофельным, хлебным, паточным и другими спиртами, притом разной степени очистки и крепости. С целью выяснения влияния природы и содержания примесей были проведены опыты с чистым спиртом, в который вводились в виде примесей<sup>1</sup>: 1) Vorlauf, 2) Nachlauf, 3) Füsöl, 4) уксусный альдегид, 5) изобутиловый спирт, 6) изоамиловый спирт и 7) фурфурол. Было установлено, что если окраску спирта, вызываемую уксусным альдегидом, принять за 1, то окраску от изоамилового спирта с т. кип. 132°С — за 0,5; от изобутилового спирта — за

<sup>1</sup> Vorlauf — предгон; Füsöl — сивушное масло; Nachlauf — остаток от ректификации.

0,13; от Vorlauf — за 0,5; от Füsöl — за 0,4 и от Nachlauf — за 0,15. Выразив концентрации спиртовых растворов примесей в объемных процентах, Кучеров и Тавилдаров установили, что одинаковые окраски давали 0,001 %-ный раствор уксусного альдегида, 0,005 %-ный раствор изоамилового спирта и 0,075 %-ный раствор изобутилового спирта. Наиболее сильные окраски давали спиртовые растворы фурфурола. Чувствительность пробы Савалля по отношению к уксусному альдегиду была оценена Кучеровым и Тавилдаровым в 0,001 %, а к фурфуролу — 0,0001 %. Это исследование вскрыло сложную картину влияния различных примесей на качество спирта и, строго говоря, неполноценность пробы Савалля. Но из набора окрашенных стекол можно было извлечь пользу, если выбрать из них самое слабое по окраске и считать появление такой же окраски испытуемым спиртом допустимым. Учитывая высокую чувствительность пробы Савалля, Кучеров и Тавилдаров предложили понизить ее нагреванием 10 мл спирта с 9 мл серной кислоты (уд. вес 1,84). Чувствительность пробы к уксусному альдегиду снижалась до 0,0025 %, а к изоамилового спирту — до 0,0075 %.

По поводу сделанного доклада была зачитана записка члена Технического комитета Л. Н. Шишкова. Он предлагал исключить субъективную оценку начала вскипания и нагревать испытуемый спирт с серной кислотой до 140° С и затем нагревать смесь еще полчаса на кипящей водяной бане. При таком способе чувствительность к уксусному альдегиду составляла ~ 0,005 % и 0,01 % к сивушному маслу.

В 1886 г. Технический комитет, по просьбе управляющего акцизными сборами Минской губернии, поручил Кучерову подвергнуть анализу четыре пробы «старой», желтой, с буроватым оттенком, водки. Предстояло решить, не заключались ли в пробах водки вещества, «вообще не свойственные вину»? [3].

М. Г. Кучеров нашел весьма простой путь решения этой задачи. Сухие остатки от выпаривания 200 мл каждой пробы водки растворялись в воде. Прозрачные желтые растворы смешивались с уксуснокислым свинцом и выпавший осадок отфильтровывался и промывался водой. В осадке при помощи реакции с хлорным железом были открыты дубильные вещества. В фильтрате Кучеров об-

наружил теин и сахаристые вещества. Если содержание дубильных веществ в «старой» водке явилось результатом их экстракции из дубовой тары, в которой хранилась водка, то теин и сахаристые вещества — результатом преднамеренного их внесения в водку. По подсчетам Кучерова, на 40 ведер водки вносили 400 г сахара и 560 г чая. Разработанный Кучеровым прием анализа позволял довольно быстро отличать подлинно «старую» водку от водочных изделий.

В 1886 г. М. Г. Кучеров выполнил весьма сложное и интересное исследование, которое в списке его трудов значится под названием «Опыт количественного определения спирта (винного), эфира (обыкновенного) и эфирных масел в их смесях» [4], а в Трудах Технического комитета — как «Исследование двух спиртовых жидкостей под названием «Гофманских капель» и «киндер-бальзама». Эта работа была вызвана обращением Вятского акцизного управления к Техническому комитету с просьбой, выяснить состав указанных двух жидкостей, появившихся в магазинах и в лавках Вятской губернии. В присланных образцах гофманских капель<sup>2</sup> Кучеров доказал наличие некоторого количества эфира — вещества, обладающего наркотическими свойствами, и поэтому предложил запретить торговлю этими каплями. Что касается киндер-бальзама<sup>3</sup>, то шесть образцов его, присланных из Вятской губернии, не содержали фальсифицирующих веществ.

Кроме больших исследований, М. Г. Кучерову, по долгу службы в ведомственной лаборатории приходилось выполнять более мелкие работы, например: содержатся ли в водке посторонние примеси, придающие ей характер водочных изделий [5], каково качество ромовой эссенции [6], что считать за признак опасных и безопасных спичек [7], надежны ли способы определения температур вспышки нефтяных продуктов [8]. Заметим тут же, что Кучеров предложил внести изменение в устройство при-

<sup>2</sup> Под названием «гофманских капель» известен фармакопейный препарат, состоящий из 33 $\frac{1}{3}$ % эфира и 66 $\frac{2}{3}$ % спирта (уд. вес. 0,8).

<sup>3</sup> Согласно немецкой фармакопее, под Kinder-balsam понимают смесь 99,44% 75-градусного спирта и 0,56% мускатного, лавандового, лимонного, гвоздичного, укропного, мятного, коричного или мелиссового масла.

бора Мартенс-Пенского, предназначенного для определения температуры вспышки.

После возвращения в 1894 г. из заграничной командировки в Италию, Францию и Австро-Венгрию, где М. Г. Кучеров ознакомился с технической стороной надзора за торговлей виноградными винами и методами обнаружения фальсификации напитков, он вместе с помощником В. Э. Гаген-Торном и сотрудниками П. А. Кашинским, И. Г. Лосевым и В. А. Яковлевым исследовал 74 образца виноградных вин из разных губерний России. Оказалось, что в 15 образцах находилась вредная примесь в виде салициловой кислоты, которую использовали как консервирующее вещество, зато в некоторых винах отсутствовал винный камень, который должен находиться в любом виноградном вине. Кучеров тогда писал: «Настоящее состояние винного рынка таково, что открыть наступательные против фальсификации действия теперь же было бы решением весьма своевременным» [9, стр. 328]. Выступая 28 февраля 1895 г. на заседании Технического комитета, Кучеров [10] продемонстрировал опыты, иллюстрирующие разработанный им способ определения чистоты казенного вина (водки). Способ основывался на обработке образца 40-градусной водки поташом, который высаливает из нее этиловый спирт (крепость выше 93%). Высоленный спирт далее следовало перегнать и к отгону применить видоизмененную Тавилдаровым и Кучеровым пробу Савалля: нагревание 10 мл спирта с 9 мл  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) до начала вскипания. Затем Кучеров перешел к ознакомлению собравшихся с существующими методами количественного определения сивушного масла в сырых спиртах. Необходимо было показать сильные и слабые стороны этих методов и сравнить их с новым методом, который был разработан к тому моменту самим Кучеровым.

Из известных тогда методов наиболее важный, принятый, между прочим, в Германии, был предложен Резе и усовершенствован Штудером и Рейтмайром [11]. Метод основывается на экстрагировании сивушного масла хлороформом из водно-спиртового раствора, содержащего 30 объемн. % спирта, освобожденного от углекислого газа и органических кислот. 250 мл 30%-ного испытуемого спирта прибавляются к 20 мл хлороформа, а затем 25 мл серной кислоты (уд. вес 1,2857). Спирт и хлоро-

форм должны иметь температуру 15°; прибор после введения в него веществ выдерживался 30 мин. при 15° С. Затем содержимое прибора встряхивалось 2 мин. и прибор снова выдерживался полчаса при 15° С. Параллельно необходимо проводить точно такой же опыт с водным раствором, содержащим 30 объемн. % абсолютного этилового спирта и сравнить уровни хлороформных слоев. Разность между наблюдаемыми объемами хлороформных слоев дает истинное увеличение объема. Умножая увеличение объема на 2,2, находят содержание сивушного масла в граммах в пересчете на абсолютный спирт. Кроме того, была составлена таблица, по которой, зная увеличение объема СНСl<sub>3</sub>-слоя, можно было найти содержание сивушного масла (в объемн. %) в 30%-ном испытуемом спирте.

При помощи данного метода можно было определять содержание сивушного масла (изоамилового спирта) с большой точностью, порядка 0,02 вес. % в абсолютном спирте. Однако данный способ мог быть использован только в лабораторной обстановке и при условии кропотливой работы.

Во Франции находил применение способ, разработанный Барди и Рише [12]. Он рекомендовался для определения сивушного масла в денатурированных спиртах. Способ основывался на обработке испытуемого спирта насыщенным раствором поваренной соли, подкрашенной фиолетовой анилиновой краской. Смешивая 1 объем спирта с 1—5-ю объемами насыщенного раствора поваренной соли, можно было наблюдать два случая: 1) когда сивушное масло всплывало в виде окрашенного слоя<sup>4</sup> и 2) когда этого явления не было. Выделившийся слой предлагалось считать за чистое сивушное масло. Между тем исследование состава выделяемых маслянистых слоев показало, что они содержат в себе менее 50% по объему изоамилового спирта, а остальное состояло из винного спирта и воды.

Во втором случае сивушное масло предлагалось извлекать из спирта трехкратной обработкой его сероуглеродом (на 100 мл испытуемого спирта и 450 мл насыщенного раствора поваренной соли каждый раз рекомендовалось брать по 60—70 мл сероуглерода). Сероуглеродный

<sup>4</sup> Это не наблюдается никогда с образцами обычного сырца.

слой после первой экстракции с извлеченными изобутиловым и изоамиловым спиртами далее встряхивали с 2—3 мл концентрированной серной кислоты. Экстракционные слои двух повторных операций обрабатывали только по 1 мл серной кислоты. Отделенные тяжелые серноокислотные слои для быстрого и полного удаления из них следов  $CS_2$  нагревали на водяной бане при  $60^\circ C$  с продуванием струи воздуха. Наконец, серноокислый слой, содержащий алкилсерные кислоты, обрабатывали уксуснокислым натрием (на 10 мл кислотного слоя достаточно брать 15 г ацетата натрия) и нагревали в течение 4 час. для получения уксуснокислых эфиров. После охлаждения полученную массу обрабатывали 100 мл насыщенного раствора поваренной соли и измеряли отстоянный слой уксусных эфиров. Помножая число миллилитров эфиров на 0,8, получали содержание сивушного масла в объемн. % в спирте. Но это еще не было концом определения. Дело в том, что сероуглерод не извлекает нормальный пропиловый спирт. Вследствие этого необходимо из профильтрованных водных, содержащих соль растворов отогнать винный и пропиловый спирты до момента полного истощения соляного раствора. Количество пропилового спирта в спиртовом дистилляте определяли по расходу титрованного раствора  $KMnO_4$ . Все в целом взятое показывает, что метод французских химиков не только не имел никакого преимущества перед методом Резе, но и уступал ему в точности. Такого мнения придерживался Кучеров.

