

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 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*,
чл.-корр. АН СССР *С. Р. Микулинский*,
доктор истор. наук *Д. В. Ознобишин*,
канд. техн. наук *Э. 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. Янин* (председатель),
доктор пед. наук *М. Г. Ярошевский*

Г. В. Быков, В. А. Крицман

**Станислао
КАНИЦЦАРО**

Очерк жизни и деятельности



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1972

Станислао Канниццаро. (Очерк жизни и деятельности.) Быков Г. В., Крицман В. А. М., «Наука», 1972, стр. 215.

С именем итальянского химика второй половины XIX в. Станислао Канниццаро 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 элементов (Д. И. Менделеев, 1869 г.).

Канниццаро в течение почти полувека был главой итальянской школы химиков. Его экспериментальные работы по органической химии составили существенный вклад в науку, ему принадлежат оригинальные взгляды на преподавание химии в высшей школе. Канниццаро прожил яркую, совершенно необычную для ученого жизнь (он был непосредственным участником антибурбонского восстания в Сицилии, затем — волонтером-гарибальдийцем, после объединения Италии — вице-президентом сената).

Книга рассчитана на широкий круг читателей.

Предисловие

Если современный химик станет перелистывать книги по химии, по времени издания все более удаляющиеся от наших дней, то он вдруг обнаружит, что начиная с 1860-х годов терминология, обозначения, формулы теряют привычный для нас смысл, и тексты становятся малопонятными. Поэтому возникновение современной химии можно датировать 60-ми годами XIX в. В это десятилетие и органическая, и неорганическая химия получили те прочные теоретические основы, на которых они могли ускоренно развиваться дальше. Такой основой для органической химии стала теория химического строения А. М. Бутлерова, а для неорганической химии — периодический закон элементов Д. И. Менделеева. Но и А. М. Бутлеров, и Д. И. Менделеев указывали на то, что ни теория строения, ни периодический закон не могли бы появиться, если бы не существовало важнейшей предпосылки для этого — определенного уровня развития атомно-молекулярной теории: четкого определения понятия атома и молекулы, надежных путей для установления атомных и молекулярных весов, а следовательно, и нахождения атомного состава органических и неорганических соединений.

Такой стадии атомно-молекулярная теория, после почти полувекового, далеко не прямолинейного пути развития (с момента опубликования атомистической гипотезы Дальтона в 1807 г. и до Международного конгресса химиков 1860 г.), достигла благодаря ее реформе, предложенной в конце 50-х годов еще малоизвестным в то время итальянским химиком Станислао Канниццаро (1826—1910).

С такой же энергией, с которой он участвовал в освобождении родной Сицилии от власти неаполитанских Бурбонов, Канниццаро стал освобождать теоретическую химию от власти устаревших доктрин, препятствовавших дальнейшему развитию химии, с чем не мог справиться его предшественник Жерар. Реформа Жерара (несмотря на то, что он превосходил Канниццаро по своей эрудиции и авторитету в глазах химиков) страдала половинчатостью и непоследовательностью. Благодаря блестящему историческому анализу Канниццаро удалось выявить истоки накопившихся противоречий и трудностей в состоянии теоретической химии в начале 50-х годов, а найдя, по его выражению, конец клубка, распутать и весь клубок.

Свои взгляды Канниццаро изложил достаточно полно в «Кратком очерке курса химической философии», вышедшем на итальянском языке в 1858 г., и горячо, и успешно отстаивал их на Международном конгрессе химиков в Карлсруэ в 1860 г., где по общему признанию, несмотря на присутствие там многих именитых деятелей химической науки, он произвел самое яркое впечатление. Прирожденный борец, один из типичных представителей Рисорджименто (итальянского возрождения XIX в.), он продолжал пропагандировать и защищать новые идеи и дальше, о чем свидетельствует, например, его Фарадеевская речь 1872 года.

Канниццаро принадлежит много работ в области теоретической и органической химии. Он — основоположник химии производных группы бензила (бензиловый спирт, хлористый бензил и т. п.), а «реакция Канниццаро» приобрела популярность не только среди химиков-органиков, занимающихся препаративными работами, но и в области биохимии.

Хотя две важнейшие работы Канниццаро в области теоретической химии, «Исторические заметки» (1871 г.) и Фарадеевская речь, были переведены (впрочем, не очень удачно) еще в начале 70-х годов прошлого века профессором химии Киевского университета П. П. Алексеевым, на русском языке нет ни одного сколь-нибудь обстоятельного очерка жизни и деятельности Канниццаро. Надо сказать, что, несмотря на множество статей, опубликованных за рубежом, главным образом юбилейного характера, там также нет ни одной монографии, посвященной жизни и анализу научной деятельности Канниццаро, одного из

виднейших химиков XIX в., оказавшего, естественно, особенно большое и плодотворное влияние на развитие химии в Италии. Нам представляется поэтому, что эта небольшая книга заполнит определенный пробел в издании биографий крупнейших деятелей естествознания, а появление ее — вслед за выходом биографии Амедео Авогадро («Наука», 1970) — вполне закономерно, поскольку Канниццаро был прямым продолжателем и идейным наследником пьемонтского физика.

Библиография трудов Канниццаро, приведенная в сборнике его работ по атомно-молекулярной теории (Палермо, 1896 г.), нами выверена и дополнена.

Главы I, IV и VI написаны В. А. Крицманом, главы II, III и V — Г. В. Быковым. Авторы признательны Н. А. Фигуровскому и Д. Н. Трифонову за ценные замечания, сделанные ими при ознакомлении с рукописью.

Жизнь

Детство и юность

Происхождение.— Семья.— Первые успехи в школе.— Студент медицинского факультета в Палермо.— Занятия у Пириа в Пизе.— Самый молодой член революционного парламента.— Начало политической эмиграции

Станислао Канниццаро родился 13 июля 1826 г. в Палермо¹. Он был самым младшим из десяти детей Мариано и Анны Канниццаро. Семья отца Канниццаро происходила из Мессины, и ее члены в разное время занимали важные должности в Мессине и ряде других мест Сицилии.

Политическое расслоение сицилийского общества ярко проявилось и в семье будущего революционера Станислао Канниццаро, отец которого принадлежал к королевской администрации в Сицилии (он был судьей, начальником полиции Сицилии, а затем стал председателем контрольной палаты в Палермо; умер он в марте 1836 г.), одна из сестер Станислао была женой маркиза Руффо и невесткой премьер-министра королевского правительства², а два брата матери Канниццаро, члены старинного сицилийского клана Ди Бенедетто, героически погибли на баррикадах в Палермо в мае 1860 г.³

Такой отчетливый политический антагонизм, даже среди членов одной семьи, в какой-то степени отражал кризис раздробленной Италии в середине XIX в., и в частности на родине Канниццаро, в Сицилии. В Неаполитанском королевстве, или королевстве обеих Сицилий,

¹ Частично сведения биографического характера заимствованы из «Автобиографических заметок» Канниццаро [85, стр. 1—13].

² W. A. Tilden. Cannizzaro memorial lecture.— J. Chem. Soc., 1912, p. 1677—1693.

³ G. A. Cesareo. Cannizzaro uomo politico [85, стр. 22].

после 1821 г. и особенно вступления на престол Фердинанда I Бурбона (1830 г.) правительство «стремилось привлечь на свою сторону буржуазию, не меняя в то же время абсолютистской системы»⁴. Эта внутренняя противоречивость политики Бурбонов и тяжелое экономическое положение населения подготовили почву для развития неаполитанского либерального движения и сближения его с общепитальянским национальным движением. Политика неаполитанского правительства, стремившегося подчинить административно и экономически Сицилию континентальной части королевства, способствовала развитию в среде сицилийской буржуазии оппозиционных настроений.

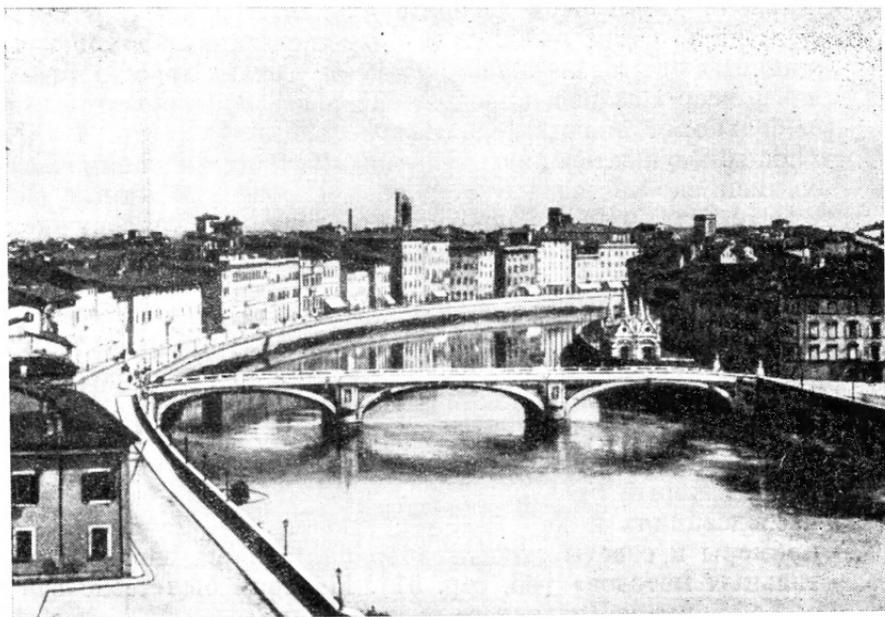
Но сицилийские проблемы несли на себе отпечаток общеевропейских, поскольку на обстановку в Сицилии оказывали сильное влияние иностранные державы (в первую очередь Англия). Такая сложная политическая обстановка окружала с детства будущего великого химика. В 1836 г. десятилетний Станислао Канниццаро поступил в привилегированную школу-пансионат «Garolino calasanziò», где изучались преимущественно грамматика, риторика, поэзия и философия и очень мало уделялось внимания математике и географии, а физические науки вообще отсутствовали в школьной программе⁵. Во время учебы пятнадцатилетний Канниццаро был награжден золотой медалью за «умственную зрелость и искусство в высшей арифметике». В 1841 г. он завершил среднее образование и поступил на медицинский факультет Палермского университета, работавшего тогда в очень неблагоприятных условиях: не хватало оборудования, лабораторий, было мало квалифицированных преподавателей. Однако даже в таких условиях у Канниццаро начал пробуждаться интерес к естественным наукам.

Вначале Канниццаро живо интересовался различными предметами, от математики до литературы включительно;

⁴ Дж. Канделоро. История современной Италии, т. 2. От реставрации до Национальной революции. М., ИЛ, 1961, стр. 395.

⁵ A. Miolati. Stanislao Cannizzaro. — Chem. Zeitung, 1910, Bd. 34, S. 593.

Вообще образование в то время в Сицилии, как и во всем Неаполитанском королевстве, не было широко распространено и находилось под контролем церкви. В 1837 г. в Южной Италии умели читать лишь два процента сельского населения и немногим больше — городских жителей (см. W. A. Tilden. Там же, стр. 1678).



Пиза

уже на первом курсе под влиянием профессора физиологии Микеле Фодера (1792—1848), члена французского института с 1828 г., он увлекся изучением некоторых вопросов физиологии. Из-за недостатка мест в университетской лаборатории эксперименты зачастую проводились дома как у учителя, так и у ученика с помощью весьма простых приборов. Результаты их совместной работы были доложены Канниццаро в виде трех сообщений на физиологической секции Седьмого конгресса итальянских ученых в Неаполе в 1845 г. Выводы этой работы были основаны главным образом на экспериментальных данных других ученых и их объяснении крупнейшими физиологами того времени. Эти сообщения вызвали большой интерес участников конгресса.

Занятия физиологией оказали большое влияние на дальнейшую судьбу Канниццаро. Он вспоминал впоследствии: «Побуждаемый изучением физиологии, я попытался у себя дома приобрести навыки в химических манипуляциях, поскольку в Палермском университете не было

никакой химической лаборатории для учащихся и имелось лишь самое необходимое для простейших демонстрационных опытов на лекциях, которые очень хорошо читал профессор Казорио, приобретший известность некоторыми небольшими аналитическими работами» [85, стр. 4—5]. Однако осуществлению желаний Канниццаро заниматься химией способствовало стечение не совсем обычных обстоятельств. Девятнадцатилетний Канниццаро вынужден был оставить Палермский университет из-за столкновения с одним из преподавателей, в результате чего начались студенческие волнения⁶. Лишь дружба и совместная работа с Фодера предоставили ему возможность продолжить образование. Осенью 1845 г. в Пизе Фодера познакомил Канниццаро с физиком Мачедонио Меллони. По словам Канниццаро, «...во время пребывания в Неаполе я был дружески принят знаменитым физиком Мачедонио Меллони, который предложил мне помогать ему в некоторых исследованиях и дал мне убедительные и поучительные примеры и советы относительно применения экспериментальных методов» [85, стр. 57]. Меллони был тесно связан с учеными Пизанского университета⁷.

Университет в Пизе тогда славился как высококвалифицированными преподавателями, среди которых были физики Моссотти, Маттеуччи, Пиллиа, Менеглини и химик Рафаэле Пириа⁸, так и свобододобивыми традициями

⁶ A. Miolati. Там же, стр. 593.

⁷ Мачедонио Меллони (1798—1854) — известный итальянский физик, занимавшийся исследованием тепловых явлений. С 1839 г. был директором художественно-промышленной школы в Неаполе и директором Метеорологической обсерватории на Везувии.

⁸ Рафаэле Пириа (1814—1865) — основатель знаменитой итальянской школы химиков-органиков, ученик Дюма, с 1841 г. — профессор в Пизе, с 1856 г. до конца жизни — профессор в Туринском университете. Научная деятельность его главным образом была посвящена исследованию сложных органических соединений, что, как выразился В. Тильден, «требовало очень большого искусства в те ранние дни органической химии». В 1838 г. Пириа открыл салициловую кислоту. Впоследствии (в 1850-е годы) ученый занимался исследованиями способов получения мочевой кислоты. При этом он открыл способ образования алифатических спиртов действием азотной кислоты на амины и ввел во всеобщее употребление синтезы альдегидов перегонкой кальциевых солей соответствующих кислот с формиатом. Пириа открыл также реакцию перехода аминокислот в оксикислоты. В области теоретической химии он был сторонником Жерара и придерживался мнения, что молекулы многих элементов двухатомны.



Рафаэле Пириа

студентов и преподавателей. Встреча с Меллони оказалась решающей в выборе будущей профессии. Дело в том, что Пириа просил Меллони подбирать ему способных юношей в Неаполе для работы в химической лаборатории. Пириа привлекал в свою лабораторию не только талантливых молодых людей, проживавших в Пизе и решивших заняться химией, но и «выискивал» их по всей Италии. По словам Канниццаро, который сам явился «плодом этой охоты за учениками», он, «в отличие от Пириа, избрал путь химика не по мощному внутреннему побуждению к этой профессии, а благодаря влиянию авторитета знаменитого учителя»⁹.

Планомерное и систематическое обучение юного ассистента у Пириа (с 1846 г.) превратило Канниццаро за два академических года в довольно квалифицированного химика с широким кругозором: он посещал занятия по органической и неорганической химии, а также демонстрировал опыты во время лекций Пириа. «Остаток дня

⁹ A. Miolati. Там же, стр. 593.

я проводил в лаборатории вместе с Пириа, который в эти годы больше восьми часов ежедневно посвящал своим исследованиям салицила, популина, аспарагина и некоторых производных нафталина, а также неорганическим анализам». Утром Канниццаро, один или вместе с Бертаньини¹⁰, готовил демонстрационные опыты для лекций Пириа. Эти опыты должны были быть выполнены не только точно, но и элегантно, в соответствии с манерой чтения лекций Пириа. «Вечера часто проходили в очень содержательных разговорах с Пириа, и только в это время он объяснял мне суть его исследований, за которыми я жадно наблюдал днем лишь как зритель; только тогда мы беседовали как равные», — вспоминал впоследствии Канниццаро. «В моем интеллектуальном воспитании неизгладимые следы оставили длительное дружеское общение с Фодера, кратковременное ассистирование у Меллони и, наконец, двухлетняя практика в лаборатории Пириа, который был моим настоящим учителем в химии» [85, стр. 5—6].

Однако даже столь сильное увлечение химией в это время не могло отвлечь Канниццаро от участия в очень беспокойной политической жизни. Ежегодно проводимые им в Палермо каникулы, во время которых Станислао, очевидно, не раз встречался с Микеле Фодера, а также сочувствие широких кругов населения Тосканского герцогства (в состав которого входила Пиза) либеральному движению в Сицилии против неаполитанской монархии, одной из самых реакционных в Италии, способствовали пробуждению политического сознания Канниццаро и превращению молодого человека в убежденного борца против королевской власти Бурбонов.

В 1846 г. в Палермо была опубликована книга «Привычки, объясняемые согласно теории истины Микеле Фодера», конфискованная через год по приказу неаполитан-

¹⁰ Чезаре Бертаньини (1827—1857) — итальянский химик-органик, один из самых способных и известных учеников Пириа. В 1855 г. он был приглашен на место Пириа в Пизанский университет. Бертаньини поддерживал с Канниццаро дружеские отношения и не раз помогал ему впоследствии в проведении исследований. Несмотря на свою раннюю смерть, он успел многое сделать в исследовании органических соединений. Он синтезировал коричную кислоту, открыл реакцию присоединения бисульфитов щелочных металлов к альдегидам и др.

ского министра полиции дель Коретто. Эта работа Фодера, по словам известного итальянского историка и общественного деятеля Д. Берти, «является весьма значительным вкладом, внесенным итальянцами в утопический социализм». С 1846 г. до момента конфискации этого труда Фодера с головой ушел в конспиративную работу, пытаясь на практике осуществить провозглашенное им в книге рациональное устройство общества. 9 ноября 1847 г. неаполитанский министр полиции Коретто отмечал, что, эмигрировав в Париж, Фодера «хвастался, будто является в Палермо одним из главарей секты «Молодая Италия», в ряды которой он привлек множество людей из народа, представителей духовенства и монахов, утверждая, что там должно вспыхнуть восстание»¹¹. В этом сообщении министра полиции уже ясно видна предгрозовая для Бурбонов ситуация, сложившаяся в то время в Сицилии.

С осени 1847 г. Канниццаро принимал участие в подготовке восстания против Бурбонов в Сицилии. Между тем политические события в королевстве обеих Сицилий стремительно развивались. 22 и 24 ноября 1847 г., когда большое число людей собралось перед королевским дворцом в Неаполе послушать вечером оркестр, либералы устроили антиправительственную манифестацию. В Палермо демонстрации с требованием реформ и амнистии состоялись 27 и 28 ноября в театре «Каролино», а 29 и 30 ноября — на улицах города. В результате произошли кровавые столкновения с полицией. Однако Фердинанд II, невзирая на советы его приближенных и даже некоторых членов семьи, не шел ни на какие уступки либералам.

В декабре резко усилилась конспиративная деятельность патриотических групп Неаполя, Палермо и других городов королевства, расширились их контакты с тосканскими и римскими либералами. Кроме того, антибурбонски настроенные либералы вступили в переговоры с представителями некоторых иностранных государств (в первую очередь с Англией), заинтересованных в изменении политического курса Королевства обеих Сицилий.

¹¹ Д. Берти. Демократы и социалисты в период Рисорджименто. М., «Прогресс», 1965, стр. 237—265.

Большую активность в налаживании этих контактов проявил сицилийский патриот — эмигрант Джузеппе Ла Маза, проживавший в Тосканском герцогстве. В первых числах января 1848 г. Ла Маза тайно прибыл в Неаполь. Там он договорился с неаполитанскими и сицилийскими патриотами о предстоящем восстании и 8 января был уже в Палермо, где занялся последними приготовлениями. Утром 12 января, в день рождения короля, в центре Палермо собралась многолюдная толпа. На Пьяцца делла Фиеравеккья, в центре рабочего квартала, Дж. Ла Маза и ряд его сторонников выступили перед народом и начали раздавать оружие. Тут же было изготовлено трехцветное знамя, после чего Ла Маза во главе небольшого отряда повстанцев проник в церковь св. Урсуллы и ударил в набат. В это время наспех организованные отряды повстанцев, предводительствуемые несколькими десятками молодых буржуа, а также священников и дворян, прошли по улицам Палермо, вступая в стычки с полицией и войсками.

Утром 13 января отряды повстанцев, к которым присоединились крестьяне из окрестных деревень, стали нападать на полицию и воинские части. Народ поддержал их. Для укрепления демократических сил созданный 12 января на Фиеравеккье временный комитет по руководству восстанием во главе с Ла Мазой обратился к умеренным либералам с призывом принять участие в руководстве движением. 14 января в здании муниципалитета были созданы четыре комитета по руководству восстанием (продовольственный, вооружения и общественной безопасности, финансовый, информационный), что в значительной степени способствовало созданию в Сицилии единой антибурбонской коалиции. Это подтвердила победа повстанцев в сражении 16 января над 5000 прибывшими из Неаполя солдатами.

В январе 1848 г. вся Сицилия вела решительную борьбу против Бурбонов. 25 января восставшие захватили королевский дворец. Палермо целиком оказался в руках повстанцев. В конце января — начале февраля почти весь остров был очищен от королевских войск, причем в некоторых местах, как например в Мессине, сопротивление роялистов было очень упорным. В Мессине бои повстанцев с роялистами продолжались весь февраль. В этих боях на стороне сицилийских повстанцев, очищавших Мессину

от войск Фердинанда II, участвовал 21-летний офицер Станислао Канницаро¹², который командовал артиллерийской батареей.

2 февраля Генеральный комитет Палермо взял на себя функции Временного правительства всей Сицилии, во главе которого стояли главным образом аристократы, придерживавшиеся либеральных взглядов (председатель — князь Руджеро Сеттимо). 25 марта 1848 г. в Палермо собрался сицилийский парламент, состоявший по английскому образцу из двух палат: палаты пэров и палаты общин. Депутаты в парламент были избраны на основе нового закона, одобренного ранее Генеральным комитетом. Среди депутатов палаты общин был и представитель от местечка Франкавилла молодой артиллерийский офицер Станислао Канницаро. На сессии парламента он выступал по различным вопросам и был назначен секретарем палаты общин. В марте парламентом было создано временное правительство и приняты решения о новом флаге Сицилии, а также по некоторым внешнеполитическим проблемам, стоявшим перед Сицилией. 13 апреля парламент единодушно одобрил проект о лишении бурбонской династии прав на сицилийский престол.

Однако расчеты Палермо на поддержку Англии в борьбе с Неаполем не оправдались. Решение парламента от 13 апреля обрекло остров на продолжение войны с Неаполем в крайне неблагоприятных для Сицилии военных, финансовых и дипломатических условиях. Кроме того, стоящие у руководства Сицилией аристократы противодействовали мобилизации широких народных масс на борьбу против Бурбонов, ибо боялись вооружить большое число простого народа, способного повернуть оружие против них. 18 апреля 1848 г. Фердинанд II ответил на решение парламента Сицилии новым торжественным заявлением, в котором объявлял это решение «противозаконным, недействительным и не имеющим никакой силы»¹³.

В июне — июле 1848 г. накал борьбы Неаполя с Сицилией из военной сферы перешел в политическую. В ночь с 10 на 11 июля, сразу же после принятия самой демократической в то время в Италии конституции, сицилий-

¹² A. Miolati. Там же, стр. 593.

¹³ Дж. Канделоро. История современной Италии, т. 3. М., ИЛ, 1962, стр. 283.

ский парламент единодушно провозгласил савойского принца Фердинанда Альберта Амадея (второго сына короля Сардинского королевства Карла Альберта) «королем сицилийцев, согласно конституции королевства». Но это решение не нашло в Турине благосклонного отношения из-за нежелания Савойской династии в крайне сложной для Пьемонта момент — в разгар войны с Австрией — вызывать резкое обострение отношений с Фердинандом II. Поэтому 27 августа на встрече сицилийской парламентской делегации с пьемонтской королевской семьей в Алессандрии Фердинанд Альберт отказался от сицилийской короны.

В конце августа Бурбоны послали для захвата Мессины экспедиционный корпус в 20 000 солдат под командованием генерала Карло Филанджиери и военно-морскую эскадру. С утра 3 сентября и до вечера 6 сентября Мессина подвергалась жестокому артиллерийскому обстрелу из крепости и с военных кораблей. 6 сентября утром войска Филанджиери высадились южнее города, в то время как верный Фердинанду II гарнизон мессинской крепости перешел в наступление. 6000 человек, оборонявших Мессину, поддерживаемые всем населением города, оказывали отчаянное сопротивление королевским войскам.

Но разногласия между руководителями обороны, недостаток вооружения и малочисленность подкрепления, присланного палермским правительством, привели к тому, что вечером 7 сентября войска Филанджиери овладели городом. В этот день Канниццаро, которого в то время Генеральный комитет назначил комиссаром правительства в Таормине, организовывал сопротивление продвижению войск Бурбонов¹⁴. Сопротивление жителей Мессины и близлежащих городов продолжалось несколько дней, бомбардировки превратили город в руины, а население понесло огромные потери. 13 сентября 1848 г. под давлением дипломатических представителей Англии и Франции было достигнуто соглашение о прекращении огня, а в начале октября было подписано перемирие между враждующими сторонами. Конец 1848 г. и начало 1849 г. комиссар сицилийского правительства Станислао Канниццаро провел в Таормине.

¹⁴ А. Miolati. Там же, стр. 593.

Политическая ситуация в это время не благоприятствовала сицилийским демократам. Англо-французское посредничество в выработке компромисса между Палермо и Неаполем потерпело провал, так как 28 февраля Фердинанд II опубликовал Конституционный акт, ограничивающий права Сицилии, которая не могла уже иметь собственные вооруженные силы и самостоятельные связи с иностранными государствами. Отсутствие действенной международной поддержки, решительный отказ Фердинанда II признать существование в Палермо правительства и парламента поставили сицилийское правительство в очень трудное положение. Как только народ узнал об ультиматуме Фердинанда II, в Палермо и многих провинциальных городах Сицилии прошли демонстрации с требованием возобновить военные действия. Из правительства Сицилии были удалены сторонники принятия предложений Бурбонов. 19 марта 1849 г. неаполитанский двор заявил об отмене октябрьского перемирия. 25 марта в торжественной обстановке парламент Сицилии единодушно отверг ультиматум Фердинанда II. Сицилия по существу осталась одна перед лицом Фердинанда II. Всякие надежды на помощь из Пьемонта необходимо было отбросить после тяжелого поражения пьемонтских войск под Наваррой 23 марта и отречения в этот день благосклонно относившегося к сицилийскому движению короля Карла Альберта. 29 марта войска генерала Филанджиери возобновили военные действия. Силы Бурбонов, значительно превышавшие сицилийскую армию, были направлены в первую очередь на захват восточного побережья острова. Ожесточенные бои развернулись за Таормину, в которых принимала участие и батарея Станислао Канниццаро. 4 апреля войска Бурбонов заняли Таормину, 7 апреля после жестокого боя пала Катания, а 9 апреля без особых трудностей были взяты Аугусти, Сиракузы и Ното. После этого продвижение королевской армии в глубь Сицилии не представляло особых трудностей.

17 апреля сицилийский парламент решил прервать на неопределенное время свою сессию, чтобы не оказаться вынужденным санкционировать неминуемую капитуляцию.