В обзорной части своего доклада Кучеров коротко остановился на методе Кельчевского, позволявшем «приблизительно судить о содержании сивушного масла, особенно в тех случаях, когда оно нарочно подмешано к спирту и, стало быть, его много» [13]. Способ основывался на определении момента насыщения спиртово-соляного раствора сивушным маслом, т. е. момента, когда оно начинает всплывать в виде легко замечаемого слоя. Для лучшей видимости следует прибавлять немного фуксина. Опыты показали, что если винный спирт, содержащий сивушное масло, смешивать с насыщенным раствором поваренной соли, то при известном его содержании оно всплывает в виде слоя, когда содержание спирта в растворе составит  $\sim 18\%$ .

На основании этого факта легко было заранее указать,



какой объем насыщенного раствора поваренной соли следует прибавить к 1 объему чистого винного спирта или испытуемого спирта с известной концентрацией, чтобы получить в конечном итоге жидкость с примерным содержанием спирта (18%). Поскольку Кельчевский предлагал брать для определения 20 мл спирта, то при 50%-ном его содержании к нему следовало прибавить около 40 мл насыщенного раствора поваренной соли, соответственно при 60%-ном — 50 мл, при 70% — 60 мл, при 80% — 70 мл и при 90%-ном содержании спирта — 80 мл насыщенного раствора поваренной соли. Оставалось постепенным прибавлением изоамилового спирта к таким растворам определить, при каком его количестве (по объему) появляется слой. Кельчевский нашел, что к первому раствору (60 мл) надо прибавить 0,7 мл изоамилового спирта, к второму раствору (70 мл) — 0,8 мл, к третьему раствору — 0,9 мл, к четвертому раствору — 1,0 мл и к пятому раствору — 1,1 мл изоамилового спирта. Причем каждые 0,1 мл изоамилового спирта соответствовали его содержанию в 0,5%.

Проделав подобную подготовительную работу, можно было приступить к определению содержания сивушного масла в спиртах, для чего необходимо было знать прежде всего крепость испытуемого образца спирта. Затем 20 мл этого спирта наливают в цилиндр и, руководствуясь данными заранее составленной таблицы, прибавляют из пипетки с делениями, равными 0,1 мл, известный объем изоамилового спирта, а затем в один прием прибавляют столько насыщенного раствора соли, чтобы получилась смесь с содержанием 18% спирта. Смесь несколько раз встряхивают, и цилиндр оставляют стоять на полчаса. Если при этом наблюдалось выделение слоя, то опыт необходимо было повторить с введением меньшего объема изоамилового спирта и так до тех пор, пока не будет найдено двух смежных количеств изоамилового спирта, разнящихся друг от друга максимум на 0,1 мл, притом так, чтобы при меньшем количестве слой не образовывался. Так как 0,1 мл изоамилового спирта отвечает содержанию его, равному 0,5%, то в лучшем случае экспериментальная ошибка определений должна быть близка 0,5%!

Несмотря на то, что ни одна из сделанных попыток применить растворы поваренной соли для определения

сивушного масла не привела к хорошим результатам, Кучеров был уверен, что при помощи таких реактивов, как поваренная соль, изоамиловый спирт и фуксин, при соответствующих условиях можно будет достигнуть более точных результатов. Кучеров руководствовался общим соображением — чем ближе растворитель по своей природе к растворяемому веществу, тем полнее действие, «а самое благоприятное условие — их взаимное тождество» [13, стр. 245]. Изоамиловый спирт следовало предпочесть хлороформу в методе Резе.

М. Г. Кучеров позаботился о том, чтобы при массовых анализах аналитики имели дело со спиртовыми жидкостями с одним и тем же содержанием винного спирта. Опытным путем он установил, что при 60%-ном содержании винного спирта, благодаря значительному количеству в нем воды, создаются условия для ограниченной растворимости высших спиртов, входящих в сивушное масло. Прибавлением электролита — насыщенного при комнатной температуре раствора поваренной соли — растворимость сивушного масла могла быть значительно понижена, но при этом нельзя было не считаться с наступлением кристаллизации соли, что мешало бы проведению количественных определений сивушного масла. Снова опытным путем Кучеров показал, что кристаллизации соли никогда не наблюдается при условии смешения одного объема 60%-ного спирта с 3—3,5 объемами насыщенного при 15° С раствора поваренной соли.

Установив это соотношение, Кучеров перешел к выяснению возможности познать закон выделения сивушного масла из спиртовых растворов посредством насыщенного раствора поваренной соли; «предмет, на который никто из применявших эту последнюю для определения сивушного масла до сих пор не обращал должного внимания» [13, стр. 234]. Путем введения в определенные объемы 60%-ного чистого спирта постепенно увеличивающихся количеств изоамилового спирта<sup>5</sup> по объему были получены модельные растворы, которые, порознь, взбалтывались с 3,5 объемами насыщенного раствора NaCl. Кучеров установил, что появление маслянистого слоя после взбалтывания наблюдается у растворов, содержащих не менее 1,7% (по объему) изоамилового спирта.

<sup>5</sup> Изоамиловый спирт имел т. кип. 131—132° С и уд. вес 0,8150.

Откладывая по оси абсцисс содержание изоамилового спирта в объемных процентах, по оси ординат — объемы выделенного изоамилового спирта (сивушного масла), Кучеров обнаружил резкое изменение направления кривой. Начиная от момента, отвечающего насыщению спиртово-соляного раствора изоамиловым спиртом, кривая лишь незначительно отстает от оси абсцисс. С увеличением содержания изоамилового спирта кривая начинает подниматься все быстрее и быстрее, и, наконец, когда количество изоамилового спирта в жидкости достигает примерно 3% (по объему), кривая поднимается вверх почти по прямой. Таким образом, чувствительность изоамилового спирта к раствору поваренной соли резко меняется. Чем меньше содержание изоамилового спирта сверх насыщения, тем меньше и чувствительность его к раствору NaCl, и, наоборот, чем больше содержание изоамилового спирта, тем значительнее чувствительность. С момента, когда содержание изоамилового спирта достигает примерно 3% по объему, между количеством выделенного из жидкости изоамилового спирта и его концентрацией в ней наблюдается пропорциональность. Так был открыт Кучеровым закон пропорционального выделения изоамилового спирта (сивушного масла) и использован им для количественного определения сивушного масла в сырых спиртах (при этом необходимо в испытуемый 60%-ный винный спирт прибавить немного более 3% (по объему) изоамилового спирта). В упрощенном варианте (заводском) Кучеров предлагал довольствоваться 20 мл 60%-ного спирта. Прибавив к нему 0,8 мл изоамилового спирта, затем 70 мл насыщенного раствора соли, смесь встряхивают в течение 5 мин. и оставляют стоять на 40 мин. при 17—18° С. Всплывший слой сивушного масла (изоамилового спирта) попадает в измерительную трубку прибора с ценой деления 0,025 мл. Определив объем слоя, проводят в точно таких же условиях опыт с испытуемым спиртом, который прибавлением воды доводится до 60%-ной концентрации. Если в этом спирте содержалось сивушное масло, то объем всплывшего слоя, будет больше, чем в случае с чистым спиртом.

Сопоставление двух опытов дает разницу, по которой можно найти процентное содержание сивушного масла в испытуемом спирте, если предварительно по экспериментальной кривой выделяемых из спиртово-соляных растворов объемов сивушного масла составлена таблица пере-

счета на содержание изоамилового спирта в весовых или объемных процентах на абсолютный спирт. Кучеров лично проделал эту кропотливую работу по составлению таблицы пересчета вплоть до 21,1%-ного содержания сивушного масла.

Второй вариант определения сивушного масла был предложен М. Г. Кучеровым для лабораторий. В этом случае он рекомендовал пользоваться прибором больших размеров и в опыт брать 50 мл разбавленного до 60%-ного содержания испытуемого спирта. В этом приборе измерительная трубка имела цену деления 0,01 мл. Хотя лабораторный способ требовал более длительного отстаивания, чем заводской способ, в целом способ Кучерова был проще, быстрее и точнее, чем метод Резе. Точность метода Кучерова 0,017%, но она, при желании, могла быть еще повышена до 0,01% по весу на абсолютный спирт. Напомним, что наибольшая точность хлороформного метода 0,02%.

«Выслушав приведенный доклад и выразив докладчику за него благодарность, Технический комитет поручил М. Г. Кучерову составить наставление к применению способа, предложенного им для определения сивушного масла в сырых спиртах». Кучеров не заставил себя долго ждать; в этом же томе «Трудов Технического комитета» он поместил отчет о применении поваренной соли к количественному определению сивушного масла в спиртах [12]. В этой статье Кучеров привел рисунки необходимых приборов и дал также советы по практическому применению разработанного им способа в заводских и лабораторных условиях.

В 1895 г. Кучеров еще два раза выступал с докладами о своем методе определения сивушного масла — 3 мая в заседании Русского технического общества, а 5 октября в заседании Отделения химии Русского физико-химического общества. Метод Кучерова как наиболее простой и удобный нашел признание и применялся до тех пор, пока существовало отдельное производство спирта-сырца и спирта-ректификата.

В апреле 1896 г. в Технический комитет была подана записка графом Гейденом об условиях испытания и приема в казну спирта от заводчиков, работающих на перегонных аппаратах Перрье и Ильгеса. Ссылаясь на брошюры профессора Рижского политехнического училища

Глазенаппа [14], Гейден предложил отказаться от пробы Савалля, заменить ее другим методом, но, пока такого метода нет, Гейден просил принимать спирт, полученный при помощи аппаратов Перрье и Ильгеса по одинаковой цене со спиртами специальной ректификации. Технический комитет поручил Кучерову познакомиться с запиской Гейдена и выяснить основательность его предложений. Изучив брошюры Глазенаппа, Кучеров установил, что способ, принятый в акцизном ведомстве, отличается от способа Глазенаппа [15]. Последний нагревал равные объемы испытуемого спирта и серной кислоты в течение 15 мин. на кипящей водяной бане, а по Саваллю — равные объемы спирта и серной кислоты нагревают на голлом огне до вскипания. Проба Савалля отнюдь не претендовала на определение содержания сивушного масла, но она давала представление о степени очистки спиртов. Что же касается хлороформного метода Резе, то при помощи него уксусный альдегид при малом содержании совсем не открывается, а изоамиловый спирт — в количестве, вдвое большем, чем при пробе Савалля.

Следовательно, Глазенапп своими исследованиями ввел Гейдена в заблуждение. Единственно, с чем мог согласиться Кучеров, это приравнять спирт с аппаратов Перрье и Ильгеса в цене с сырым спиртом наивысшего качества. Обсудив доклад члена комитета М. Г. Кучерова, Технический комитет признал ходатайство Гейдена не подлежащим удовлетворению [15, стр. 31].

Если рассмотренный доклад Кучерова вошел в список его научных трудов, то участие Кучерова в дискуссии по вопросу «Об испытании спирта на чистоту», имевшей место в 1899 г. в Техническом комитете [16], совсем не нашло отражения. Между тем в ее организации деятельное участие принимали Кучеров, заведовавший тогда С.-Петербургской центральной химической лабораторией Министерства финансов, и заведующий Одесской центральной химической лабораторией профессор А. А. Вериго, стремившиеся к унификации требований, которые должны предъявляться при испытании спирта на чистоту.

В дискуссии принимали участие академик Ф. Ф. Бейльштейн, профессор С.-Петербургского университета Д. П. Коновалов, профессор А. А. Вериго, члены Технического комитета профессор С.-Петербургского прак-

тического технологического института Н. И. Тавилдаров, М. Г. Кучеров и техник Технического комитета В. Э. Гаген-Торн. Сначала была обсуждена проба Савалля, введенная в практику в 1885 г. Л. Н. Шишковым и измененная в 1888 г. Тавилдаровым и Кучеровым. Несмотря на это, Кучеров, основываясь на собственном опыте, пришел к выводу, что проба Савалля (с  $H_2SO_4$ ) недостаточна. Иногда спирт хорошо выдерживал эту пробу, но обладал отвратительным вкусом и запахом. Было все же решено оставить пробу Савалля<sup>6</sup> для испытания спиртов однократной ректификации (95%).

Затем в практику испытания спиртов на чистоту Барбе ввел перманганат калия (0,2 г  $KMnO_4$  в 1000 мл раствора). Хороший спирт (50 мл) после прибавления 2 мл раствора  $KMnO_4$  должен сохранять в течение 50 мин. прозрачный малиновый оттенок. По поводу этой пробы между Кучеровым и Вериго возникли разногласия. Вериго высказал положение, что перманганатная проба не применима для оценки однократно ректифицированных спиртов, так как время окисляемости спирта не зависит от присутствия альдегидов или фурфурола. Спирт прекрасного качества может не выдерживать пробы с  $KMnO_4$  и наоборот. Вериго объяснил это присутствием в спиртах небольшого количества непредельных соединений. Кучеров согласился с мнением Вериго, но настоял на том, чтобы пробу с  $KMnO_4$  сохранить для испытания спиртов двойной ректификации. Было постановлено на 50 мл спирта брать только 1 мл раствора  $KMnO_4$  и выдерживать 30 мин. при 15° С.

Кроме этих вопросов, обсуждались способы определения альдегидов. Кучеров высказался за целесообразность проведения пробы Гейона (с фуксинсернистой кислотой), но для 40%-ного спирта, а не для концентрированного. Согласно опытным данным, Кучеров считал, что проба Савалля уступает по чувствительности пробе Гейона, по крайней мере, в 5 раз. В результате было принято проводить пробу на альдегиды для спиртов двойной ректификации прибавлением к 10 мл 50%-ного спирта 4 мл раствора фуксинсернистой кислоты. В течение 30 мин. окраска не должна появляться. Тут же приводился рецепт приготовления фуксинсернистой кис-

<sup>6</sup> На 10 мл спирта — 10 мл серной кислоты.

лоты. Для этого 100 мл раствора  $K_2SO_3$  (уд. вес 1,3082) разбавляют 150 мл свежеприготовленного раствора фуксина (1 г на 1000 мл). Смесь перемешивают, разбавляют 1000 мл воды и, наконец, приливают к ней 15 мл серной кислоты (уд. вес 1,84).

Последний вопрос дискуссии касался испытания спирта на содержание в нем фурфурола, обладающего наибольшим токсическим действием. Он возник в связи с предложением Вериго проводить такую пробу прибавлением к 10 мл испытуемого спирта трех капель концентрированной соляной кислоты и 10 капель чистого анилина. Министерство финансов издало по этому поводу даже специальный циркуляр от 2 марта 1899 г. за № 361. Участие в дискуссии принял Д. П. Коновалов, который указал, что ему приходилось обнаруживать фурфурол в коньяке, причем тем в большем количестве, чем дороже был коньяк. Кучеров считал пробу на фурфурол, особенно при помощи реактивов, предложенных Вериго, не обязательной, так как фурфурол легко удаляется при ректификации. Вериго согласился с общим мнением проводить пробу на фурфурол только для спиртов однократной ректификации.

Прошедшая дискуссия помогла сблизить позиции двух основных исследовательских центров и выработать общую программу требований при испытании спирта на чистоту.

В июне 1899 г. Кучеров представил в Технический комитет доклад на тему: «О денатурации спирта для лакового и политурного производства» [17]. Кучеров начал с утверждения, что применяемый способ денатурации спирта для лаков и политур несовершенен и основан на применении довольно чистого древесного спирта и одной из смол, входящих в состав лака или политуры. Простой перегонкой смесь спиртов легко отделяется от смолы, а если при этом отбрасывать начальную часть дистиллята, которая составляет по объему около  $\frac{1}{5}$ , то можно получать с выгодой достаточно чистый спирт. Таким образом, надлежало существенно изменить рецепт денатурации спирта. Вещества для этой цели должны удовлетворять следующим требованиям: 1) быть вполне доступными и недорогими, 2) сообщать спирту отвратительный вкус, а также запах и делать его непригодным для употребления как напиток, 3) не обладать ядовитыми свойствами и вредить здоровью, 4) по возможности

быть неотделимыми от спирта и 5) легко обнаруживаться как в денатурированном спирте, так и в напитках, приготовленных из него.

Правильно, конечно, сказал тогда Кучеров, что подобрать такое вещество, которое удовлетворяло бы всем этим требованиям, представляет едва ли осуществимую проблему. Кучеров, пользуясь случаем, напомнил, что вопросами денатурации спирта занимались «первые светила науки» — Бертло и Шютценберже во Франции, Гофман и Э. Фишер в Германии, но задача осталась нерешенной. Кучеров в качестве денатурирующих веществ исследовал древесный спирт с разных заводов и разных сортов, животное масло и пиридиновые основания, ацетон, бензол, скипидар, ацетоновое и кетоновое масла<sup>7</sup>. Ссылаясь на опыт заграничных алкогольных управлений Швейцарии, Германии, Бельгии и Франции, а также на свой опыт, Кучеров рекомендовал для целей денатурации спирта прибавлять к нему около 4% по объему кетонового масла. Но поскольку в России кетоновое масло не производилось, Кучеров предложил рецепт, составленный из доступных веществ<sup>8</sup> — смолы (~10%), древесного спирта с содержанием до 30% ацетона (~7%), животного масла (0,1%) или пиридиновых оснований (0,2%), русского скипидара (0,5%) и каменноугольного бензола (0,5%).

Доклад Кучерова был обсужден в заседании Технического комитета, причем после этого было вынесено решение: «Принять рецепт денатурации спирта, идущего на лаковое и политурное производство, предлагаемый членом комитета М. Г. Кучеровым, уменьшив в нем прибавление древесного спирта с 7 до 5%» и «озаботиться о скорейшем введении в денатурацию спирта ацетонового и кетонового масел» [18, стр. 140].

Вскоре Кучерову пришлось решать задачу о денатурации табака для сельскохозяйственных надобностей [19]. Необходимо было сделать табак негодным ни для курения, ни для нюханья. Чтобы лишить табак горючести, достаточно было обработать листья табака 20%-ным рас-

<sup>7</sup> Ацетоновое масло с т. кип. 56—120° С получают сухой перегонкой сырого уксусного порошка при возможно низких температурах. Кетоновое масло с т. кип. 56—160° С получают при сухой перегонке смеси уксуснокислого кальция и кальциевых солей жирных кислот — продуктов окисления спиртов сивушного масла.

<sup>8</sup> Содержание выражено в объемных процентах.



творами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  или  $\text{CaCl}_2$ . Лучшее всего действовал раствор нашатыря, но он легко отмывался. Из трех хлоридов дешевле всего  $\text{CaCl}_2$ , но он не гарантирует, что после обработки табак не будет употребляться для нюханья. Вот почему к хлористому кальцию необходимо добавлять либо 1% красного стручкового перца, либо 2% асса-фетиды<sup>9</sup>.

Заслушав этот доклад, Технический комитет постановил принять способ, предложенный членом комитета М. Г. Кучеровым.

Если в разработке способов денатурации спирта и табака было заинтересовано исключительно Акцизное управление, то в те годы существовала и такая задача, в разрешении которой были заинтересованы как Акцизное управление, так и заводчики. Спирт-сырец, поступающий на казенные склады для ректификации, заводчики обязаны были предварительно подвергать фильтрации через древесный уголь. Эта дорогостоящая операция достигала своей цели при условии употребления угля высокого качества. Вследствие этого Кучеров провел опыты по обработке спирта-сырца раствором перманганата калия с конечной целью отказаться от использования древесного угля.

Исследование, проведенное в лаборатории Министерства финансов, дало настолько обнадеживающие результаты, что Технический комитет нашел желательным провести опыты по очистке спирта-сырца марганцовокислым калием в заводских условиях на ректификационных колоннах системы Савалля [20]. До осуществления этих опытов Кучеров выступил в Техническом комитете с докладом о приготовлении столового вина [21]. Это был второй доклад, подытоживающий данные исследования столового вина различных частных фирм. Была надежда, что исследование позволит установить природу и количество веществ, придающих столовому вину прекрасные вкусовые качества. В столовом вине П. Смирнова (Москва) в литре заключалось 0,5—1 г сухого остатка, состоявшего на 70% из смеси поташа и уксуснокислого калия, придававших вину мягкость. Столовые вина Александрова (Казанская губ.) и Долгова (Нижний Новгород) заключали 0,033—0,1 г сухого остатка в 1 л и представ-

<sup>9</sup> Смола *assafoetida* употреблялась в Англии для денатурации табака.

ляли более жесткие и практически нейтральные вина. Кучеров установил, что все столовые вина содержали безукоризненный по чистоте спирт и если к такому спирту прибавить 0,3—0,4 г поташа, соды, уксуснокислого калия или уксуснокислого натрия (на 1 л), то вкус приготовленного вина становится более мягким. Вот эффект, который обусловлен слабой щелочной реакцией. Кучеров предложил готовить столовое вино из особо чистого спирта, но вместо вредного для здоровья поташа прибавлять соду.

А. А. Вериго со своей стороны предложил готовить столовое вино двукратным фильтрованием ректификата через древесный уголь, благодаря чему вино обогащается зольными веществами, извлекаемыми из угля. Технический комитет склонился к утверждению схемы Вериго.