23 апреля Руджиеро Сеттимо, председатель Временного правительства, передал власть муниципалитету Палермо и вместе с другими участниками революционных

событий отплыл на корабле «Независимый» в Марсель. Среди пассажиров этого корабля был и самый молодой член сицилийского парламента, 22-летний Станислао Канниццаро, до последних дней существования сицилийского государства принимавший участие в его защите с оружием в руках. Более того, когда занявший Палермо генерал Филанджиери опубликовал воззвание, в котором объявил об амнистии всех участников революции, Канниццаро попал в число 12 «зачинщиков», приговоренных к смертной казни. Последние, согласно королевскому указу, никогда не должны быть помилованы¹⁵.

Итак, Родина покинута без надежды вернуться, дело, за которое он сражался, проиграно. Политический эмигрант Канниццаро сошел с палубы «Независимого» на французскую землю, не имея четких планов на ближайшее будущее.

Ученик становится учителем

Учеба в Париже.— Начало самостоятельной работы.— Кафедра в Александрии.— Генуэзский университет.— Известный профессор — волонтер Гарибальди.— Конгресс в Карлсруэ.— Возвращение в альма матер

После прибытия в Марсель в мае 1849 г. Канниццаро все лето знакомился с химическими производствами в Марселе, Арле, Авиньоне, Лионе, Ниме и Монпелье. После краткого пребывания в Турине (Пьемонт) на похоронах бывшего короля Савойской династии Карла Альберта, скончавшегося 28 июля 1849 г., Канниццаро в октябре этого же года появился в Париже, где он при помощи Пириа познакомился с Кауром¹⁶. Последний добился для него рабочего места в маленькой лаборатории Шевреля в ботаническом саду (Jardin des Plantes), где

¹⁵ A. Miolati. Там же, стр. 593.

¹⁶ Аугуст Андре Каур (1813—1891) — французский химик-органик, работал препараторм у Шевреля, сотрудничал с Дюма, с 1871 г.— профессор в Политехнической школе. Наиболее интересные его работы — изучение свойств амилового спирта (1837 г.), получение метилового эфира салициловой кислоты (1843 г.), хлорангидридов кислот (1848 г.), жирноароматического эфира (анизола — 1851 г.) и ненасыщенного аллилового спирта (1856 г.), а также некоторых гетероциклических соединений, например пиперидина (1853 г.).

уже работал ассистентом Клоэз¹⁷. С Клоэзом в 1851 г. Канниццаро опубликовал свою первую работу по химии — о действии хлорциана на амины. Совместно они изучали также действие тепла на цианамид и его полимеризацию. Последнее направление работы, наверное, было вызвано увлечением Канниццаро опытами известного французского физика Реньо по определению удельной теплоемкости различных химических элементов, проводившихся в Коллеж де Франс. Впоследствии Канниццаро всегда с большим интересом рассказывал о лекциях Реньо и хранил его справочник, полный пометок¹⁸.

В конце 1851 г. Пьемонтское правительство пригласило Канниццаро на должность профессора химии, физики и механики в Технический институт («Collegio Nazionale Istituto tecnico») в Александрии. Это учебное заведение было не очень удобным для начала самостоятельной работы химика-исследователя, поэтому Канниццаро довольно долго не решался дать ответ на предложение Пьемонтского правительства. Сомнениям положило конец письмо от Париа, рекомендовавшего ему принять положительное решение. «Я настоятельно прошу Вас принять это предложение, — писал Париа, — поскольку эта посредственная должность лишь временная. Вы смогли бы впоследствии получить кафедру в Турине или Генуе. Кроме того, некоторое внимание должно быть уделено также этой несчастной стране, которой можно служить ретортой так же, как и ружьем, для того чтобы наступило время, когда народ начнет осуществлять то, что он считает реальным делом, а не пустыми разговорами, не имеющими никакого значения»¹⁹.

Горячий прием был оказан Канниццаро в Александрии за его революционные заслуги. В городе был даже опубликован призыв к рабочим и студентам посетить лекции, читаемые «нашим героем». Однако в 1851 г. у него, наверное, не было времени предаваться воспоминаниям: масса нерешенных дел стояла перед ним. Молодому профессору предстояло наладить чтение лекций,

¹⁷ Франсуа Клоэз (1817—1883) — французский химик-органик, впоследствии профессор Политехнической школы в Париже. Основное направление научной работы — изучение азотсодержащих органических соединений (диаминов).

¹⁸ A. Miolati. Там же, стр. 593.

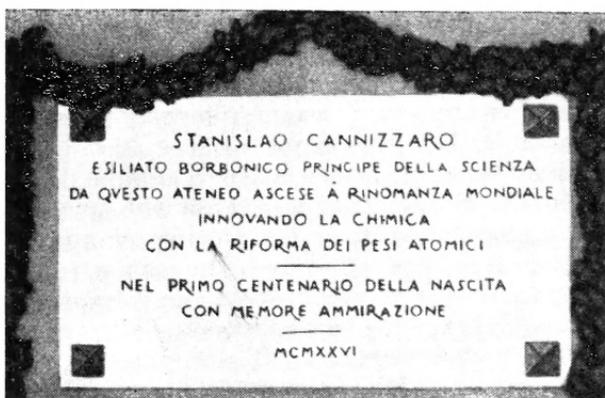
¹⁹ Письмо Париа от 12 марта 1851 г. [85, стр. 142].

переоборудовать лабораторию и продолжить свои собственные исследования. Он был полон энтузиазма и писал своему старому (еще пизанскому) другу Чезаре Бертаньини: «...лаборатория работает; это наиболее поэтичная лаборатория во всей Италии» [85, стр. 144]. Однако химическая лаборатория в Алессандрии была маленькой, неудобной для самостоятельной научной работы, тем более что в распоряжении 25-летнего профессора был всего лишь один сотрудник, по специальности фармацевт.

В Алессандрии Канниццаро заново открыл себя. Прирожденный исследователь, он оказался также очень хорошим педагогом и организатором. Но взятое на себя Канниццаро руководство плохо оборудованной и неукомплектованной сотрудниками кафедрой требовало от молодого ученого слишком много сил на организационную и педагогическую работу. Иногда его охватывало отчаяние от невозможности посвятить себя исследованиям. В одном из писем он жалуется Бертаньини, что имеется лишь слабая надежда на его совершенствование в Алессандрии как химика. Либих, посетивший Алессанбрию в отсутствие Канниццаро в мае 1854 г., писал: «Вам нужно отказаться от работы здесь. Как вы работаете в таком месте, совсем изолированном и лишенном средств, необходимых для исследования?» Искреннее удивление и возмущение Либиха нетрудно понять, если учесть его восхищение работами Пириа и двух его ближайших учеников, Бертаньини и Канниццаро, которым немецкий химик предсказывал большое будущее²⁰.

В те годы Бертаньини и Канниццаро находились под большим влиянием своего учителя. Канниццаро по предложению Пириа даже сменил тематику исследований после опубликования своей статьи с Клоезом о свойствах цианамида. В это время Пириа планировал провести обширный цикл работ по синтезу мочевиной кислоты. Он послал Канниццаро большое письмо, в котором просил своего ученика изменить тему исследования, чтобы вместе разработать новую научную проблему. И Канниццаро, лишь за месяц до этого хотевший продолжить исследования превращений цианамида, так как эти реакции «идут предполагаемым образом», согласился на предложение Пириа. Дело здесь не только в глубоком уважении ученика

²⁰ W. Tilden. Там же, стр. 1672.



*Мемориальная доска
на стене Генуэзского университета*

к своему учителю, но и в патриотизме молодого итальянского химика, который был убежденным и «усердным работником для создания новой итальянской школы химии»²¹.

Канниццаро начал свою работу с альдегидами, которые он получал по предложенному Пириа методу восстановления солей соответствующих кислот. Альдегиды привлекли внимание ученого еще и потому, что незадолго до этого Бертаньини раскрыл природу загадочной салицилостой кислоты: она оказалась альдегидом. В летние каникулы в маленькой домашней лаборатории Бертаньини в Монтигнозо Канниццаро открыл очень важную для органической химии реакцию одновременного окисления и восстановления бензилового альдегида до бензилового спирта и бензойной кислоты. Трудно поверить, что эти столь важные для органической химии исследования (1852—1855 гг.) были выполнены в плохо оборудованных лабораториях. Иногда во время каникул Канниццаро получал возможность заниматься исследованиями также в лаборатории Пириа в Пизе.

В конце 1855 г. Канниццаро был приглашен заведовать кафедрой химии в университете Генуи, где он начал

²¹ В. Vanzetti, M. Speter. Cannizzaro. In «Das Buch der grossen Chemiker» von Bugge, Bd. 2. Berlin, 1955, S. 175.

работать в феврале 1856 г.²² «Однако и в Генуе, — писал ученый, — я нашел, что моя лаборатория — жалкая комната, сырая и темная и не оборудована даже для подготовки наиболее простых экспериментальных демонстраций на лекциях. Поэтому я не мог весь 1855 год продолжать исследования, начатые в Александрии, не говоря о новых работах. В следующем году я добился нового помещения на верхнем этаже университетского здания, которое я смог должным образом приспособить для работы с ассистентом и двумя студентами, но регулярный практический курс был еще под вопросом» [85, стр. 8]. Пожалуй, лишь с этого времени у Канниццаро появились какие-то условия для исследовательской работы, которой он смог теперь заниматься (в отличие от александрийского периода его деятельности) в любое удобное для него время. Во время александрийского периода деятельности с ним, например, произошел такой случай: Пириа не разрешил Канниццаро заниматься в своей лаборатории получением толуола перегонкой смолы, опасной в пожарном отношении. Ученому не оставалось ничего иного, как отправиться в высохшее русло Арно, где, окруженный уличными мальчишками и зеваками, он все-таки осуществил эту перегонку²³.

Уже в середине 1850-х годов Канниццаро начал заниматься фундаментальными вопросами химии, запутанность которых создавала большие трудности для студентов. Он начал работать над уточнением понятий атом и молекула при подготовке учебного курса в университете Генуи во время летних каникул 1856 г.²⁴ Как пишет Джуа, «Пириа, который в 1855 г. перешел из Пизанского в Туринский университет, должно быть, обсуждал со своим учеником систему Жерара и связанные с нею вопро-

²² В то же время Пириа переехал в Турин, а Бертањини был приглашен заменить его в Пизе. Однако Бертањини уже тогда был тяжело болен. После его смерти (1857 г.) заведовать кафедрой химии в Пизанском университете был назначен профессор Себастьян де Лука (1820—1880), с именем которого тесно связана публикация самой важной работы Канниццаро «Краткий очерк курса химической философии» (1858 г.). Вообще же де Лука известен главным образом работами со своим учителем Бертоло по изучению химических свойств производных глицерина.

²³ D. Marotta. Stanislao Cannizzaro. In «Great Chemists». N. Y., 1961, p. 668.

²⁴ A. Miolati. Там же, стр. 594.

сы». Свою систему взглядов в области атомно-молекулярной теории Канниццаро изложил в «*Sunto di corso di filosofia chimica*» (см. гл. IV) в журнале «*Il Nuovo Cimento*» за 1858 г., основанного Пириа.

Интересно, что судьба появления в печати этой основополагающей для развития теоретической химии XIX в. работы Канниццаро была тесно связана с событиями его личной жизни. Пириа был против опубликования любых теоретических исследований, не базирующихся на анализе нового экспериментального материала [67, стр. 47]. По свидетельству ученика и близкого друга Канниццаро, А. Миолати, «*Sunto*» было опубликовано в значительной степени благодаря настоянию жены 32-летнего профессора, «женщины благородных убеждений», дочери английского либерала Мариетты Витерс, которая записала содержание лекций своего супруга²⁵. Тем не менее, «чтобы не сделать то, что не понравится Пириа, и познакомить ученых со своим подходом к рассмотрению химических теорий,— писал Канниццаро,— я избрал для статьи скромную форму письма к коллеге (профессору де Лука.— *Авт.*) с выдержками из содержания лекций» [67, стр. 48]. Канниццаро особо подчеркивал: «Если я не был бы охвачен желанием ясно сообщить моим слушателям основы науки, то я, пожалуй, не занимался бы интенсивнейшим изучением той части общей химии, которую я развил в своем «*Sunto*».

Так, поиски лучшего способа изложения кардинальных проблем химии студентам, т. е. чисто педагогический фактор, привели Канниццаро к созданию работы, которая «помогла найти новые пути, чтобы вырвать у природы ее сокровеннейшие тайны»²⁶. Именно в эти годы (1856—1857 гг.) состоялось рождение химика, о котором Виктор Мейер писал: «...благодарно и радостно называет наука рядом с именем Амедео Авогадро второй раз имя великого

²⁵ По-видимому, таково же происхождение публикации и гораздо менее известной лекции Канниццаро об атомной теории, относящейся к этому году [16]. Он очень тяжело переживал смерть этого самого близкого человека в 1892 г. В письме к Рамзаю от 14 ноября 1892 г. он писал: «Мое душевное состояние вследствие недавней потери моей супруги не позволяет писать на иностранном языке, а тем более не позволяет развить Вам с достаточной полнотой мои соображения по поставленным вопросам» (см. стр. 160).

²⁶ Э. К о г е н. Сто лет в мире молекул. Харьков, 1912, стр. 21.

итальянского исследователя, который направил нашу науку на новые пути»²⁷.

Однако работа Канниццаро не сразу получила признание. Очевидно, слабая распространенность недавно основанного журнала, недостаточная авторитетность ученого среди зарубежных химиков²⁸, а также, по-видимому, языковой барьер обусловили тот факт, что до 3 сентября 1860 г. — времени открытия Международного конгресса химиков в Карлсруэ — «Sunto» не был известен широким кругам химиков. Лишь после того как на этом конгрессе Канниццаро высказал основные идеи своей работы в знаменитой дискуссии с Кекуле и Дюма и раздал многим химикам оттиски «Sunto», пионерский и принципиально важный характер этой работы стал ясен многим ученым.