В 1902 г. М. Г. Кучерову пришлось много потрудиться как заведующему Центральной химической лабораторией Министерства финансов и как члену Технического комитета, о чем говорят материалы, опубликованные в Трудах Технического комитета. Кучеров выступил с докладом по вопросу об очистке спирта по способу общества «Алкоголь» [22]. Это общество добивалось, чтобы разработанный им способ очистки спирта был принят казенными винными складами. Способ основывался на последовательной обработке спирта-сырца в перегонном кубе известными объемами раствора едкого кали, затем деревянного масла, очень небольшим количеством серебряной соли и под конец порцией угольного порошка. После такой обработки спирт был ректифицирован и из него было приготовлено обыкновенное очищенное вино. Кучеров указал, что едкое кали и угольный порошок могут при известных условиях облегчать ректификацию, но их использование не является принципиальной новостью. Что же касается употребления, по прописи патента, серебряной соли и деревянного масла, то таковые не могли способствовать очищению спирта от сивушного масла. Применение этих веществ — «плод недоразумения».

Вместе с этим Техническому комитету стали известны факты необъективной переоценки значения способа общества «Алкоголь». Все расчеты оказались «до невероятности преувеличенными в пользу своего способа очистки спирта». Заслушав доклад Кучерова, Технический комитет пришел к заключению, «что способ очистки спирта

общества «Алкоголь» не представляет собой ничего нового и оригинального и не может быть принят для очистки спирта в казенных винных складах» [22, стр. 59]. Благодаря принципиальности Кучерова притязания предпринимателей были отклонены. В том же 1902 г. Кучерову пришлось высказать свои соображения Техническому комитету по вопросу о некоторых условиях ректификации казенного сырого спирта. Вопрос этот был поднят заводским Одесской Центральной химической лабораторией Министерства финансов А. А. Вериго в 1901 г. [23].

Основываясь на опыте работы трех ректификационных заводов, контролируемых Одесской лабораторией, Вериго предложил отказаться от существовавших требований, предъявляемых лицам, поставляющим для казны спирт, именно — от предварительной фильтрации спирта-сырца через уголь и отбирания в первый сорт не более 65% от всего содержания куба.

Кучеров в этом вопросе мог сослаться на практику восьми ректификационных заводов [24], причем он сосредоточил внимание на выяснении двух основных вопросов: 1) «как отражается на качестве сырца и получаемого из него далее ректифицированного спирта предварительная фильтрация его через уголь», 2) «как фильтрация через уголь влияет на выход первых сортов спирта, т. е. увеличивает ли она и, в утвердительном случае, на сколько процентов, сверх установленных 65%, ту фракцию погона, которую можно отбирать как годный для надобностей казенной винной операции ректифицированный спирт» [24, стр. 60].

Опыты, поставленные для разъяснения первого вопроса, показали, что фильтрация сырца через доброкачественный уголь ведет к уменьшению содержания сивушного масла на 50%, полному поглощению кислот, почти полному удалению фурфурола и значительного количества сложных эфиров. Напротив, в фильтрате несколько увеличивается содержание альдегидов и щелочей. Плохо прокаленный уголь удаляет сивушное масло всего на 17% и в меньшей степени — другие вещества. Становилось ясным, что холодная очистка сырца углем должна существенно облегчать работу ректификационной колонны. Сделанные Кучеровым выводы значительно расходились с выводами М. Глазенаппа [25]. Изучая действие древесного угля на спирт во время фильтрации, Глазенапп при-

шел к заключению, что уголь действует главным образом химически. Кислород воздуха, находящийся в порах угля, окисляет спирты в альдегиды, а их — в кислоты, которые затем частично превращаются в сложные эфиры. Основное предложение Глазенаппа сводилось к тому, чтобы сперва сырец подвергать дистилляции, а затем уже фильтровать через уголь<sup>10</sup>. Менее ощутимые результаты были получены по разъяснению второго вопроса — если фильтрация через уголь и способствует увеличению выхода спирта I сорта, то в весьма слабой степени, не более 2,5%. Было установлено, что выход спирта I сорта зависит более всего от скорости ректификации: при уменьшении скорости в 3,5 раза выход спирта I сорта увеличивается почти на 6%.

Против данных Кучерова выступил Вериго. Он указал, что разница в содержании сивушного масла в профильтрованном через уголь и не профильтрованном спирте не настолько велика, чтобы из-за этого входить в значительные расходы при приготовлении казенного вина. При всем этом Вериго признал, что фильтрация через уголь сильно уменьшает окисляемость спирта, что ведет к улучшению его вкусовых качеств, но это может иметь значения для спиртов двойной ректификации, идущих для приготовления столового вина. К мнению Вериго присоединился член комитета В. Г. Котельников. Председатель Технического комитета и член комитета Н. И. Тавилдаров, напротив, признали полезным проводить предварительную фильтрацию сырца через уголь. В итоге Технический комитет постановил «сохранить в договорах казны с частными спиртозаводчиками ныне действующие условия относительно предварительной фильтрации сырого спирта через уголь» [24, стр. 66]. Ратуя пока что за сохранение старого способа очистки спирта-сырца, Кучеров, как было выше сказано, провел уже опыты по очистке спирта марганцово-кислым калием (перманганатом калия  $KMnO_4$ ), которые дали обнадеживающие результаты.

Были также проведены опыты на Гутуевском ректификационном заводе [26] с 90%-ным спиртом-сырцом, содержащим 0,3% сивушного масла, 100 мг альдегидов,

<sup>10</sup> Вывод Глазенаппа не соответствовал элементарным гигиеническим нормам.

3 мг фурфурола, 80 мг кислот и 340 мг сложных эфиров на 1 л абсолютного спирта. Этот спирт обрабатывался 1%-ным водным раствором перманганата калия из расчета 8 г  $\text{KMnO}_4$  на ведро спирта, кроме того, на ведро прибавлялось 4,92 г  $\text{NaOH}$  (двойное количество против теоретического количества щелочи, необходимое для нейтрализации свободных кислот и связывания кислот, образующихся при омылении сложных эфиров). Затем обработанный спирт разбавлялся водой до 40%-ной концентрации и загружался (~4800 ведер) в ректификационный аппарат для первой ректификации.

Ректификат выдерживал пробу на окисляемость (марганцовая проба) в течение 34 мин. и по дегустации получил 11 баллов (по 12-балльной системе). Соответственно ректификат из профильтрованного через уголь спирта выдерживал пробу на окисляемость тоже в течение 34 мин., а по дегустации получил 12 баллов.

Мы умышленно опустили данные опытов, проведенных в других условиях, результаты их были значительно хуже. Таким образом, Кучеров на основании заводских опытов мог утверждать, что в качественном отношении ректификаты, получаемые двумя указанными выше способами, оказались весьма близкими между собою. Он поэтому пришел к выводу, что «самая существенная сторона сложного действия угля на сырец едва ли не состоит в той же самой способности, которая в хамелеоне развита в высшей степени, окислительной, причем возможно, конечно, и то, что вещества, хамелеоном только окисляемые, углем и окисляются и поглощаются одновременно» [26, стр. 71]. Для получения столового вина спирт после первой ректификации вторично обрабатывался хамелеоном из расчета 0,615 г на ведро ректификата, без щелочи. Спирт после двойной ректификации не содержал ни альдегидов, ни сивушного масла, следов эфиров, выдерживал пробу с хамелеоном в течение 39 мин. и был оценен по дегустации 12-ю баллами.

А. А. Вериго выразил «свою солидарность с докладчиком, как относительно основных идей доклада, так и заключений, вытекающих из сообщенных опытов» [26, стр. 74] и добавил, что столь же благоприятные результаты были получены при аналогичных опытах на Бахмачском ректификационном заводе. Член Технического комитета Н. И. Тавилдаров по поводу доклада заметил,

что улучшение качеств ректификата, полученного из обработанного хамелеоном сырца, можно было заранее предвидеть, так как марганцовая проба была принята за критерий чистоты спирта. Он добавил, что оба способа обработки нельзя, строго говоря, рассматривать взаимозаменяемыми.

Кучеров в заключение указал, что основная идея проведенного исследования в том именно и состояла, чтобы обработку сырца провести веществом, являющимся реактивом на присутствие примесей, от которых наиболее затруднительно освободиться ректификацией. На успех дела можно было надеяться а priori, но требовалось найти соотношение окислителя и спирта-сырца, которое и было найдено. Чисто научный метод помог решить техническую задачу.

Технический комитет признал целесообразным испытать метод С.-Петербургской центральной химической лаборатории Министерства финансов обработки сырца хамелеоном на нескольких казенных ректификационных заводах. Для организации нового дела — проведения производственных опытов — требовалось время. В тот момент в Технический комитет поступило предложение управляющего акцизными сборами по С.-Петербургской губернии проводить испытание хамелеоном, поступающего в казну спирта однократной ректификации. Хотя вопрос об испытании спирта на чистоту был уже рассмотрен Техническим комитетом [16], исполняющий обязанности неперменного члена попросил членов Технического комитета высказать свои соображения по поводу поступившего предложения [27].

М. Г. Кучеров указал, что спирт двойной ректификации должен удовлетворять следующим условиям: 1) выдерживать пробу с фуксинсернистой кислотой на альдегид и 2) пробу с хамелеоном на окисляемость. Спирт же однократной ректификации должен выдерживать пробу Савалля, т. е. с серной кислотой (10 : 10). Кучеров пояснил, что проба с  $\text{KMnO}_4$  проста к спиртам двойной ректификации; к спиртам же однократной ректификации правильную оценку может дать только опытный экспериментатор. Поэтому испытание спирта однократной ректификации марганцовой солью проводить не следует.

Член комитета А. А. Вериго высказался более категорично — проба с  $\text{KMnO}_4$ , по его мнению, совершенно не-

применима к спиртам однократной ректификации. Н. И. Тавилдаров присоединился к мнению Кучерова и Вериго. Технический комитет отклонил предложение об испытании спирта однократной ректификации перманганатом калия. На этом же заседании дискутировался вопрос об условиях отъема I сорта ректификата из навалки куба [28]. Все члены Технического комитета высказались за отказ от установленной ранее нормы отбора (65%) спирта в I сорт и постановили ограничиваться строгой приемкой поступающего в казну спирта.

Наконец, было рассмотрено прошение заводчика Розена и К<sup>о</sup> об отмене испытания сдаваемого в казну ректификата на содержание в нем фурфурола. Это прошение было поддержано консультантом Центральной химической лаборатории Министерства финансов в Москве профессором Н. Д. Зелинским, который считал, что такое испытание могут делать только опытные заведующие центральных и губернских химических лабораторий, иначе возникают недоразумения. Несмотря на это, Технический комитет постановил оставить в силе удобное на практике испытание спирта на содержание в нем фурфурола [29].

Прошло почти два года, и снова Кучеров сделал доклад об опыте работы двух казенных и двух частных ректификационных заводов, практиковавших обработку сырца перманганатом калия [30]. Используя рецептуру, разработанную С.-Петербургской центральной химической лабораторией, все заводы добились повышения выхода спирта I сорта и улучшения его качества. Спирты выдерживали пробу Ланга и высоко оценивались по дегустации. При обсуждении доклада Кучерова выявились новые предложения.