Через 29 лет после Конгресса в Фарадеевской речи 1889 г. Менделеев вспоминал о том огромном впечатлении, которое оказали на него тогда выступления Канниццаро: «В 1860 г. собрался съезд химиков всех стран в Карлсруэ именно для того, чтобы достичь какого-либо соглашения в отношении если не идей, касающихся атомов, то по крайней мере их условного обозначения. Многие из присутствующих, вероятно, помнят, ...сколько почвы выиграли на этом съезде последователи унитарного учения, блестящим представителем которого явился Канниццаро. Я живо помню впечатление его речей, в которых не было компромиссов, но слышалась сама истина, взявшая за исход понятия Авогардо, Жерара и Реньо, тогда еще далеко не всеми признававшиеся... Не прошло нескольких лет, как идеи Канниццаро оказались единственными, могущими выдерживать критику и дать понятие об атомах, как ...наименьшем количестве элементов, входящих в частицы их соединений»²⁹.

Выступление Канниццаро на Международном химическом конгрессе, а также ознакомление многих ученых с его основной работой превратили 34-летнего профессора из Генуи в общепризнанный авторитет в области теоретических проблем химии.

²⁷ A. Miolati. Там же, стр. 594.

²⁸ К этому времени Канниццаро опубликовал менее десяти статей, из которых ни одна не была посвящена теоретическим проблемам.

²⁹ Д. И. Менделеев. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 211.



Станислао Канницаро в молодости

Примерно через месяц после Конгресса Л. Мейер послал Кекуле письмо на 16 страницах, в котором настоятельно рекомендовал Кекуле принять взгляды Канниццаро по поводу широкой трактовки правила Авогадро³⁰. В 1862 г. Л. Мейер открыто поддержал метод нахождения атомных весов, предложенный Канниццаро, а через два года развил его взгляды в своей книге «Современные теории химии». Английские химики Франкланд и Одлинг еще быстрее оценили и использовали в своих работах методы определения атомных и молекулярных весов, предложенные Канниццаро³¹. Более того, его оппонент в Карлсруэ, Август Кекуле, по вопросу о химической и физической молекулах и о широкой применимости правила Авогадро в ноябре 1860 г. просил одного из организаторов Международного химического конгресса Карла Вельцина прислать ему запись речи Канниццаро. Кекуле даже хотел переработать изложение своей «несчастной речи» в готовившихся к изданию Трудах конгресса в соответствии с идеями Канниццаро³².

А. П. Бородин писал в отчете о своей заграничной командировке: «В октябре (1861 г.— *Авт.*) в вакационное время я поехал снова в Италию и в этот раз исключительно для Канниццаро, идеи работы которого произвели громадную реформу в химии развитием молекулярной теории и установлением точного понятия о весе химической частицы»³³.

Несмотря на отрицательное отношение некоторых крупных химиков к взглядам Канниццаро (так, например, М. Бертло не представлял, чтобы материя, даже в газообразном состоянии, подчинялась столь простому по форме закону, как закон Авогадро), они получили признание большинства ученых. Сам он после Конгресса в Карлсруэ вновь вернулся к экспериментальным исследованиям по органической химии и в 1860-х годах не опубликовал ни одной работы по тем же фундаментальным проблемам химии.

³⁰ Г. В. Быков. Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М., «Наука», 1964, стр. 104.

³¹ L. Newell. The Century of Cannizzaro.— J. Chem. Educ., 1926, vol. 3, p. 1361—1367.

³² Г. В. Быков. Там же, стр. 98.

³³ Н. А. Фигуровский, Ю. И. Соловьев. Александр Порфирьевич Бородин. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 196.

В значительной степени такое изменение в направлении работ было вызвано началом бурного развития в эти годы органической химии, связанного во многом с созданием теории химического строения. Возвращению Канниццаро к циклу работ по бензилу способствовало и то, что у него были лучшие условия для исследований, чем в прошлом. Кроме того, в 1860-е годы ученый занимался большой педагогической и административной работой, а также политической деятельностью. Даже перед участниками Международного химического конгресса в Карлсруэ Канниццаро выступал не только как профессор химии Генуэзского университета и автор «Sunto», но и как член Чрезвычайного совета государства Сицилия³⁴. Этот Совет, представлявший собой своеобразный парламентский орган при правительстве Гарибальди в Сицилии, был избран населением острова на основе декрета правительства от 24 июня 1860 г. Сам же Канниццаро вступил на улицы родного Палермо впервые после 11-летних скитаний политического эмигранта в ночь с 17 на 18 июня 1860 г. в составе второй экспедиции волонтеров-гарибальдийцев под командованием генерала Медичи, которая благополучно высадилась в укрепленном морском порту Палермо — Кастелламаре³⁵. Канниццаро не принимал участия в боевых действиях гарибальдийцев, но сам факт вступления одного из лучших итальянских ученых в движение гарибальдийцев за освобождение и воссоединение Италии очень интересен. Душа революционера оторвала его от решения проблем химии и привела в эпицентр политической борьбы в Италии.

Для Канниццаро, приговоренного в 1849 г. бурбонским судом к смертной казни, возможность возвращения на родину появилась лишь после падения власти неаполитанского короля в Сицилии. Этому предшествовали следующие события.

В ночь на 4 апреля 1860 г. мастер-водопроводчик Франческо Ризо, возглавив несколько десятков сот вооруженных ремесленников и рабочих, поднял восстание в Палермо. После упорного сопротивления Ризо вместе со своими товарищами был разбит и взят в плен, остальные

³⁴ W. A. Tilden. Там же, стр. 1680.

³⁵ Дж. Канделоро. История современной Италии, т. 4. М., «Прогресс», 1966, стр. 427.

группы патриотов рассеялись. Отряды, спустившиеся с гор на помощь Ризо, были отброшены правительственными войсками. Хотя напуганные провалом восстания в Палермо тайные комитеты Мессины и Катании временно отказались от революционных выступлений, восстание в последующие дни стихийно распространилось почти по всей Сицилии; начали действовать крестьянские вооруженные отряды, которые вскоре взяли под свой контроль деревни, особенно в западной части острова.

Вокруг Палермо все теснее сжималось кольцо повстанческих отрядов. Но вряд ли крестьянское движение в Сицилии (вооруженные серпами и ножами отряды «пиччотти») смогло бы добиться решающего успеха в борьбе с более чем 20000-ным хорошо вооруженным гарнизоном Палермо, если бы не помощь извне. Едва только первые вести о восстании в Сицилии достигли Генуи, сицилийские политические эмигранты поспешили в Турин, где в это время находился Гарибальди, участвовавший в работе парламента, и предложили ему возглавить экспедицию в Сицилию.

Утром 6 мая экспедиция Гарибальди для освобождения Сицилии от власти Бурбонов, экспедиция «Тысячи», отправилась из Куарто (порт недалеко от Генуи), и 11 мая волонтеры экспедиции «Тысячи» высадились на западе Сицилии. Гарибальди провозгласил себя «главнокомандующим национальными силами в Сицилии» и обнародовал декрет, что он «берет на себя именем Виктора Эммануила, короля Италии, диктаторскую власть в Сицилии»³⁶.

В 4 часа утра 27 мая гарибальдийцы достигли Пьяцца делла Фиеравеккья в Палермо, откуда началась революция 1848 г. Одновременно в городе вспыхнуло антибурбонское народное восстание. После ряда ожесточенных уличных боев между повстанцами и королевскими войсками 6 июня 1860 г. было заключено соглашение, согласно которому Бурбоны теряли Палермо. Хотя в остальных частях Сицилии продолжали оставаться еще довольно значительные королевские силы, победа повстанцев являлась несомненной. Инициатива в ведении боевых действий была целиком на их стороне.

³⁶ Дж. Канделоро. Там же, стр. 471.

Однако цели Гарибальди — освобождение континентального юга и объединение Италии — были довольно далеки от непосредственных интересов сицилийских крестьян и поэтому мало понятны для них. Для создания ударной силы армии Гарибальди понадобилась переброска на управляемую им Сицилию волонтеров, центром сбора и экипировки которых стала Генуя. Разумеется, что Канниццаро не мог оставаться в стороне от борьбы за освобождение Родины. Так 10 июня 1860 г. он попал на борт корабля «Орегон». Однако не очень долго пробыл Канниццаро дома после своего возвращения в Сицилию.

Политическая ситуация в Сицилии, приведшая к обострению противоречий между новой властью и народными массами острова; лишь совещательный характер чрезвычайного совета при правительстве Гарибальди не создавали, по-видимому, особенно благоприятных условий для политической деятельности Канниццаро в Палермо.

Эти обстоятельства, а также важность Международного конгресса в Карлсруэ для решения фундаментальных проблем химии, заставили Канниццаро уже в августе 1860 г. приехать в Германию. До начала Конгресса генуэзский профессор некоторое время провел в лаборатории Бунзена в Гейдельберге. Знаменитый немецкий химик с большим интересом следил за развитием движения по объединению Италии. Он внимательно слушал рассказы итальянского коллеги об экспедиции генерала Медичи, расспрашивал его о подробностях тех героических дней, о современной политической ситуации в Италии. Канниццаро вспоминал впоследствии: «Остановившись... на несколько дней в Гейдельберге, в тот момент, когда Гарибальди освобождал от тирании Бурбонов обе Сицилии, я стал свидетелем заинтересованности Бунзена в успехе этой кампании. То, что его внимание было сосредоточено на важном открытии цезия, которым он тогда занимался, не мешало ему с лихорадочным беспокойством следить за событиями, и в мою память врезался энтузиазм, с которым он принял известие о переходе Гарибальди из Сицилии на континент, энтузиазм, бурное проявление которого подвергло опасности драгоценно малое количество соли цезия, которую в этот момент он выпаривал в платиновом тигле» [84].

В 1860 г. и особенно после Конгресса в Карлсруэ ряд итальянских университетов предпринял энергичные шаги

для того, чтобы пригласить на работу Канниццаро. Так, гарибальдийское правительство, образовавшееся в Неаполе в декабре 1860 г., предложило ученому занять кафедру органической химии в местном университете. Но предложение не было принято, так же как за несколько месяцев до этого Канниццаро отказался от кафедры в Пизе. Лишь когда в октябре 1861 г. последовало приглашение от университета в Палермо, он переехал в свой родной город (где жили его мать и сестры) и занял место профессора неорганической и органической химии, а также директора лаборатории, вид которой почти не изменился со студенческих лет Канниццаро. Лабораторией по-прежнему служила маленькая комната, примыкавшая к лекционному залу.

Цитируя Армана Готье, Л. А. Чугаев так описывает лабораторию химии в Палермском университете к моменту приезда туда Канниццаро: «... амфитеатр со столом для чтений лекций, несколько шкафов, несколько элементарных приборов; при всем том необыкновенно тощий бюджет. Впрочем, таковы были условия в то время не в одной только Италии. Не видал ли я в 1863 г., когда впервые попал в Париж, как работал в *College de France* М. Бертло в пустой и сырой комнате, где почти только один гений заменял для него необходимые инструменты; не видал ли я, как Клод Бернар на лестнице приготовлял свои физиологические опыты. То был век великих открытий для экспериментальной науки; он не был, однако же, золотым веком»³⁷.

Однако надо сказать, что Пизанская лаборатория представляла разительный контраст по сравнению с описанными Арманом Готье помещениями для исследований. А. П. Бородин, посетивший Пизу в октябре 1861 г., писал: «Лука и Тассинари приняли меня любезнейшим образом. Лаборатория у них превосходная, светлая, удобная»³⁸. В отчете о заграничной командировке Бородин дополняет эту характеристику: «Пириа и Бертаньини, сделавшие почти все свои открытия в этой лаборатории, успели обогатить ее множеством приборов и других учеб-

³⁷ Л. А. Чугаев. Избранные труды, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 423.

³⁸ Н. А. Фигуровский, Ю. И. Соловьев. Александр Порфирьевич Бородин. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 57.

ных пособий»³⁹. Надо сказать, что сам Канниццаро несколько иначе оценивал лабораторию в Пизанском университете, замечая, что Пириа вынужден был перейти в Турин именно из-за плохих условий и, главное, из-за недостатка средств [67, стр. 75 и сл.]. Поэтому переезд ученого в Палермо диктовался лишь горячим желанием помочь своей альма матер выйти из продолжавшегося долгие годы летаргического сна в области химического образования, воспитывать кадры химиков из своих земляков, в общем, по совету Пириа, «служить ... этой несчастной стране ретортой так же, как ружьем». Именно поэтому, уже в третий раз в своей жизни, принялся Канниццаро за создание необходимых условий для исследовательской работы. Так, в 1862/63 учебном году он вынужден был откладывать собственные деньги, чтобы расширить рабочие помещения для занятий химией и приобрести оборудование для лаборатории.

В это же время Канниццаро готовил планы практических занятий, читал курс лекций, выступал с изложением своих взглядов на основные вопросы преподавания. Так, в 1864 г., в речи по поводу торжественного открытия учебного года в университете в Палермо [27], ученый дал наиболее точное, по его мнению, определение философии, которая частично походила на конкретную физическую дедуктивную теорию (в соответствии с определением Дж. Миля), опирающуюся на наблюдения и результаты реальных экспериментов⁴⁰.

Наконец, с 1863 г. в университете Палермо стали проводиться практические занятия по химии, и Канниццаро приступил к постановке своих исследований. За время пребывания в Палермо он занимался в основном изучением строения и химических свойств жирноароматических соединений (см. гл. V).

Заслуги итальянского ученого в развитии химии неоднократно высоко оценивались мировой химической общественностью. Первым официальным актом такого рода было избрание Станислао Канниццаро 19 июня 1862 г. вместе с такими блестящими учеными, как Кекуле, Либих, Ма-

³⁹ Там же, стр. 197.

⁴⁰ В этой речи содержались также патриотические призывы ко всем итальянцам освободить Рим и сделать его столицей страны.

лагутти, Мариньяк, Пастер, Стас и Зинин, почетным членом Лондонского химического общества.

Неудивительно, что большие теоретические знания, хорошие навыки экспериментатора, талант педагога и заслуженный авторитет Канниццаро среди химиков не только в Италии, но и за рубежом превратили провинциальный университет Палермо в признанный центр химического образования в Италии. Пириа, глава школы итальянских химиков (умерший в 1865 г.), передал эстафету своему талантливому последователю. В лаборатории Канниццаро работали практиканты как из различных мест Италии, так и из других стран.

Кроме научной и педагогической работы в университете Канниццаро в 1860-е годы занимался большой общественной деятельностью. Он очень помог муниципальному совету Палермо (расположенному, кстати, рядом с университетом) в развитии школьного образования в городе, оказал большую помощь также в организации вечерней художественной школы для рабочих. Именно в этой школе его сын получил свои первые уроки изобразительного искусства⁴¹.

В 1865 г. Канниццаро становится, по словам Миолати, великолепным ректором университета Палермо, а в 1867 г. он выполняет функции уполномоченного отдела здравоохранения во время тяжелой вспышки эпидемии холеры, которая унесла жизнь одной из его сестер. Лишь благодаря хорошей организации им в это время медицинского обслуживания населения эпидемию холеры удалось довольно быстро локализовать.

В мае 1871 г. освобождением Рима от многовекового папского владычества завершилось создание объединенной Италии, столицей которой стал «вечный город». В центр Италии стали собираться лучшие представители интеллигенции страны, которыми руководило стремление к быстрейшему подъему образования, культуры и благосостояния народа. В определенной степени этому способствовала и политика первого короля объединенной Италии Виктора Эммануила, стремившегося прослыть просвещенным борцом за единство и независимость страны.

В Риме был создан новый большой университет, кафедре химии которого осенью 1871 г. правительство пред-

⁴¹ Впоследствии сын Канниццаро стал архитектором в Риме.

ложило занять Канниццо. Полный творческих замыслов и планов дальнейшей работы, один из наиболее авторитетных ученых, глава итальянской школы химиков направился в столицу объединенной Италии. Не 22-летним политическим эмигрантом с весьма неопределенным будущим, потерпевшим неудачу в политике и, казалось, забросившим науку, покидал Канниццо на этот раз Палермо. Триумфатором уезжал в 1871 г. прославленный химик из своего родного городка, приложив много усилий для того, чтобы ранее неприметный университет Палермо стал центром химической мысли Италии. С переездом в Рим еще больше расширились возможности для научной и педагогической работы 45-летнего ученого.

В зените славы

Переезд в Рим.— Канниццо — сенатор итальянского королевства.— Глава итальянской школы химиков.— Научная работа.— кипучая общественная деятельность

Провозглашением Рима столицей Италии в 1871 г. завершилось создание итальянского национального государства. Оно уже имело своих общепризнанных героев, революционеров, ученых, известность которых была необычайно широка во всех уголках Италии. К таким людям, несомненно, относился Станислао Канниццо, великолепно соединявший в себе качества крупнейшего ученого и отважного борца за воссоединение страны. Эти качества обусловили приглашение его в Рим — столицу объединенной Италии. В этом же 1871 г. известный ученый стал сенатором Итальянского королевства. Несомненно, что созданию такой популярности в немалой степени послужили его великолепные педагогические способности, о чем подробнее будет нами рассказано в главе IV. В Риме у Канниццо было много сотрудников и учеников. Л. А. Чугаев писал впоследствии: «Можно сказать без преувеличения, что почти все по большей части еще ныне действующие выдающиеся итальянские химики являются его учениками, а самые молодые — учениками его учеников»⁴².

⁴² Л. А. Чугаев. Избранные труды, т. 3, стр. 424.

Признанием заслуг Канниццаро перед химией явилось его приглашение в Лондон прочесть Фарадеевскую лекцию, которая состоялась 30 мая 1872 г. Перед началом лекции президент Лондонского химического общества профессор Франкланд рассказал собравшимся крупнейшим английским ученым о многочисленных заслугах Станислао Канниццаро и вручил римскому профессору специальную фарадеевскую медаль, выбитую в честь его визита.

Успехам химии в Италии и формированию многочисленных поколений итальянских ученых способствовала создание Канниццаро вместе с Э. Патёрно и Г. Шиффом в 1871 г. основного итальянского химического журнала «Gazzetta chimica italiana», который он сам редактировал долгие годы.

Разумеется, создание итальянской школы химиков во главе с Канниццаро в немалой степени было обусловлено также важностью для науки тематики его исследовательской работы. О работах Канниццаро в Алессандрии, Генуе и Палермо мы уже упоминали. Однако во всех этих городах ученый не имел хороших условий для экспериментальных исследований, которые были ему предоставлены лишь в Риме. Старый женский монастырь Сан-Лоренцо с помощью солидных средств, отпущенных правительством, был превращен в первый Итальянский институт химии.

Основным в римский период деятельности Канниццаро было изучение строения и свойств сантонина. Используя лишь примитивные средства, которые были доступны в то время, он получил результаты, позволившие ему почти точно решить проблему строения сантонина (см. гл. V). Надо заметить, что изучение Канниццаро строения сантонина было продолжением ставшего уже традиционным направления в работах итальянской школы химиков-органиков.

Чрезвычайно высокий авторитет главы итальянской школы химиков в это время отражает даже список выдающихся ученых, с которыми Канниццаро поддерживал постоянную переписку. Корреспондентами Канниццаро были по существу почти все крупнейшие химики XIX — начала XX в., среди них — Либих, Байер, Каур, Франкланд, Вюрц, Менделеев, Бейльштейн, Фридель, Рамзай, Торп.

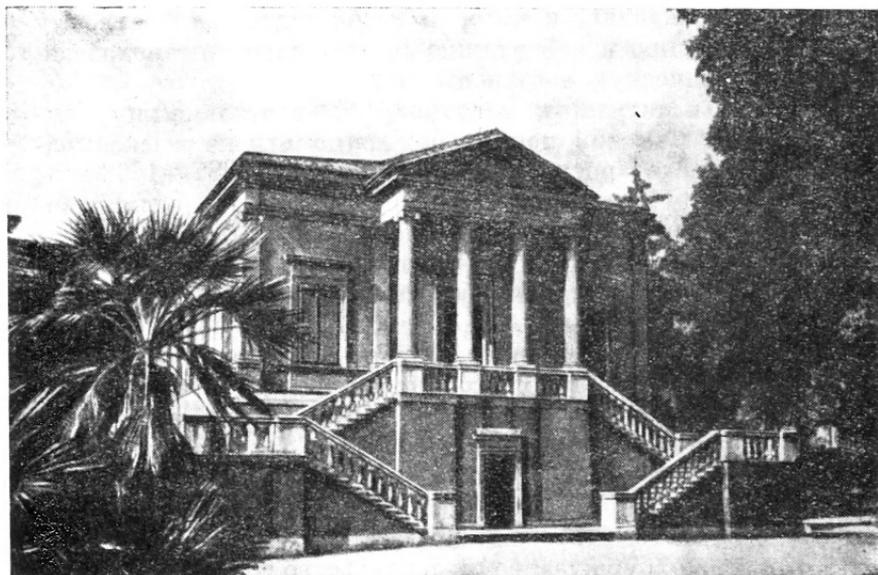
В. Оствальд, слушавший лекцию Канниццаро в Итальянском химическом институте вместе со своими немецкими коллегами, прибывшими на Международный химический конгресс в Риме в 1906 г., вспоминал впоследствии: «Канниццаро... был уже более тридцати лет профессором в Риме и все еще читал лекции студентам... Очень скромная лекционная аудитория была, пожалуй, как никогда до этого, заполнена крупными химиками. После лекции мы подошли к Канниццаро, чтобы лично высказать ему свое уважение... Это был худой старик с очень простодушным и скромным выражением лица»⁴³. По воспоминаниям учеников Канниццаро перед нами встает человек «с выпуклым лбом, излучающим сверкающий ум, его глаза были пронизывающими и блестящими. Он имел сильный голос, был порывистым в проявлении своих чувств, возбуждающимся, скромным со скромными, но высокомерным с надменными»⁴⁴.

Кроме большой учебной и научной работы во время римского периода деятельности Канниццаро многочисленные общественно-политические обязанности лежали на плечах крупнейшего итальянского химика. Член итальянского сената с 1871 г. он, как умеренный либерал, принимал большое участие в создании итальянской конституции и проведении ряда государственных реформ. В первые годы существования Итальянского королевства (до 1876 г.) у власти в Риме стояла «правая» партия, которая выражала интересы крупных и средних землевладельцев, дворян и отдельных групп промышленной буржуазии.

Внутренняя политика в Италии того времени была направлена на решение двух основных вопросов: урегулирование взаимоотношений с Ватиканом и преодоление тяжелого финансового кризиса, вызванного многолетней войной за объединение стран. Для ликвидации его правительство вводило различные косвенные налоги, тяжесть которых падала в основном на малоимущих. Жестокая налоговая политика, усугубленная антиправительственными подстрекательскими выступлениями церковников, вызвала глубокое возмущение крестьянства, которое в начале 1870-х годов вылилось в массовое движение против нало-

⁴³ W. Ostwald. Lebenslinien. Eine Selbstbiographie. Th. 3. Berlin, 1927, S. 338—339.

⁴⁴ D. Marotta. Там же, стр. 673.



*Химический институт Римского университета
времен Канницаро*

га на помол: крестьяне разрушали казенные мельницы громили коммунальные управления и дома богачей»⁴⁵.

Массовое возмущение политикой «правых» привело 18 марта 1876 г. к «парламентской революции», в результате которой к власти пришла «левая» партия, представлявшая в основном интересы новых торгово-промышленных и финансовых групп. «Левые» провели некоторые из обещанных ими реформ. Летом 1880 г. был отменен налог на помол, через два года была осуществлена реформа избирательного права, в результате которой число избирателей выросло более чем втрое.

В 1877 г. парламентом был принят закон о светской школе и об обязательном обучении всех детей. В 1879 г. депутаты одобрили закон о введении гражданского брака. Церковь была отделена от государства.

Однако эти буржуазно-демократические реформы не мешали все усиливающейся эксплуатации итальянских трудящихся буржуазией. После воссоединения страны

⁴⁵ Сб. «Очерки истории Италии». М., Учпедгиз, 1959, стр. 293—294.

мелкая буржуазия, к которой и принадлежал по своему происхождению и воспитанию Канниццаро, потеряла всякую политическую независимость.

Мотивы активной политической деятельности Канниццаро в римский период можно понять из высказывания Франческо Криспи, диктатора Италии (1887—1896 гг.), а в прошлом активного гарибальдийца: «Мы были революционерами,— признавал Криспи,— чтобы создать единую Италию. Мы стали консерваторами, чтобы сохранить ее единство... Монархия объединяет нас, республика же нас разъединила бы»⁴⁶. Очевидно, именно поэтому Канниццаро продолжал оставаться вице-президентом сената и во время вооруженных столкновений между правительственными войсками и рабочими Милана 6—9 мая 1898 г., когда даже по официальным данным было убито 82 и ранено 450 человек. Эти события вошли в историю как «Миланская бойня», наиболее мрачный период «кровавого десятилетия», завершившего в Италии XIX век.

Когда же буржуазное правительство Джолитти, пришедшее к власти в 1903 г., начало проведение скромных социальных реформ, парламент, включая престарелого вице-президента сената, принял ряд законов, приведших к некоторому расширению демократических свобод, в частности свободы организаций и стачек для трудящихся.

Кроме активной работы в парламенте, вице-президентом и членом финансовой комиссии которого он был в течение ряда лет, Канниццаро участвовал в работе высшего школьного совета Королевства и был некоторое время даже его президентом. Таким образом, при непосредственном участии Канниццаро претворялся в жизнь закон о всеобщем обязательном начальном образовании, принятый ранее парламентом. Кроме того, ученый немало содействовал широкому распространению начального сельскохозяйственного образования и общему прогрессу науки и промышленности в Италии.

Нельзя не поразиться неиссякаемой энергии, которая не покидала Канниццаро во всей его научной, педагогической, политической и общественной деятельности в период его пребывания в Риме с 1871 г. и до самых последних дней жизни.

⁴⁶ Там же, стр. 303.

Исторический метод в теоретической химии

История химии в лекционных курсах.— История атомно-молекулярной теории от Дальтона до Жерара (по работам Канниццаро).— Канниццаро как историк химии.— Значение исторического метода для теоретической химии

История химии в лекционных курсах и теоретических работах Канниццаро

В своем знаменитом «Sunto», или «Кратком очерке курса химической философии» (1858 г.), к изложению и анализу которого мы обратимся в следующей главе, Канниццаро с самого начала говорит о том, что для создания у слушателей его лекций убеждения в справедливости гипотезы Авогадро целесообразно было вывести их на тот же самый путь, который прошел он сам, а именно на путь «исторического исследования химических теорий». И далее Канниццаро поясняет, как он строит свой курс: «Итак, я начинаю в первой лекции с того, что показываю, как изучение физических свойств газообразных тел и закон Гей-Люссака об отношении между объемами соединений и их составных частей приводит к почти самопроизвольному возникновению упомянутой выше гипотезы, которая впервые была высказана Авогадро и немного позднее Ампером. Анализируя ход мысли этих двух физиков, я показываю, что она не находится в противоречии ни с одним из известных фактов» [82, стр. 3]. Правда, Канниццаро здесь указывает, что условием для этого должно быть различие молекулы и атома, отказ от «предрассудка», что молекулы простых тел могут состоять из одинакового числа атомов (стр. 92), и т. д.