Председатель Технического комитета, отметив достижения в ректификации спирта и в улучшении качества спирта фильтрацией сырца через уголь или обработкой его хамелеоном, отметил, что вряд ли необходимо при заключении договоров с заводчиками включать условие о замене предварительной фильтрации через уголь обработкой хамелеоном, как предлагал Кучеров. Экономическая сторона дела, по мнению председателя, должна побуждать заводчиков к обработке сырца углем или перманганатом калия, как они найдут для себя более удобным.

А. А. Веригу, отметив успехи ректификационного дела, склонился к выводу, что не следует требовать в обязательном порядке обработку сырца химическими реактивами. Только техник В. Э. Гаген-Торн поддержал Кучерова и предложил на казенных заводах перейти от фильтрации через уголь к обработке хамелеоном, что значительно дешевле.

В заключении Технического комитета было записано: 1) «...опубликовать результаты опытов применения марганцовой соли и 2) ... испытать применение марганцовой соли для обработки сырца на казенных ректификационных заводах» [30, стр. 80]. Как видно, осуществление решенной практической задачи снова отодвигалось на неопределенный срок. Позиция Технического комитета в этом вопросе отражала стиль его работы, явно не способствовавший повышению творческой активности его членов. Один и тот же вопрос мог по многу раз обсуждаться в Техническом комитете. Так, например, было и с вопросом о применении угля для обработки сырца перед ректификацией [31]. Достаточно было попасть в руки председателя Технического комитета донесения техника Волынского акцизного управления, что предварительная фильтрация через уголь сырца не оказывает существенного влияния на улучшение качества ректификата, как это послужило новым поводом к обсуждению, казалось бы, уже решенного два года назад вопроса. Было запрошено мнение заведующего Одесской центральной химической лабораторией А. А. Веригу. Он рекомендовал отказаться от обязательных требований проводить предварительную фильтрацию сырца через уголь и отбирать в I сорт только 65% от навалки куба. Исполняющий обязанности неперменного члена Технического комитета высказался за отказ от вмешательства в дела ректификаторов и предложил ограничиться требованием, чтобы ректификат, поступающий в казну, выдерживал установленные испытания. К этому мнению присоединился Н. И. Тавилдаров, он предложил ограничиться требованием, чтобы ректификат выдерживал «испытание и имел надлежащий вкус и запах».

Присутствовавшие на заседании Левицкий, Гаген-Торн примкнули к мнению большинства. Только Кучеров остался при своем прежнем взгляде, что фильтрация сырца через доброкачественный уголь улучшает все ка-



чества ректификата. Однако он тоже высказался за отмену ограничения отбора 65% в I сорт.

В итоге последовало заключение Технического комитета, который теперь уже рекомендовал при заключении новых договоров по ректификации казенного спирта отказать от требования обязательной обработки сырца древесным углем и отказаться отбирать только 65% спирта в I сорт и требовать, чтобы ректификат удовлетворял установленным нормам. Приходится убеждаться лишний раз в принципиальности Кучерова, который не боялся остаться в меньшинстве. Он был прав в том, что освобождение заводчиков от обязательной очистки сырца углем в условиях русской действительности непременно приведет к ухудшению качества казенного вина.

В 1904 г. М. Г. Кучеров выступил в Техническом комитете с докладом «Об определении эфиров в спиртных жидкостях». Вопрос об отличии спиртовых эссенций от водочных изделий и способе определения в эссенциях содержания спирта был поднят управляющим акцизными сборами Московской губернии в 1902 г. Тогда было решено обратиться в Департамент таможенных сборов о предоставлении Техническому комитету существующих правил, которыми руководствуются для отличия эссенций от водочных изделий в Таможенном ведомстве, и просить Кучерова изучить этот вопрос. В таможных употреблялся для этой цели несложный прибор, называемый сепаратометром. Он представлял собой градуированную трубку с шаром на конце. В прибор наливают 30 мл анализируемой спиртовой жидкости и затем к ней добавляют дистиллированную воду, чтобы общий объем жидкости составил 50 мл. В практике может встретиться три случая: 1) после перемешивания в приборе не наблюдается расслоения жидкости, следовательно испытуемая жидкость содержит менее 35% эфира и более 65% спирта; 2) при расслоении с границей между слоями выше 39-го деления на приборе принимается, что исследуемая жидкость содержит менее 65% эфира, и 3) когда граница слоев лежит ниже 39-го деления, то содержание эфира более 65%. Было принято, что 39-е деление отвечает предельному содержанию эфира (65%).

С целью проверки показаний сепаратометра Кучеров провел специальные опыты со спиртовыми растворами с заранее известным содержанием в них различных эфи-

ров. И вот что оказалось. 35%-ные растворы диэтилового (серного!) и уксусноэтилового эфиров не показывали разделения слоев. 35%-ный раствор масляноэтилового эфира (ананасной эссенции) показывал разделение слоев на черте 43,5, а 35%-ный раствор валериановоэтилового эфира — соответственно на черте 41,7. Далее были испытаны 65%-ные растворы, причем разделение слоев на 39-м делении показали только растворы уксусно- и масляноэтиловых эфиров, раствор диэтилового эфира — на 37,8-м делении, а валериановоэтилового эфира — на 36,7-м делении.

Таким образом, М. Г. Кучеров установил, что положение границы слоев эфиров зависит от химической природы эфиров, и вместе с этим установил недостаточную универсальность способа, так как некоторые эссенции не давали никакого разделения слоев. Кучеров предложил свой способ для отличия водочных изделий от эссенций, основанный на применении насыщенного раствора поваренной соли [32]. При смешении водочных изделий с равным объемом насыщенного раствора поваренной соли, как правило, никакого выделения масла или мути не наблюдается. Напротив, при разбавлении эссенций идет выделение маслянистого слоя, или масляных капель, или непрозрачной мути. Заслушав доклад Кучерова, Технический комитет признал преимущество предлагаемого С.-Петербургской центральной химической лабораторией способа для отличия водочных изделий от эссенций и просил подготовить соответствующую инструкцию.

Последний зарегистрированный печатный труд М. Г. Кучерова, связанный с его деятельностью в химической лаборатории Министерства финансов, посвящен проверке нового метода определения сивушного масла в ректификатах при помощи салицилового альдегида [34]. Этот метод был разработан по инициативе и под руководством А. А. Вериги в Одесской центральной химической лаборатории Министерства финансов [35]. Способ основан на наблюдении окраски жидкости, представляющей собой смесь 10 мл испытуемого спирта с 25-ю каплями 1%-ного раствора салицилового альдегида в 50%-ном чистом этиловом спирте и 20 мл химически чистой серной кислоты, прибавляемой сначала по стенке стандартного сосуда. После тщательного взбалтывания и охлаждения наблюдают окраску и сравнивают ее с окраской

подобных же смесей, приготовленных из шести стандартных, или, как тогда говорили, «типичных» спиртных жидкостей, одна из них представляла чистый этиловый спирт, остальные пять — растворы в нем изоамилового спирта (т. кип. 131,6—132° С) с содержанием 0,001; 0,003; 0,005; 0,007 и, наконец, 0,009 объемн. %. Смесь, полученная из чистого этилового спирта, окрашивается в канареечно-желтый цвет, при содержании в спирте 0,009 объемн. % сивушного масла (изоамилового спирта) смесь окрашивается уже в гранатовый цвет. Примесь уксусного альдегида несколько увеличивает интенсивность окраски. Поэтому Вериге рекомендовал в случае присутствия уксусного альдегида в испытуемых спиртах иметь еще шесть рядов стандартных растворов с введением в указанных выше шесть стандартных спиртовых жидкостей — уксусного альдегида в количестве от 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002; 0,0025 и до 0,003 объемн. %.

По мнению М. Г. Кучерова [34], колориметрический метод определения сивушного масла в спиртах, предложенный Одесской центральной химической лабораторией, уступает хлороформному методу Резе, но может быть, как более удобный по выполнению, рекомендован для лабораторий губернских акцизных управлений. Технический комитет согласился с этим мнением Кучерова.

В 1905 г.<sup>11</sup> Технический комитет рассматривал методы исследования нефтяных продуктов [37]. В заседаниях 1, 10 июня и 12 ноября принимали участие М. Г. Кучеров и специально приглашенный из Москвы профессор Н. Д. Зелинский. В этом году комитет понес невозвратимую утрату — 13 марта скончался один из самых активных членов комитета — заведующий Одесской центральной химической лабораторией А. А. Вериге [38]. Со смертью Вериге программа химических вопросов, подлежащих рассмотрению в Техническом комитете, заметно сократилась, причем на первый план были выдвинуты вопросы контроля за качеством нефтяных продуктов.

В год кончины М. Г. Кучерова в Трудах технического комитета [39] было приведено описание предложенного им прибора для определения смолистых веществ

<sup>11</sup> В 1905 г. вышла статья М. Г. Кучерова, посвященная анализу кетонов [36], на которой мы не останавливаемся.

в нефтяных продуктах с учетом различного (от 20% и выше 50%) содержания смол.

Почти четверть века в работах Технического комитета принимал деятельное участие М. Г. Кучеров. Многие аналитические и технические исследования, проведенные ученым и его сотрудниками, способствовали устранению произвола со стороны заводчиков, поставляющих спирт для казны, и, следовательно, повышению качества спиртных напитков. Как заведующий Центральной химической лабораторией Министерства финансов Кучеров охотно делился опытом работы со своими коллегами — заведующими губернскими акцизными лабораториями, что вело к улучшению контроля на местах за качеством продукции.

## Послесловие

О практическом применении в 80-е годы прошлого столетия реакции каталитической жидкофазной гидратации ацетиленовых углеводородов не могло быть и речи из-за малой доступности ацетилена. Даже в начале XX в., когда было налажено многотоннажное производство карбида кальция, реакция Кучерова не находила практического использования. Только в 1910 г. были заявлены первые патенты на производство уксусного альдегида из ацетилена. Потребности военного времени (1914—1916 гг.) резко повысили спрос на уксусную кислоту, ацетон, растворители для лаков и другие органические вещества, что, в свою очередь, заставило быстро внедрить реакцию Кучерова в производство. В настоящее время наибольшее количество уксусного альдегида получают гидратацией ацетилена по методу Кучерова. Высокие заводские корпуса, в которых осуществляется гидратация ацетилена в уксусный альдегид,— это своеобразные памятники выдающемуся русскому химику-органику Михаилу Григорьевичу Кучерову, чье открытие уже более полувека одаривает человечество разнообразными продуктами «ацетиленового дерева».

Начало развитию «ацетиленового дерева» было положено Кучеровым; с его «легкой руки» ацетиленовое дерево пошло в рост, чему немало затем способствовали труды выдающегося советского химика-органика А. Е. Фаворского и его талантливых учеников — М. Ф. Шостаковского, И. Н. Назарова и др.

Открытие реакции каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов было закреплено за М. Г. Кучеровым его статьями в общественных изданиях: Журнале

Русского физико-химического общества и *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. Кроме того, рефераты этих статей были помещены в *Chemisches Zentralblatt* [1]. В Германии еще в первые годы текущего столетия был издан солидный труд «*Handbuch für Acetylen in Technischer und Wissenschaftlicher Hinsicht*» [2]. В этой книге имелся раздел «Химия ацетилена», в котором обращалось достаточное внимание на превращение ацетилена в уксусный альдегид. При этом было упомянуто о Кучерове, получившем соединения ртутных солей с ацетиленом, дающие при действии кислот уксусный альдегид. Все вместе взятое показывает, что иностранные химики были прекрасно осведомлены об открытии Кучеровым каталитической реакции гидратации ацетилена. Однако это не мешало некоторым немецким химикам замалчивать открытие Кучерова как в научной литературе [3], так и в учебных руководствах. В известном руководстве для углубленного изучения органической химии В. Шленка и Е. Бергмана, русский перевод которого под редакцией В. М. Родионова вышел в 1936 г. [4], отмечалась практическая важность получения из ацетилена ацетальдегида, но ни слова не говорилось о Кучерове. Вследствие этого редактор в подстрочнике к данной странице привел краткую справку: «Реакция впервые установлена русским ученым М. Кучеровым».

В «Органической химии» Л. Физер и М. Физер в разделе «Гидратация» привели следующее: «Превращение ацетилена в уксусный альдегид используется в промышленности главным образом для производства уксусной кислоты... Этот процесс был разработан в 1917 г. в Канаде и нашел широкое применение в промышленности» [5, стр. 80—81]. Редактору этой книги В. М. Родионову снова пришлось в подстрочнике дать разъяснение: «Получение по этому способу уксусного альдегида впервые было разработано русским ученым Кучеровым. (ЖРХО, т. XIII, 1881, стр. 542)».

А вот выдержка из «Органической химии» Д. Крам и Дж. Хэммонда, русский перевод которой появился в 1964 г. под редакцией А. Н. Несмеянова [6]. В предметном указателе, где перечисляются фамилии первооткрывателей химических реакций, фамилия Кучерова отсутствует. В тексте же приведено: «В результате гидратации алкинов образуются карбонильные соединения. Эта

реакция катализируется солями ртути, которые, как известно, образуют комплексы с ацетиленами» [6, стр. 341]. В подстрочнике А. Н. Несмеянов дал пояснение: «Реакция гидратации ацетиленов в присутствии солей двухвалентной ртути была открыта Кучеровым. Эта реакция служит основой промышленного получения ацетальдегида из ацетилена» [6 стр. 341].

Спрашивается, наконец, как описывают важные открытия, к которым бесспорно относится реакция Кучерова, — «летописцы» химической науки — авторы книг по истории химии. Ознакомимся только с тремя книгами по истории химии. Одна из них была написана Э. Мейером и издана в конце 80-х годов прошлого столетия. Эта книга на русском языке вышла в 1899 г. с предисловием Д. И. Менделеева: «Между всеми известными мне сочинениями по истории химии произведение профессора Э. Мейера выдается объективностью и, при сравнительной краткости, наибольшею полнотою...» [7, стр. VII—VIII]. В разделе «Специальная история органической химии в XIX веке» Э. Мейер, отмечая успехи в познании свойств ненасыщенных углеводородов, «замечательные процессы изомеризации соединений этого рода...» [7, стр. 357], выясненные А. Е. Фаворским, не сказал ни слова о специфической только для ацетиленовых углеводородов реакции гидратации, открытой М. Г. Кучеровым. О получении уксусного альдегида из ацетилена Мейер не считал нужным хотя бы упомянуть при рассмотрении материалов об альдегидах, зато было кратко сказано о тиоальдегидах!

Второй автор — Э. Гьельт [8] писал свою книгу по истории органической химии во время первой мировой войны, когда по вопросу о гидратации ацетиленовых углеводородов имелась уже достаточная литература и были заявлены патенты. В главе XVII своей книги, посвященной синтетическому направлению в органической химии, он не коснулся реакции Кучерова. В следующей XVIII главе о новых группах тел, открытых с 1860 г., рассказывалось о многих веществах. Отмечались, например, сульфидные соединения, сульфоны, сульфоксиды. Вслед за полиметиленовыми соединениями были названы иодозо-, иодо- и иодониевые соединения, но ни слова не было сказано о реакциях гидратации ацетиленовых углеводородов, о реакциях альдолизации — кетолизации и т. п.

Приведенная справка из книги Гьельта нам представляется, не нуждается в комментариях.

Приятным исключением служит «История химии» Микеле Джуа [9]. В 10-м разделе этой книги «Альдегиды» сказано: «Специальный метод синтеза ацетальдегида, который приобрел значение для промышленного производства этого вещества, состоит в присоединении воды к ацетилену в присутствии солей ртути (Кучеров, 1881)» [9, стр. 372]. Книга М. Джуа дает повод выразить надежду, что со временем информация о достижениях русских химиков в зарубежных трудах по истории химии будет более полной и объективной.



## Цитируемая литература

### I

1. Дело Земледельческого института о Кучерове М. Г.— Ленинградский государственный исторический архив (ЛГИА), ф. 994/3, связка 49, д. 359, л. 11.
2. *П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев.* Николай Александрович Меншуткин. М., «Наука», 1969, стр. 202—210.
3. Памяти А. Н. Энгельгардта.— ЖРФХО, 1893, т. 26, стр. 43.
4. *М. Г. Кучеров.* Памяти П. А. Лачинова.— ЖРХО, 1892, т. 24, стр. 567—614.
5. *П. А. Лачинов.* Мои воспоминания о Н. Н. Соколове.— ЖРХО, 1878, т. 10, стр. 15.
6. Протокол заседания Отделения химии РФХО от 7 ноября 1885 г.— ЖРФХО, 1885, т. 17, стр. 559.
7. *Ю. И. Соловьев, П. И. Старосельский.* Владимир Федорович Лугинин (1834—1911). М., Изд-во АН СССР, 1963.
8. Протокол заседания Отделения химии РФХО от 5 декабря 1885 г.— ЖРФХО, 1886, т. 18, стр. 1.
9. То же, § 7, стр. 3.
10. ЛГИА, ф. 994, связка 93, д. 18, л. 93.
11. *П. Мельников.* Александр Андреевич Вериго.— ЖРФХО, 1905, т. 37, стр. 469.
12. Протокол заседания Отделения химии РФХО 10 апреля 1903 г.— ЖРФХО, 1903, т. 35, стр. 417.
13. *А. Н. Витмер.* Что видел, слышал, кого знал Михаил Григорьевич Кучеров.— Исторический вестник, 1914, т. СXXXVII, стр. 837.
14. Письмо автору книги от Варвары Ивановны Кучеровой — супруги сына М. Г. Кучерова — Михаила Михайловича Кучерова от 3 ноября 1969 г. (личный архив).
15. ЛГИА, ф. 994, связка 391, д. 1037, л. 25.
16. *А. Н. Витмер.* «Новое время», 1911, 14 (27) июня, № 12662, стр. 5.
17. *А. Н. Витмер.* Некролог Кучерова М. Г.— Исторический вестник, 1911, т. СXXXV, стр. 346.
18. *Г. О. Морозов.* Памяти М. Г. Кучерова.— Изв. Имп. лесного ин-та, 1912, вып. 22, стр. XXVII.
19. *Е. В. Бирон.* Михаил Григорьевич Кучеров (некролог).— Изв. Имп. лесного ин-та, 1913, вып. XXIV, стр. 1.
20. *Н. И. Никитин.* На пути научного работника-химика (очерки из прошлого). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 10.

## II

1. *М. Г. Кучеров*. О синеродистых соединениях дифенила и карбодифениловых кислотах.— ЖРХО, 1873, т. 5, стр. 209.
2. *А. Н. Энгельгардт, П. А. Лачинов*. Химические заметки.— ЖРХО, 1871, т. 3, стр. 174, 186.
3. *Е. В. Бирон*. Михаил Григорьевич Кучеров (некролог).— Изв. Имп. лесного ин-та, 1913, вып. XXIV, стр. I.
4. *В. В. Челинцев, К. Б. Пиотровский*. Пятидесятилетие одной химической реакции (реакции М. Г. Кучерова).— Архив истории науки и техники, 1934, вып. 4, стр. 337.
5. *С. Н. Данилов*. Молекулярные перегруппировки органических соединений по работам химиков СССР за 30 лет.— ЖОХ, 1947, т. 17, стр. 1925.
6. *С. Н. Данилов*. Реакции и методы исследования органических соединений. М., ГНТИ, хим. лит., 1956, стр. 188.
7. *А. Д. Петров*. Памяти Михаила Григорьевича Кучерова.— Материалы по истории отечественной химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 206—212.
8. *А. Д. Петров*. Реакция М. Г. Кучерова.— Усп. хим., 1952, т. 24, стр. 250.
9. *М. С. Пешекерова*. Михаил Григорьевич Кучеров.— Материалы по истории отечественной химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 56.
10. *К. Зайцев*. Über einige Umwandlungen der Vinylverbindungen.— Zeit. für Chemie, 1867, S. 675.
11. *С. Р. Сергиенко*. Роль русской органической химии в развитии промышленности.— Труды Института истории естествознания и техники АН СССР, 1949, т. III, стр. 209.
12. *Ю. С. Мусабеков*. Классик органической химии М. Г. Кучеров (1850—1911).— Ж. прикл. химии, 1951, т. 24, стр. 78.
13. *Ю. С. Мусабеков*. История органического синтеза в России. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 93.
14. *Ю. С. Мусабеков*. Марселен Бертло (1827—1907). М., «Наука», 1965, стр. 84—87, 103.
15. *М. Berthelot*. Mémoire sur la reproduction de l'alcool par le bi-carbure d'hydrogène.— Ann. Chem. Pharm., 1855, Bd. 94, S. 78.
16. *М. Berthelot*. Sur une nouvelle série de composés organique le quadricarbure d'hydrogène et ses dérivés.— C. r., 1860, t. 50, p. 805. Über eine neue Reihe organischer Verbindungen das Acetylen und seine Alkömmlinge.— Ann. Chem. Pharm., 1860, Bd. 116, S. 116.
17. *М. Berthelot*. Nouvelle méthode pour la synthèse des acides organiques.— Bull. Soc. Chim. [N. S.], 1870, t. 14, p. 117.
18. *V. Savitsch*. Transformation du propylène monobromé en un nouvel hydrocarbure de la composition C<sup>3</sup>H<sup>4</sup>.— C. r., 1861, t. 52, p. 399.
19. *В. В. Марковников*. Über das Allylen.— Zeit. für Chemie, 1861, S. 190, 466. Sur l'allylène.— Bull. Soc. Chim., Paris, 1861, 19 juillet.
20. *М. Berthelot*. Chemie organique fondée sur la synthèse. Paris, 1860, t. II, p. 161.
21. *М. Berthelot*. Neue Beiträge zur Geschichte des Acetylens.— Ann Chem. Pharm., 1866, Bd. 140, S. 314. Sur une nouvelle classe de