«Во второй лекции я обращаю внимание на причины, в силу которых эта гипотеза Авогадро и Ампера не была сразу же принята большинством химиков. После беглого очерка работ и идей тех, кто изучал количественные отношения реагирующих тел, пренебрегая объемами, зани-

маемыми в газообразном состоянии, я обращаюсь к изложению взглядов Берцелиуса, под влиянием которых упомянутая гипотеза оказалась, в глазах химиков, не отвечающей фактам. Я прослеживаю ход мыслей Берцелиуса, согласно которому, с одной стороны, он развил дуалистическую теорию Лавуазье, пополнив ее электрохимической гипотезой, а с другой стороны, — признал теорию Дальтона, подкрепленную опытами Уолластона. Обобщив законы Рихтера и приведя их в соответствие с данными Пруста, Берцелиус принял теорию Дальтона в качестве руководящей нити в своих будущих исследованиях и привел ее в соответствие со своей дуалистико-электрохимической доктриной. Такое исследование хода мыслей Берцелиуса делает возможным ясно и отчетливо показать основания, почему он принял, что атомы в изолированном виде в простых телах дают соединения первого порядка, а последние, в свою очередь, образуют соединения второго порядка; и почему, далее, он не мог принять, что когда два тела, взятые по одной молекуле каждого, дают не одну молекулу, а могут превращаться в две молекулы одинаковой природы, — взгляд, который мешал ему примкнуть к гипотезе Авогадро и Ампера, во многих случаях приводившей к такому выводу. Далее я показываю, как Берцелиус, поскольку он не мог отказаться от своих дуалистических представлений, а в то же время хотел объяснить простые объемные отношения, открытые Гей-Люссак между составными частями и их соединением в газообразном состоянии, пришел к гипотезе, совершенно отличной от гипотезы Авогадро и Ампера, а именно к гипотезе, согласно которой одинаковые объемы простых тел в газообразном состоянии содержат одинаковое число атомов, которые неизменными входят в соединение; как затем Берцелиус, после того как были определены плотности паров многих простых тел, вынужден был свою гипотезу ограничить в том смысле, что этому закону подчиняются лишь те простые тела, которые представляют собой постоянные газы; как, наконец, Берцелиус, считая невозможным, чтобы сложные атомы¹ одного и того же порядка в газообразном состоянии и при одних и тех же условиях находились бы на одинаковом удалении друг от

¹ Здесь и далее «сложные атомы» — это молекулы. Оба термина Канницаро употребляет как равнозначные.

друга, допустил, что в молекулах хлоро-, бромо- и иодоводородной кислот содержится такое же количество водорода, как в молекулах воды и сероводорода, хотя различное поведение этих соединений подтверждало выводы из гипотезы Авогадро и Ампера.

В заключение этой лекции я указываю, что требуется лишь отличать атомы от молекул, чтобы привести в соответствие все известные Берцелиусу опытные данные, без того чтобы принимать различную конституцию постоянных и сжимаемых, простых и сложных газов, что находится в противоречии со всеми физическими свойствами всех упругих флюидов (*fluidi elastici*²).

В третьей лекции я обсуждаю различные работы физиков, относящиеся к газообразным телам, и показываю, что новые исследования от Гей-Люссака до Клаузиуса подтверждают гипотезу Авогадро и Ампера, согласно которой расстояния частиц в газовом состоянии не зависят ни от природы, ни от их массы, ни от числа содержащихся в них атомов, а только от температуры, при которой они находятся, и давления, которому они подвергнуты.

В четвертой лекции я перехожу к рассмотрению послеберцелиусовских химических теорий. Я стремлюсь выяснить, как Дюма, склоняясь к идеям Ампера, привил химикам, занимавшимся изучением *органических тел*, привычку применять эту идею при определении молекулярных

² К этому абзацу необходимо сделать несколько терминологических разъяснений, которые надо иметь в виду при чтении текста.

Упругими флюидами Канниццаро называет газы, как это было принято в предшествующую эпоху. Менее точно перевести на русский язык это выражение словами «упругие жидкости». Под «конституцией» может подразумеваться, в зависимости от контекста, состав молекул (например, что молекулы водорода состоят из двух атомов), построение молекул из более сложных частей (например, из радикалов, или, если речь идет о солях в теории Берцелиуса, из кислотных и основных окислов), наконец, структуру или строение молекул (например, пространственное строение или же как синоним выражения «химическое строение»). О том, что подразумевается у Канниццаро под необходимостью отличать атомы от молекул, в этой и в следующей главах речь будет идти еще не раз (см., например, стр. 123), однако иногда и в тексте самого Канниццаро встречается употребление терминов «сложный атом» или даже «атом» в смысле «молекула» или «частица», там, где он передает чужие взгляды, как, например, на стр. 48, где он говорит об «атомах» соли и воды.

весов соединений, и по каким причинам сам Дюма остановился на полпути в применении этой теории. Затем я показываю, как вследствие этого для определения формул в неорганической и органической химии стали применяться два различных метода: один Берцелиуса, другой — Ампера и Дюма. И так продолжалось до Лорана и Жерара, которые пытались привести в гармонию обе части науки. Я поясняю далее, как открытия Жерара, Уильямсона, Гофмана, Вюрца, Бертло, Франкланда и т. д., и т. д., относящиеся к конституции органических соединений, подтверждали гипотезу Авогадро и Ампера, и что та часть теории Жерара, которая лучше всего отвечает фактам и лучше всего выражает их связь, есть не что иное, как развитие теории Ампера, то есть ее приложение в полном объеме, уже начатое Дюма. Я отмечаю, однако, что Жерар сам не всегда оставался верен теории, которая для него оказалась столь плодотворной по результатам, потому что, как он допускал, одинаковые объемы газов не всегда, а лишь в большинстве случаев содержат одинаковое число молекул.

Я указываю, что ему часто был свойствен предрассудок, противоположный берцелиусовскому, приводивший к нередкому искажению фактов, потому что если Берцелиус не допускал, чтобы молекула простого тела делилась в момент соединения, Жерар принимал, что молекулы всех простых тел делятся во время химического действия. Этот предрассудок заставлял его принимать, что молекулы ртути и всех металлов состоят из двух атомов, как и молекула водорода, и что поэтому соединения всех металлов принадлежат к тому же самому типу, что и водород. Эта ошибка еще коренится в умах химиков и препятствует им признать существование двухатомных радикалов металлов, полностью аналогичных радикалам, в последнее время открытым Вюрцем в органической химии.

Из исторического рассмотрения химических теорий, так же как из исследований физиков, я делаю вывод о том, что для приведения в соответствие всех направлений химии необходимо, чтобы теория Авогадро и Ампера нашла применение в полном объеме для определения веса и числа молекул. Я ставлю поэтому перед собой задачу показать, что следующие из этой теории выводы находятся в постоянном соответствии с до сих пор открытыми физическими и химическими законами. В моей пятой лекции

я начинаю применять гипотезу Авогадро и Ампера к определению молекулярных весов...» [82, стр. 4—7].

Дальнейшая часть «Очерка» Канниццаро посвящена обоснованию плодотворности этой гипотезы как важнейшей части атомно-молекулярной теории того времени и указанию на условия ее правильного применения в химии. К изложению и анализу этой части работы Канниццаро мы вернемся в следующей главе. Сейчас для нас основной интерес будет представлять другое — как на деле осуществляется этот исторический подход к доказательству справедливости гипотезы Авогадро. Бесспорно, выше мы познакомились с образцовым по содержательности и в то же время сжатым до предела, говоря современным языком, планом-проспектом вступительных, исторических по существу, лекций по теоретической химии.

Известна лекция Канниццаро по атомной теории, прочитанная в том же 1858 г. в Генуэзском университете, которая до известной степени позволяет увидеть, в какой мере история атомно-молекулярной теории в химии служит дидактическим инструментом в руках преподавателя. В несколько ином плане Канниццаро возвращается к аргументации в пользу такого метода в Фарадеевской речи 1872 г., посвященной преподаванию теоретической химии. Здесь речь идет уже о необходимости принять атомно-молекулярную теорию в качестве стержня этого преподавания и об историческом методе ее обоснования. Но еще больший интерес для нас должна представлять обширная и обстоятельная статья Канниццаро [35]³, в которой он тот же исторический метод предлагает применять при анализе тех сложных и запутанных проблем теоретической химии, в решении которых у химиков обнаруживались наибольшие разногласия.

«Химики до сих пор еще не вполне согласны относительно выбора формул, которыми выражают конституцию соединений, а еще менее относительно значения законов и

³ Опубликованная в 1871 г. на итальянском языке, она уже в 1873 г. появилась в переводе П. П. Алексеева на русском языке. К сожалению, этот перевод грешит многочисленными неточностями и пропусками (опущены, по непонятной причине, например, заключительные абзацы статьи Канниццаро). По этому в перевод Алексеева, там, где это представлялось необходимым, мы внесли уточнения, а ссылки после цитат даны на итальянский текст в сборнике [82].

теорий, на которых основываются эти формулы», — так начинает свою статью Канниццаро [82, стр. 105]. История повторяется: следующая расшифровка сути разногласий химиков, если отбросить конкретные предметы спора, может быть успешно применена к более поздним этапам развития химии вплоть до наших дней. «Некоторые (правда теперь уже очень немногие), — продолжает Канниццаро, — не находят еще достаточными многочисленными доказательства, приводимые против дуалистической системы, и продолжают употреблять или атомные веса Берцелиуса, или атомные веса Гмелина, называемые также эквивалентами. Затем, как кажется, и из тех, кто принял новую систему атомных весов и формул, называемую унитарной в противоположность дуалистической, довольно многие сделали это, по-видимому, из чистой любезности (*per rita comperienza*) и, недостаточно исследовав солидность оснований, на которых покоится эта система, кичатся своим скептицизмом в оценке ее реального значения; напротив, другие, руководимые верой, доходящей до фанатизма, придают одинаковое значение не только существенным и побочным частям новой системы, но и всякого рода предположениям, которые берут в ней начало или же местами вклинены в нее. Последние же часто толкуют о вопросах, относящихся к молекулам, будто они осуществили на деле остроумный вымысел Лапласа, то есть построили микроскоп, с помощью которого можно видеть молекулы, наблюдать за их числом, формой и расположением атомов, входящих в их состав, а также определять направление и интенсивность их взаимодействия. Многие из таких вымыслов, когда они принимаются за то, чем являются на самом деле, то есть за более или менее вероятные гипотезы или же за ухищрения нашего разума, могут помочь и действительно помогли связать факты и при посредстве новых исследований направляют на тот путь, который так или иначе должен будет привести к настоящей теории химии; будучи же выдаваемы за доказанные истины, они портят интеллектуальное воспитание молодых исследователей и вызывают суровое порицание нового направления в химии» [82, стр. 105—106].

Выход из создавшегося положения только один: чтобы разобраться в основе рассуждений как скептиков, так и догматиков, следует обратиться к истории современной химии, а именно к той ее части, которая трактует при-

менение атомно-молекулярной теории в химии. «Я знаю по собственному опыту, что понять и оценить работы, вокруг которых кипит спор в этой области науки, можно лишь тогда, когда мы обратимся назад и отыщем истоки не только господствующих ныне идей и методов, но также и теорий, которые, хотя заброшены и даже забыты, оставили в науке, в первую очередь в ее языке, еще неизгладившийся след» [82, стр. 107].

История атомно-молекулярной теории от Дальтона до Жерара (по работам Канниццаро)

Общее представление о развитии молекулярной теории с акцентом на гипотезу Авогадро можно получить из приведенной выше вступительной части «*Sunto*». Но молекулярная теория по самой своей сущности была естественным продолжением и развитием атомной теории Дальтона, с которой она настолько тесно переплетается, что уже в начале XIX в. образуют единую атомно-молекулярную теорию.

Историю этой теории начиная с работ Дальтона и прослеживает Канниццаро в своих дополняющих друг друга работах и особенно обстоятельно в «Исторических заметках». Мы резюмируем далее его представление о развитии атомно-молекулярной теории в химии как потому, что никому из последующих историков химии не удалось с таким искусством проследить за логикой этого развития, так и потому, что в работах Канниццаро рассеяно много замечаний методологического плана, относящихся к разработке проблем теоретической химии и представляющих поэтому самостоятельный интерес, но которые могут быть понятны только в связи с конкретным историко-химическим материалом.

В общих чертах развитие атомно-молекулярной теории протекало в нескольких как бы параллельных направлениях, которые мы рассмотрим одно за другим. Публикация атомной теории Дальтона совпала с изучением некоторыми видными химиками того времени химических пропорций. В этих трудах теория Дальтона преломилась по-разному. Здесь можно выделить два главных направления: одно — Берцелиуса и другое — Уолластона. Первое

SCRITTI
INTORNO
ALLA
TEORIA MOLECOLARE ED ATOMICA
ED
ALLA NOTAZIONE CHIMICA
DI
S. CANNIZZARO

—♦♦♦—
PUBBLICATI NEL 70° ANNIVERSARIO DELLA SUA NASCITA

(13 Luglio 1896)

—♦♦♦—
PALERMO
TIPOGRAFIA "LO STATUTO"
1896

*Титульный лист тома
«Сочинения по атомно-молекулярной теории»*

явно взяло верх, но впоследствии, уже в 1840-х годах, второе возродилось в системе Гмелина.

Опыты Гей-Люссака, обобщенные им в виде закона (так называемый 2-й закон Гей-Люссака), означали развилку трех дорог не только в объяснении конституции газов, но и сыграли важнейшую роль в дальнейшей судьбе атомно-молекулярной теории. Наименьшее влияние они оказали на направление Дальтона и его последователей, наибольшее на Авогадро и Ампера и, если можно так сказать, лишь некоторое и временное влияние на Берцелиуса, анализ эволюции взглядов которого составляет основной стержень «Исторических заметок» Канниццаро.