- Radicaux métalliques composés.— Ann. Chim. et Physiq, [4], 1866, t. 9, p. 392, 421. Nouvelles contributions à l'histoire de l'acétylène.— Bull. Soc. Chim. [N. S.], 1866, t. 5, p. 191.
22. *Д. И. Менделеев*. Органическая химия, 2-е изд. СПб., 1863; Соч., т. VIII. Л.— М., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 467.
  23. *А. М. Буглеров*. Введение к полному изучению органической химии. Казань, 1864, § III, 137, стр. 163, 223; Соч., т. II, М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 108, 149.
  24. *R. Fittig*. Untersuchungen über das Mesitilen.— Ann. Chem. Pharm., 1867, Bd. 141, S. 129; *R. F. Fittig, W. H. Brueckner*. Untersuchungen über das Mesitilen.— Ann. Chem. Pharm., 1867, Bd. 142, S. 42.
  25. *A. Bayer*. Ueber die Condensations producte des Acetons.— Ann. Chem. Pharm., 1866, Bd. 140, S. 297.
  26. *A. Schroe*. Überführung des Allylens in Mesitilen.— Ber., 1875, Bd. 8, S. 17.
  27. *A. Schroe*. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Allylen.— Ber., 1875, Bd. 8, S. 367.
  28. *Г. И. Лагермарк, А. П. Эльтеков*. Протокол заседания Химического общества 10 марта 1877 г.— ЖРХО, 1877, т. 9, стр. 124. О действии серной кислоты на ацетилен.— ЖРХО, 1877, т. 9, стр. 227.
  29. *М. М. Мясников*. Ueber das Acetylen.— Ann. Chem. Pharm., 1861, Bd. 118, S. 330.
  30. *M. Reboul*. Sur un Nouvel homologue de l'acétylène, le valérylène.— C. r., 1864, t. 58, p. 214.
  31. *M. Berthelot*. Ueber das Acetylenhydrat (Acetylenalkohol, Vinylalkohol).— Bull. Soc. Chim. [2], 1877, t. 27, p. 540; Chem. Zbl., 1877, Bd. 8, S. 530.
  32. *A. Kekulé*. Beiträge zur Kenntniss der Crotonsäuren.— Ber., 1870, Bd. 3, S. 604.
  33. *S. Zeisel*. Über den Sogenannten Vinylalkohol (Acetylenhydrat).— Chem. Zbl., 1877, Bd. 8, S. 536.
  34. *Simon Zeisel*. Ueber das Verhalten des Acetylens gegen concentrirte Schwefelsäure.— Lieb. Ann., 1878, Bd. 191, S. 366.
  35. *Г. И. Лагермарк, А. П. Эльтеков*. О действии серной кислоты на ацетилен. Статья II.— ЖРХО, 1879, т. 11, стр. 74.
  36. *A. Kekulé*. Crotonaldehyd.— Ann. Chem. Pharm., 1872, Bd. 162, S. 96.
  37. *H. Lagermark, A. Eltekoff*. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen.— Ber., 1877, Bd. 10, S. 637.
  38. Сообщение Е. Е. Вагнера о заседании Русского физико-химического общества 11/23 января 1879 г.— Ber., 1879, Bd. 12, S. 693.
  39. *H. Lagermark, A. Eltekoff*. Ueber Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen.— Chem. Zbl., 1879, Bd. 10, S. 402.
  40. *A. W. Hofmann*. Metamorphose des einfach-bromürten Acetylens.— Ann. Chem. Pharm., 1860, Bd. 115, S. 271.
  41. *М. М. Мясников*. Vorläufige Notiz über ein Vinylderivat.— Ann. Chem. Pharm., 1860, Bd. 115, S. 329.
  42. *А. Семенов*. Über die Darstellung von A ethylenjodid und Jodäthylen.— Zeit. für Chemie, 1864, S. 673.
  43. *Ed. Linnemann*. Untersuchung über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin.— Ann. Chem. Pharm., 1865, Bd. 136, S. 37, 60.

44. *A. Oppenheim.* Ueber isomere Allyl und Propylen Derivate.— Ann. Chem. Pharm., 1868, VI Supplementband, S. 353. Ueber Isomerie in den Allylverbindungen.— Zeit. für Chemie, 1866, S. 338.
45. *L. Carius.* Synthese mehrsauriger Alkohole.— Ann. Chem. Pharm., 1862, Bd. 124, S. 265.
46. *Ed. Linnemann.* Neue Synthese des Acetons. Ann. Chem. Pharm., 1866, Bd. 138, S. 122; Z. für Chemie, 1866, S. 266.
47. *Г. Н. Глинский.* О некоторых превращениях винильных соединений и об одноклоренном уксусном альдегиде.— Изв. и Уч. зап. Казанского ун-та, 1868, вып. III и IV, стр. 257. Казань, 1870.
48. *А. М. Бутлеров.* Соч., т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 552.
49. *А. М. Бутлеров.* О диссертации студента Г. Н. Глинского.— В кн. *А. М. Бутлеров.* Научная и педагогическая деятельность. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 49.
50. *Ed. Linnemann.* Ueber die Umwandlung der einfach gebromten Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$  in die Ketone der Fettsäuren von gleichen Kohlenstoffgehalt. Ann. Chem. Pharm., 1867, Bd. 143, S. 347.
51. *Г. Н. Глинский.* О цианхлоргидрине эфилглицерина и монохлоромолочной кислоте.— ЖРХО, 1870, 2, стр. 58, 61.
52. *Г. Н. Глинский.* О радикалах в органической химии.— Уч. зап. Казанского ун-та, 1872, т. VIII, отд. II, стр. 1—42.
53. *А. М. Бутлеров.* О магистерской диссертации: Г. Н. Глинский «О радикалах в органической химии» и о соискании им места преподавателя в Казанском университете.— Научная и педагогическая деятельность. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 61.
54. *Г. Глинский.* Извлечение из протокола отделения химии 4-го съезда естествоиспытателей в г. Казани.— ЖРХО, 1837, т. 5, стр. 381.
55. *А. М. Бутлеров.* Замечание на сообщение Глинского о получении циангидрина эфилглицерина.— ЖРХО, 1873, т. 5, стр. 392; Соч., т. I, стр. 539. М., Изд-во АН СССР, 1953.
56. *А. Ф. Платэ.* В кн.: *А. М. Бутлеров.* Соч., т. I. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 620.
57. *Г. Глинский.* ЖРХО, 1873, т. 5, 392, 1 раздел, пункт в.
58. *E. Vaumann.* Ueber einige Vinylverbindungen. Lieb. Ann., 1872, Bd. 163, S. 308.
59. *М. Г. Кучеров.* Протокол заседания Химического общества 6 ноября 1875 г.— ЖРХО, т. 7, стр. 316, 1875.
60. *М. Г. Кучеров.* Наблюдения над бромистым винилом.— ЖРХО, 1881, т. 13, стр. 533.
61. Протокол заседания Химического общества от 4 мая 1878 г.— ЖРХО, 1878, т. 10, стр. 236. Протокол заседания Химического общества от 1 мая 1880 г., § 15.— ЖРХО, 1880, т. 12, стр. 260.
62. *А. М. Бутлеров.* О химическом строении некоторых непредельных углеводородов.— ЖРХО, 1870, т. 2, стр. 187; Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 244.
63. *А. П. Эльтеков.* О превращении изокротильных эфиров.— ЖРХО, 1877, т. 9, стр. 163.
64. *А. П. Эльтеков.* К вопросу о превращении изокротильных эфиров. Статья II.— ЖРХО, 1877, т. 9, стр. 357.
65. *А. П. Эльтеков.* Заметка к вопросу о молекулярных превращениях.— ЖРХО, 1877, т. 9, стр. 232.

66. *М. Г. Кучеров*. О новом способе гидратации углеводородов ацетиленового ряда.— ЖРХО, 1881, т. 13, стр. 392, 542.
67. *М. Г. Кучеров*. Beobachtungen über Bromvinyl.— Ber., 1881, Bd. 14, S. 1532. Über eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.— Ber., 1881, Bd. 14, S. 1540.
68. *М. Г. Кучеров*. ЖРХО, 1882, т. 14, стр. 326.
69. *М. Г. Кучеров*. О действии углеводородов ацетиленового ряда на окись ртути и ее соли.— ЖРХО, 1883, т. 15, стр. 575.
70. Протокол заседания Отделения химии Русского физико-хим. общества 7 мая 1892 г.— ЖРХО, 1892, т. 24, стр. 330.
71. *М. Г. Кучеров*. Über die hydratation der Kohlenwasserstoffe die Acetylenreihe durch Cadmium, Zink und Magnesium Salze.— Ber. (1909). Bd. 42, S. 2759.
72. Англ. патент 29073, 1910; по [2], стр. 337. Nathan Grünstein, Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd und seinen Kondensations und Polymerisations producten aus Acetylen D. R. P. Kl 120 Gr 7 Nr 250356 16/2 1910 [6/9 1912]. Chem. Zbl., 1912, Bd. II. S. 1168; Zus-Pat. D. R. P. Ke 120Gr 7 Nr 253707 10/3 1910 [15/11 1912]; Chem. Zbl., 1913, Bd. I, S. 81; Zus-Pat. D. R. P. Ke 120 Gr 7 Nr 253708 28/1 1911 [14/11 1912] Chem. Zbl., 1912, Bd. I, S. 81.
73. *В. В. Данилевский*. Русская техника, 2-е изд. Л., ГЖКИ, 1948, стр. 257—259.
74. *Н. П. Федоренко*. Вопросы экономики промышленности органического синтеза. М., «Наука», стр. 279—285.
75. *V. Regnault*. Über die Zusammensetzung des Chlorkohlenwasserstoffs (oel des Ölbildendengases). Ann. de Pharm., 1835, Bd. 14, S. 22.

### III

1. *М. Г. Кучеров*. О химическом составе съедобных грибов и об их питательности.— Земледельческая газета, 1873, стр. 342.
2. *Н. И. Тавилдаров, М. Г. Кучеров*. О способе определения чистоты спирта (винного) посредством серной кислоты.— Труды Технического комитета, т. I. СПб., 1890, стр. 202.
3. *М. Г. Кучеров*. Опыт химического исследования спиртных напитков для решения вопроса об их фальсификации.— Там же, стр. 259.
4. *М. Г. Кучеров*. Опыт количественного определения спирта (винного), эфира (обыкновенного) и эфирных масел в их смесях.— Там же, стр. 267.
5. *М. Г. Кучеров*. Химические исследования, произведенные по требованиям судебной власти, не рассматривавшиеся в заседании Технического комитета.— Там же, стр. 263.
6. *М. Г. Кучеров*. Исследование ромовой эссенции из Черниговской губернии.— Там же, стр. 273.
7. *М. Г. Кучеров*. Определение признаков опасных и безопасных спичек.— Там же, 1895, т. VI, стр. 126.
8. *М. Г. Кучеров*. О способах определения температур вспышки нефтяных продуктов.— Там же, стр. 128.
9. *М. Г. Кучеров*. О некоторых сортах виноградных вин.— Там же, стр. 287.