Таким образом, и нам далее целесообразно сгруппировать материал по этим трем направлениям, заключив наш очерк изложением, по Канниццаро, реформы Жерара, предшествовавшей его собственной реформе.

**Атомная теория Дальтона,
ее развитие Томсоном,
система эквивалентов Уолластона**

«Современная молекулярная и атомная теория есть не что иное, как венец (если угодно расширение...) здания, фундамент которого заложил химик из Манчестера», — говорил Канниццаро в своей Фарадеевской речи [82, стр. 302].

Несколько раньше там же Канниццаро так оценивает роль атомной теории Дальтона в истории химии того времени и ее влияние на современников: «Для своего возникновения атомная теория не ожидала, пока независимым путем не будут открыты и точно выражены все эмпирические законы относительно (химических) пропорций; напротив, она-то и дала возможность предугадать и открыть большую часть из них, она-то и помогла оценить значение того немногого, что было известно раньше относительно этого предмета, она-то, наконец, снабдила языком для выражения этих всех законов» [82, стр. 298].

В «Исторических заметках» Канниццаро специально рассматривает, как атомная теория «сама по себе» вошла в науку еще до работ Берцелиуса.

В 1804 г. Дальтон в беседе с Томсоном изложил основы своей теории, а также способ выражения атомного

состава соединений при помощи символов, представляющих атомы с присущими им относительными атомными весами. «Я с первого взгляда понял важность новой теории, когда она будет вполне развита»,— писал Томсон, изложивший ее в третьем издании «Химической системы» в 1807 г. И именно Томсон указал, как она связывает вместе законы, открытые Рихтером и Венцелем, и факты, установленные Прустом, и как она позволяет найти простые отношения между составными частями солей. Томсон развивает закон кратных отношений как вывод из гипотезы Дальтона и приводит таблицу атомных весов (называя их плотностями) некоторых простых и сложных веществ, отнесенных к весу атома водорода, принятого за единицу. Даже такие химические образования, как гидраты (термин введен Томсоном), он объясняет как соединение одного атома соли с одним или большим числом атомов воды. Экспериментальные исследования самого Томсона подтверждали его выводы из гипотезы Дальтона.

Даже Бертолле, несмотря на то, что идеи Дальтона свидетельствовали в пользу выводов Пруста, в предисловии к французскому переводу книги Томсона, хотя и делает оговорки, говорит об «остроумной» гипотезе Дальтона, с помощью которой он объясняет постоянные пропорции, наблюдаемые между элементами некоторых сложных тел» [82, стр. 123]. Сомнения же Бертолле относятся к общности закона кратных отношений, а также к способу определения атомных весов в предположении, что взятое соединение состоит из атомов в простейшей пропорции 1 : 1. Здесь Бертолле уловил самый слабый и, как выяснилось позднее, действительно несостоятельный пункт в теории Дальтона. «Предположение это никак не может быть доказано»,— эти слова Бертолле приводит Канниццаро без всякого комментария.

Уолластон также познакомился с теорией Дальтона из сообщений Томсона. То же проявление закона кратных отношений Уолластон наблюдал на примере кислых и основных солей и намеревался продолжать исследования, чтобы выяснить общность своих выводов, а также в надежде открыть причину столь правильных соотношений. «Но после публикации теории Дальтона относительно химических соединений, изложенной и объясненной доктором Томсоном, мне кажутся излишними намеченные мною исследования, так как наблюдаемые мною факты суть не что

инное, как частные случаи более общих наблюдений Дальтона: во всех случаях элементы тел склонны соединяться атом с атомом, и если один из элементов находится в избытке, то в таком отношении, что избыток может быть выражен простым числом своих атомов» [82, стр. 122]. Подробный анализ Канниццаро «Синоптической шкалы химических эквивалентов» Уолластона (1814 г.) объясняется тем, что она по своему подходу послужила началом теории эквивалентов в химии, которая, так сказать, в методологическом и прагматическом смысле противопоставлялась по сути атомной теории, а также и тем, что в конце 60-х — начале 70-х годов прошлого века продолжались еще выступления против атомной теории и при этом ссылались на Уолластона, который якобы задался целью освободить законы о химических пропорциях от атомной гипотезы. Этот мотив особенно сильно прозвучал в Фарадеевской речи Канниццаро. В ней он говорит, что подобные ссылки на Уолластона — недоразумение, что он был «одним из тех химиков, которые самым высоким образом оценили теорию Дальтона и которые в наибольшей степени находились под ее влиянием» [82, стр. 300], что именно Уолластон старался убедить Дэви в важности и большой вероятности основной идеи Дальтона, что он даже пытался составить геометрическое представление о расположении атомов. «Но строгий ум его оценил критические замечания, сделанные Бертолле и Дэви не относительно основной идеи атомной теории, но относительно способа ее применения при тогдашнем состоянии науки» [82, стр. 301], ведшего к преимуществу в предпочтении одних атомных весов перед другими. Этот упрек, как замечает Канниццаро, исчез с появлением способа выведения атомных весов элементарных атомов, опираясь на известный состав молекул. В «Исторических заметках» Канниццаро указывает, что для определения эквивалентов (по отношению к кислороду, чей вес принят равным 10) у Уолластона было несколько путей, контролировавших друг друга, в том числе и химический путь — превращение одной соли в другую. «Уолластон сплел первую нить системы атомных весов и конституции неорганических соединений, как это следовало из применения теории Дальтона, начатого Томсоном, и в согласии с дуалистическими идеями относительно конституции оксисолей» [82, стр. 137], т. е. кислородсодержащих солей, — резюмирует Канниццаро.

Берцелиус познакомился с теорией Дальтона не сразу и то лишь случайно, но, как говорит Канницаро в Фарадеевской речи: «Тогда вдруг яркий свет озарил предмет его исследований, и в свете экспериментальных результатов он весьма скоро увидел соотношения, которых до того не замечал» [Там же].

В 1808 г. появился первый том «Новой системы философии химии» Дальтона, который не прибавил по существу ничего нового, так как гипотеза Дальтона уже широко обсуждалась и стимулировала постановку новых экспериментов.

Опыты Гей-Люссака и сформулированный им закон, как уже было сказано, означал развилку трех путей в объяснении конституции газов: 1) отказ от идеи об одинаковом числе частиц в одинаковых объемах газов при тождественных условиях (это — путь Дальтона); 2) отказ от идеи, по которой частицы газов соединяются друг с другом целиком, то есть отказ от признания тождественности физических и химических атомов (путь Авогадро и Ампера); 3) неполный отказ от идеи об одинаковом числе частиц в одинаковых объемах газов; она признается справедливой только для простых веществ (это — путь Берцелиуса и его последователей). Канницаро с большим искусством вскрывает логические соображения, которые привели к каждому из этих путей.

Дальтон видел отличие газообразных тел от жидких и твердых в том, что в первых частицы отталкиваются, а во вторых — притягиваются; такова по сути и природа химических соединений, образованных из тех же самых остающихся неизменными частичек простых тел. Факты одинакового расширения и сжимаемости газов свидетельствовали об одинаковом расстоянии между атомами различных газов, а следовательно, об одном и том же их числе в одинаковых объемах. Но отсюда следует, что при соединении одного объема одного газа с одним объемом другого должен образоваться один объем их соединения. Но твердо установленный Гумбольдтом и Гей-Люссаком (1805 г.) факт, что объемы водорода и кислорода при образовании воды относятся как 2 : 1, заставил Дальтона предположить (1808 г.), что «одинаковое число частичек находится в двух мерах водорода и одной кислорода». Противоречило его первоначальной гипотезе и то, что один объем кислорода и один объем азота, соединяясь,

дают два объема окиси азота («азотистого газа»). Опыты же Гей-Люссака только укрепили Дальтона в его отказе от первоначальной гипотезы, и он даже заподозрил неточность в экспериментах французского физика именно из-за того, что им были получены целочисленные отношения объемов. Последователи Дальтона и Уолластона отнеслись сдержанно к использованию данных по объемным отношениям газов в качестве критерия при определении молекулярных и атомных весов.

Пневматология⁴ и теория Авогадро — Ампера

В «Исторических заметках» Канниццаро очень бегло упоминает о возникновении этой теории. Однако в лекции по атомной теории он указывает на полезность изучения генезиса теории, на которой основываются определения молекулярных весов и которая представляет собою учение о подобии в конституции веществ, находящихся в газообразном состоянии. В этой лекции он касается только одного ее истока, скорее физического, чем химического характера, а именно экспериментального изучения газов и обобщения эмпирических результатов, и в связи с этим рассматривает основные вехи в истории пневматологии.

Галилей первым показал существование веса у воздуха, он вместе с Бальями предугадал давление воздуха на предметы, в него погруженные. К началу 40-х годов относятся знаменитые опыты Торричелли, нашедшего способ получения пространства, свободного от всякого весоного вещества. Вскоре Паскаль применил этот метод для определения атмосферного давления на различных высотах. Прямому определению веса воздуха способствовало изобретение около 1650 г. Отто Герике первой пневматической машины. К 1661 г. Бойль, а несколько позднее Мариотт исследовали отношение между упругой силой воздуха и его плотностью и сформулировали свой известный закон.

Ньютон попытался объяснить этот эмпирический закон предположением, что силы отталкивания между ча-

⁴ Пневматология — наука, изучающая вещества в газообразном состоянии физическими и химическими методами (см. М. Дж у а. История химии. М., «Мир», 1966, стр. 85).

стицами воздуха варьируются с расстояниями между их центрами и что эти силы отталкивания находятся для газообразных частиц воздуха в состоянии равновесия с силами притяжения. Свою мысль он выразил в обобщенном виде — ее можно было бы распространить и на другие вещества, если бы они существовали в газообразном состоянии, но во времена Ньютона было известно лишь одно вещество в газообразном состоянии — воздух (Бойль, например, полагал, что вода при испарении превращается в воздух). Различие между воздухом и парами воды было установлено опытами Папина, в 1776 г. отправившегося в Англию для совместной работы с Бойлем. Блэк (около 1762 г.) показал, что при плавлении твердых тел или при испарении жидких необходим подвод тепла. Вывод Блэка натолкнул Уатта на изучение механического действия пара, что привело в итоге к созданию паровой машины.

Но в те же годы (1763—1780 гг.) Пристли опубликовал результаты своих наблюдений над различными видами воздуха, после чего было установлено, что справедливость закона Бойля—Мариотта не зависит от природы воздуха. К 1777 г. Лавуазье вместе с Лапласом показал, что и другие вещества кроме воды могут быть переведены в газообразное состояние и что вообще последнее есть модификация тел, зависящая от температуры и давления, которым они подвергнуты. Вслед за Блэком Лавуазье видел причину сил отталкивания между частицами в теплоте, которую он рассматривал как реальное и материальное вещество, тончайший флюид, который, проникая между частицами, как бы раздвигает их и, соединяясь с данным веществом в различных пропорциях, превращает его в твердое, жидкое или газообразное тело. Это положение для Лавуазье только гипотеза, позволяющая объяснить все известные тогда факты и установить между ними связь.

Лавуазье четко различал результаты прямых опытов и то, что к ним примешивалось человеческим разумом для их понимания. Первоначальное естественное предположение, основывающееся на сходном отношении газов к закону Бойля—Мариотта, о том, что одинаковое повышение температуры вызывает одно и то же увеличение объема всех газов, как показали последующие опыты, не вполне справедливо, но Лаплас, сомневаясь в их точ-

ности, поручил Гей-Люссаку провести их проверку, который нашел, что «воздухообразные флюиды» обладают одним и тем же коэффициентом расширения (первый закон Гей-Люссака).

Как нам кажется, стремясь показать, что к началу XIX в. были открыты все основные газовые законы, Канниццаро без прямой связи с генезисом теории Авогадро—Ампера в своей лекции уделяет также внимание изучению условий превращения «воздухообразных флюидов» в жидкости и обратно — изучению, начало которому положил Лавуазье, а результаты были сформулированы в виде законов Дальтоном. Собственно они дали только уточнение положения о том, что природа различных газообразных тел не влияет на их расширение и сжатие, хотя влияет на предел сжимаемости, который для каждого «воздухообразного флюида» наступает при различной температуре.

Из лекции Канниццаро также не видно, как возникли опыты Гей-Люссака, приведшие к формулировке его второго закона, согласно которому объемы газообразных веществ, вступающих в химическое взаимодействие, и объемы конечных продуктов находятся (при одинаковых условиях) в простом кратном отношении друг к другу. Получается, по Канниццаро, что эти опыты были проведены для того, чтобы проверить предположение (Лапласа) о том, что в газообразном состоянии, в отличие от твердого или жидкого, тела поставлены в одни и те же условия, когда взаимное притяжение молекул перестает действовать, и поэтому подчиняются простым законам. В действительности это было не совсем так⁵.

После 1809 г., когда был сформулирован 2-ой закон Гей-Люссака, возникла совокупность эмпирических законов, которые требовали своего объяснения: «Что представляет собою простая конституция тел, если они находятся в газообразном состоянии? Почему их различная природа и различный удельный вес не влияют на их объем, когда они удалены от условий, при которых про-

⁵ Гей-Люссак совместно с Гумбольдтом и по его предложению изучал способы определения кислорода в воздухе. При этом было установлено (1805 г.), что в образовании воды кислород и водород участвуют в объемном отношении 1:2. Логическим продолжением этого исследования были другие опыты Гей-Люссака, приведшие к формулировке им нового закона.

исходит сжижение? Почему, взятые для сравнения в воздухообразном состоянии и при одинаковых условиях, количества реагирующих тел и продуктов, из них получающихся, обнаруживают такие простые отношения?» [82, стр. 74].