10. *М. Г. Кучеров*. О способах испытания чистоты вина и определения количества сивушных масел в сыром спирте.— Там же, 1896, т. VII, стр. 90. Доклад о выработанном им способе количественного определения сивушного масла в сырых спиртах.— Там же, стр. 94.
11. *A. Stutzer, O. Reitmair*. Die Bestimmung von Fäuselöl im Spiritus.— *Zeit analyt. Chemie*, 1890, S. 522; *K. Bayer*. Определение сивушного масла в спиртных напитках по Розе — Виндишу — Анализ органических соединений, 2-е изд., под ред. А. Д. Петрова, М., ИЛ, 1953, стр. 72; см. также *Gerzfeld. Z. Anal. Chemie*, Bd. 31, S. 2 (Amtliche Verordnungen und Erlasse).
12. *Барди, Рише*. Цит. по: *М. Г. Кучеров*. Протокол заседания Отделения химии 5 октября 1895 г.— *ЖРХО*, 1895, т. 27, стр. 443; *C. Hugot. Manuel du droit de denaturation*, 1894, p. 256; Цит. по: *М. Г. Кучеров*. О способах применения поваренной соли к количественному определению сивушного масла в спиртах.— *Труды Технического комитета*, 1896, т. VII, стр. 229.
13. *Кельчевский*. Упрощенный способ определения сивушного масла; цит. по: *М. Г. Кучеров*. *ЖРХО*, 1895, т. 27, стр. 443; *Труды Технического комитета*, 1896, т. VII, стр. 229.
14. *Глазенанн*. О непригодности колориметрического способа Savall для определения сивушного масла в спирте. Об источнике погрешности при определении сивушного масла по методу Röse; цит. по: *М. Г. Кучеров*. *Труды Технического комитета*, 1898, т. IX, стр. 26.
15. Доклад члена Технического комитета *М. Г. Кучерова* по предмету записки графа Гейдена об условиях испытания и приема в казну спирта от заводчиков, работающих на перегонных аппаратах Перрье и Ильгеса.— Там же, стр. 26.
16. Об испытании спирта на чистоту.— Там же, 1901, т. XII, стр. 42.
17. *М. Г. Кучеров*. О денатурации спирта для лакового и политурного производств.— Там же, стр. 96.
18. *Труды Технического комитета*, 1901, т. XII, стр. 119.
19. *М. Г. Кучеров*. Доклад о произведенных им опытах денатурации табака для сельскохозяйственных надобностей.— Там же, 1902, т. XIII, стр. 164.
20. *М. Г. Кучеров*. Доклад по вопросу о ректификации спирта.— Там же, 1903, т. XIV, стр. 120.
21. *М. Г. Кучеров*. Доклад о приготовлении столового вина.— Там же, стр. 124.
22. *М. Г. Кучеров*. Доклад об очистке спирта по способу общества «Алкоголь».— Там же, 1904, т. XV, стр. 57.
23. *А. А. Вериго*. Там же, 1903, т. XIV, стр. 127.
24. *М. Г. Кучеров*. О некоторых условиях ректификации казенного сырого спирта.— Там же, 1904, т. XV, стр. 59.
25. *М. Глазенанн*. К способу действия дренесного угля при очищении спирта.— *ЖРХО*, 1898, т. 30 (2), стр. 217.
26. *М. Г. Кучеров*. Доклад о результатах опытов замены угля марганцовокалиевой солью, произведенных на Гутуевском ректификационном заводе.— *Труды Технического комитета*, 1904, т. XV, стр. 66.
27. *Труды технического комитета*, 1905, т. XVI, стр. 35.
28. *Труды Технического комитета*, 1905, т. XVI, стр. 38.
29. *Труды Технического комитета*, 1905, т. XVI, стр. 42.

30. *М. Г. Кучеров*. Опыты С.-Петербургской центральной химической лаборатории Министерства финансов над отработкой сырца марганцовокалиевой солью на некоторых казенных и частных ректификационных заводах.— Там же, 1906, т. XVII, стр. 69.
31. Труды Технического комитета, 1906, т. XVII, стр. 80.
32. *М. Г. Кучеров*. Об определении эфиров в спиртных жидкостях.— Там же, стр. 157.
33. Труды Технического комитета, 1904, т. XV, стр. 135.
34. *М. Г. Кучеров*. Об определении сивушного масла в ректифицированных спиртах посредством салицилового альдегида.— Там же, 1906, т. XVII, стр. 83.
35. *А. А. Вериго*. Определение сивушного масла в ректифицированных спиртах посредством салицилового альдегида.— Там же, 1904, т. XV, стр. 335.
36. *М. Г. Кучеров*. Über die sogenannte Vanillinreaktion der Ketone.— *Zeit. Anal. Chemie*, 1905, Bd. 44, S. 622.
37. Установление методов исследования нефтяных продуктов.— Труды Технического комитета, 1907, т. XVIII, стр. 121.
38. *В. Кржижановский*. *А. А. Вериго (1837—1905)*.— Там же, стр. XIII.
39. Труды Технического комитета, 1913, т. XXIV, стр. 149.

#### Послесловие

1. Beobachtungen über Bromvinyl.— *Chem. Zbl.*, 1881, Bd. XII, S. 610. Über eine neue Methode directer Additions von Wasser an die kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.— *Ibid.*, S. 610.
2. Handbuch für Acetylen in Technischer und Wissenschaftlicher Hinsicht von Dr. N. Caro, Dr. A. Ludwig, Prof. Dr. J. H. Vogel. Braunschweig, 1904, S. 175.
3. *O. Nicodemus*. Die neuere Entwicklung der Acetylenchemie im Hinblick auf die nationale Rohstoffversorgung, ins besondere auf Kautschuk und Kunststoffe.— *Z. Angew. Chemie*, 1936, Bd. 49, S. 787.
4. *W. Schlenk, E. Bergmann*. Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie. Leipzig u. Wien, 1932, Bd. I; *В. Шленк, Э. Бергман*. Органическая химия. Руководство для углубленного изучения, т. 1, под ред. В. М. Родионова. Л., ОНТИ, Химтеорет., 1936, стр. 107.
5. *L. Fieser, M. Fieser*. Organic Chemistry, 1944; *Л. Фишер, М. Фазер*. Органическая химия, под ред. акад. В. М. Родионова. М., ИЛ, 1949.
6. *D. J. Cram, G. S. Hammond*. Organic Chemistry. New York — Toronto — London, 1964; *Д. Крам, Дж. Хэммонд*. Органическая химия, под редакцией А. Н. Несмеянова. М., «Мир», 1964.
7. *Э. Мейер*. История химии от древнейших времен до настоящих дней. Перевод со 2-го изд. СПб., 1899.
8. *Э. Гьельт*. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков, ГНТИУ, 1937.
9. *Michele Giua*. Storia Della Chimica, 1962; *Микеле Джуа*. История химии, перевод с итальянского Г. В. Быкова, под ред. С. А. Погодина. М., «Мир», 1966.

## Оглавление

ОТ АВТОРА	5
<b>I</b>	
ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ	7
<b>II</b>	
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОТКРЫТЫЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	30
<b>III</b>	
РАБОТЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	65
ПОСЛЕСЛОВИЕ	93
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	97

---

*Вячеслав Ионович Есафов*  
**Михаил Григорьевич Кучеров**  
**(1850—1911)**

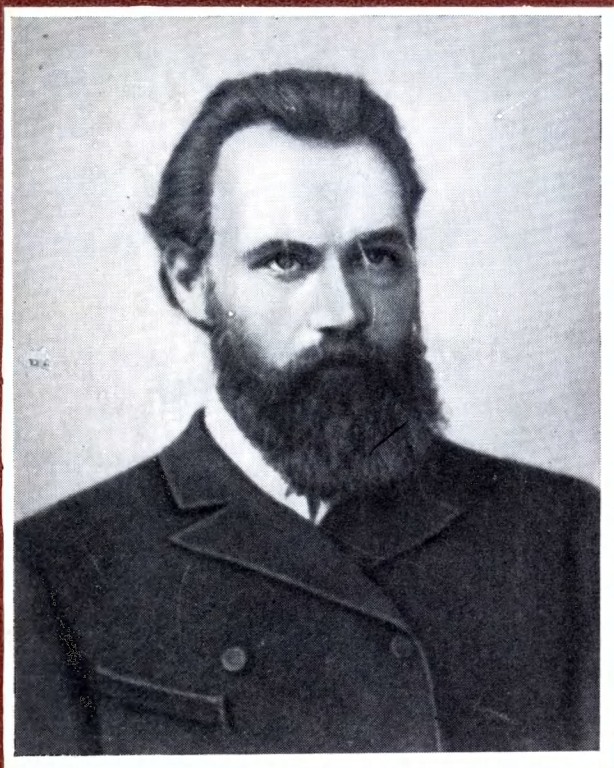
*Утверждено к печати*  
*Редколлегией серии «Научно-биографическая литература»*  
*Академии наук СССР*

Редактор издательства *И. П. Лоскутова*. Художник *С. А. Данилов*  
Художественный редактор *В. Н. Тихунов*. Технический редактор *Э. Л. Кунина*

Сдано в набор 15/III 1972 г. Подписано к печати 15/V 1972 г.  
Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага № 2. Усл. печ. л. 5,46. Уч.-изд. л. 5,1.  
Тираж 3 200. Т-05099. Тип. зак. 317 Цена 34 коп.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10





*В. И. Есафов*

**Михаил Григорьевич**

**КУЧЕРОВ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»



ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА

БЫКОВ Г. В., КРИЦМАН В. А.

«СТАНИСЛАО КАННИЦАРО»

*Очерк жизни и деятельности*

С именем итальянского химика второй половины XIX в. Станислао Канницаро связана реформа атомно-молекулярной теории, придавшая ей законченный характер и освободившая ее от ошибочных положений. Эта реформа послужила важнейшей предпосылкой для возникновения теории химического строения (А. М. Бутлеров, 1861 г.) и открытия периодического закона химических элементов (Д. И. Менделеев, 1869 г.).

Экспериментальные работы Канницаро по органической химии (разработка химии группы бензила; реакция, носящая его имя, и т. д.) составили существенный вклад в эту часть науки, ему принадлежат оригинальные взгляды на преподавание химии в высшей школе, в течение почти полувека он был главой итальянской школы химиков. Канницаро, непосредственный участник антибурбонского восстания в Сицилии, затем — волонтер-гарибальдиец, после объединения Италии — вице-президент Сената, прожил яркую, совершенно необычную для ученого жизнь.

Книга рассчитана на химиков, преподавателей, студентов.

*Для получения книг почтой заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов:*

*МОСКВА, В-463, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга-почтой» Центральной конторы «Академкнига».*

*ЛЕНИНГРАД, П-110, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга-почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига».*

Цена 34 коп.