Казалось, что все известные к тому времени факты и соображения, подобные предположению Лапласа, подводили к мысли, что расстояние между центрами молекул, когда элиминировано сцепление, становится независимым от их массы, от их природы. Но должен был найтись ум, готовый к тому, чтобы проанализировать эту мысль и вывести из нее все логические следствия, в ней содержащиеся. И здесь у Канниццаро выступают на сцену Авогадро и Ампер. Он упоминает статьи Авогадро 1811 и 1814 гг.⁶ и статью Ампера 1814 г., однако в дальнейшем рассматривает и цитирует только последнюю, в частности, обещает показать слушателям, что идея Ампера есть продолжение и развитие соображений Гей-Люссака.

Заключение о том, что в равных объемах при равных условиях (температура и давление) содержится одинаковое число молекул, напрашивается само собой из предположения о равенстве расстояний между центрами молекул в газообразном состоянии. Отсюда следует и гораздо более важный вывод для того времени, а именно, что различные веса равных объемов газообразных веществ при одинаковых условиях, или же плотности их паров, отвечают различным весам их молекул, а это открывает возможность для определения относительных молекулярных весов. Еще один вывод: сравнивая объемы (опять-таки при одинаковых условиях), занятые газообразными телами, реагирующими между собой и получающимися в результате реакции, можно получить относительные числа их молекул, поскольку эти числа, по Амперу, «пропорциональны объему газов». Таким образом, по мысли Канниццаро, слово «объем» можно заменить словом «молекула», первое выражает прямой результат эксперимента, второй — его интерпретацию. Еще один важнейший вывод следует из такого сопоставления, а именно, что молекулы многих простых тел делимы, то есть что в молекулы их соединений входят части молекул компонентов. Именно

⁶ Г. В. Быков. Амедео Авогадро. Очерк жизни и деятельности. М., «Наука», 1970, гл. II.

этот вывод оказался наиболее трудным для химиков (см. стр. 63).

И еще один вывод Канниццаро: «Эти двое физиков (Авогадро и Ампер.— *Авт.*), приняв делимость частиц, которые находятся на равных расстояниях в упругих флюидах при одинаковых условиях, не отрицают, что существует другая единица низшего порядка, которая входит всегда целиком в молекулы как простых, так и сложных тел. Наоборот, следуя ходу мнений этих двух физиков и развивая их идеи, мы придем к открытию атомов различных простых тел» [82, стр. 81].

Кратко упоминая о том, что эта теория не всегда была правильно понята, что она наталкивалась, казалось, на факты, ей противоречащие, или что ее нельзя было согласовать с некоторыми соображениями химиков, Канниццаро в заключение приводит слова Ампера: «Однако, сравнивая следствия, которые необходимым образом вытекают из этой гипотезы с явлениями или свойствами, которые мы наблюдаем, мы придем к выводу, что она согласуется со всеми известными экспериментальными результатами; если из нее выводятся следствия, подтверждаемые последующими опытами, она приобретает степень вероятности, довольно близкую к тому, что физики называют уверенностью» [82, стр. 83].

Мы набросали историческую картину возникновения молекулярной теории в физике и химии, как она была нарисована Канниццаро, опустив, конечно, конкретные примеры, которыми он иллюстрировал положения этой теории. Не может не броситься в глаза поразительная стройность этой картины, четкость формулировок, исключительная простота и даже популярность изложения основ молекулярной теории, и это в то время (1858 год!), когда очень немногие понимали ее основную идею, не говоря уже о том, что вряд ли кто, кроме Канниццаро, понимал ее в полном объеме, то есть со всеми вытекающими из нее следствиями и возможными приложениями.

Между основополагающими работами Авогадро и Ампера, с одной стороны, Жерара и самого Канниццаро, с другой, лежит свыше двух десятилетий, когда, главным образом под влиянием статьи Ампера, можно указать лишь на отдельные возвраты к гипотезе Авогадро. Важнейший из них, оказавший влияние и на Жерара, несомненно отмечен экспериментальными исследованиями Дюма по оп-

ределению плотности паров различных веществ и его выводами из этих исследований. В какой-то мере они послужили поворотным пунктом и для Берцелиуса (в сторону от гипотезы Авогадро) и поэтому о них будет упомянуто в следующем разделе.

**Химические пропорции и система атомных весов
и формул неорганических соединений по Берцелиусу.
Законы атомной теплоемкости и изоморфизма.**

**Проверка и исправление берцелиусовских атомных весов
в работах Реньо**

Научное воспитание Берцелиуса проходило под влиянием школы Бергмана в Швеции, культивировавшей тщательность аналитических исследований, и учения Лавуазье о том, что соль есть соединение антагонистических частей — кислоты и основания, а последние представляют собой соединения кислорода с горючими телами. «Эта простая теория объясняла все известные тогда взаимные реакции солей, кислот, оснований и металлов, и она не только объясняла известные факты, но и предвидела новые... Поэтому вера Берцелиуса в теорию Лавуазье была настолько тверда и часто слепа, что он отвергал все, что противоречило этой теории, и нередко искажал факты, чтобы уложить их на таком «прокрустовом ложе» [82, стр. 108, 109]. Отсюда попытка Берцелиуса доказать присутствие кислорода в аммиаке и соляной кислоте. Сам Берцелиус дал дальнейшее развитие этой дуалистической теории, введя понятия о соединениях второго (тройные соединения) и третьего порядка (соединения типа квасцов) и т. д. «Если бы позволяли факты, то он охотно установил бы закон, что взаимно соединяться могут только соединения одного и того же порядка», — замечает Канницаро [82, стр. 109—110].

Дуалистическая теория была развита Берцелиусом в двух направлениях: во-первых, сочетанием ее с электрохимической теорией Дэви, объяснявшим соединение двух веществ, простых или сложных, притяжением двух присутствующих им статических электрических зарядов, и, во-вторых, дальнейшими исследованиями количественного состава солей, в духе развития идей Рихтера (как уточняет Канницаро, правильное — Рихтера и Венцеля) и проверки выводов из опытов Пруста.

Относительно соединения электрохимической теории с дуалистической Канницаро говорит: «... не отличая над-

лежащим образом данные опыта от того, что к ним присоединила деятельность ума, Берцелиус рассматривает электрохимические факты как великолепное и неоспоримое подтверждение» [82, стр. 111—112] дуалистического взгляда на конституцию солей.

Что же касается проверки выводов Венцеля, Рихтера и Пруста, то здесь Берцелиус пришел к задаче изучения количества кислорода, а также количеств «радикалов» в кислотах и основаниях, образующих соли. Именно в разгар этих работ Берцелиус, как сам он писал, случайно познакомился со статьей Уолластона (1808 г.)⁷, в которой сообщалось об изучении им состава кислых солей в связи с гипотезой Дальтона. Мы уже знаем о восторженном отношении Берцелиуса к этой теории и о ее значении для его исследований. Но хотя теория Дальтона и составила теоретический фундамент исследований Берцелиуса, цель его экспериментальных работ не изменилась — по-прежнему в течение ряда лет он был занят изучением химических пропорций, т. е. весовых отношений, в которых составные части (элементы и их окислы) входят в соединение. Канниццаро подробно излагает содержание относящихся к этой теме статей Берцелиуса (1811 г. и сл.). Мы этого делать не будем и отметим только наиболее важные моменты.

Вначале Берцелиус не принял атомную теорию в полном объеме, а только воспользовался законом кратных отношений, называя, например, атомный вес металла «емкостью металла по отношению к кислороду», т. е. следуя полностью за Рихтером. Отчасти это объясняется и тем, что мерилом, к которому Берцелиус относил количества других составных частей соединений, был кислород. Исследование количественного состава солей привело к закону о том, что в средних солях кислород кислоты составляет простое число, кратное кислороду основания⁸, — закон, который он всегда считал, по словам Канниццаро, своим важнейшим открытием. В тех же случаях,

⁷ В переводе Алексеева ошибочно указан 1818 г., и становится непонятным, как мог Берцелиус столь долго оставаться незнакомым с теорией Дальтона.

⁸ Напомним, что кислота Берцелиуса отвечает современному ангидриду кислоты, а основание — основному окислу. Элемент, соединенный в этих обоих окислах с кислородом, по терминологии Лавуазье, именуется радикалом.

когда Берцелиусу не удавалось установить подчинение солей такому закону, как, например, солей мышьяковых и фосфорных кислот (где отношение кислорода кислоты к кислороду основания равно 5:2 или 5:3), он прибегал к искусственному объяснению, вплоть до гипотезы о содержании в мышьяке и фосфоре кислорода. В какой-то мере вслед за Дальтоном и Томсоном Берцелиус в своих исследованиях пришел к выводу, что вода, соединенная с кислотами, играет роль основания, а соединенная с основаниями — роль кислоты, и что такую воду надо отличить от кристаллизационной воды. Количество кислорода воды в ее соединениях также подчинено закону кратных отношений для кислорода в составе солей.

После рассмотренных работ Берцелиуса, а также Гей-Люссака, применившего весовой метод анализа, «настало время, — как пишет Канниццаро, — завершить труд, так прекрасно начатый и направленный Томсоном, то есть дать большее развитие атомной теории Дальтона и использовать ее как инструмент для вычисления количеств веществ, которые должны быть взяты для различных реакций и их продуктов» [82, стр. 132]. Начало этому было положено почти одновременно Уолластоном и Берцелиусом.

«Берцелиус, едва окончив первый ряд своих экспериментальных исследований, приступил в свою очередь к продолжению труда Томсона. Приняв основные начала теории Дальтона, он, руководствуясь своими собственными правилами, стал применять ее к соединениям неорганической и органической химии, допуская в них известное число элементарных атомов и вычисляя таким образом по данным анализа веса элементарных атомов и их соединений» [82, стр. 140]. Нам важно знать, что представляют собой собственные правила Берцелиуса, из каких соображений он принимал «известное число» атомов в химических соединениях.

Одно из правил, и оно основное у Берцелиуса, — это упомянутое правило о кратности количества кислорода в образующих соль кислотах и основаниях. Но Берцелиус под влиянием таких фактов, как существование двух окислов железа, вынужден был принять, что с одним и тем же количеством металла может быть соединено несколько атомов кислорода (в этом отличие его взглядов от взглядов последователей Дальтона, сог-

ласно которым в «настоящих» основаниях может содержаться только один атом кислорода). В то же время, согласно первому своему правилу, он полагал, что в средних солях на каждый атом кислорода основания приходится один «атом» кислоты.

Однако «уже с самого начала Берцелиус заметил и затем все более и более убеждался в том, что для вывода числа элементарных атомов, присутствующих в сложном атоме, нельзя ограничиваться применением только одного критерия, но необходимо принимать во внимание все экспериментальные данные, все аналогии, обсуждать все соображения и считать достаточно вероятным только то заключение, к которому приходят, исходя из различных точек зрения» [82, стр. 145]. Канниццаро приводит собственные слова Берцелиуса (1819 г.) о том, что, когда он хотел найти исходные точки для определения атомных и молекулярных весов и числа атомов в молекулах, он не нашел ни одной, которая дала бы ему возможность что-либо определить положительно. «Я был,— говорит Берцелиус,— таким образом, принужден принимать во внимание массу косвенных соображений и выводить из них заключение, которое в данное время казалось наиболее подходящим ко всем. Легко понять, что такой метод не приводит к вполне определенным результатам и что нередко приходится оставлять нерешенным вопрос о выборе между числами одинаково вероятными, из которых нужно было, однако, принять одно при составлении таблицы» [82, стр. 146].

В качестве таких дополнительных правил Берцелиус принял правило о том, что наиболее вероятно такое число атомов кислорода в кислоте, при котором наиболее просто выражается состав не только средних, но также кислых, основных и двойных солей с участием этой кислоты. Канниццаро на примере установления того факта, что в состав окиси алюминия входит три атома кислорода, и того, как Берцелиус, наконец, разобрался в составе фосфорных и мышьяковых кислот и т. д.⁹, показывает применение этого правила.

⁹ Правда, первоначально Берцелиус никак не хотел смириться с тем, что в солях этих кислот отношения между кислородом кислоты и основания может быть 5 : 2 или 3 : 2, и поэтому пытался объяснить этот факт, как мы уже упоминали, присутствием в

Из аналогий, которыми пользовался Берцелиус, важнейшей была аналогия между соединениями кислорода и серы, что позволило ему прибегнуть к результатам изучения ряда соединений серы, когда в соответствующем ряду кислородных соединений отсутствовали какие-либо члены. Резюмируя, можно сказать, что Берцелиус, в сущности, опирается на две гипотезы: «1) число атомов кислорода в кислоте такое, которое выражает наиболее простым образом и в то же время в целых числах, с одной стороны, отношение между кислородом кислоты и кислородом основания в различных солях, а с другой,— отношение между различными количествами кислорода, соединенными с одним и тем же весом радикала в кислоте и в других членах ряда окисления; 2) кислоты, сходные по известной сумме общих свойств, содержат одно и то же число атомов кислорода» [82, стр. 159].

Берцелиус ясно сознавал, что установить более надежные правила еще не пришло время, потому что неизвестна причина, ограничивающая число атомов, вступающих во взаимодействие друг с другом. Он говорит (1819 г.), что недостаточно показать, что тела состоят из неделимых атомов, для понимания, почему, собственно, имеют место химические пропорции в соединениях. «Необходимо еще существование известных законов, регулирующих соединения атомов и обуславливающих известные пределы в их числе; потому что очевидно, если бы неопределенное число атомов одного элемента могло бы соединиться с неопределенным числом атомов другого элемента, то получилось бы бесконечное число соединений, между которыми разница в относительном количестве составных частей была бы так незначительна, что ускользнула бы от наших исследований... Мы не знаем причины пределов, существующих для соединений атомов между собою, и еще не можем сделать сколь-нибудь вероятного предположения относительно этого вопроса. Быть может, в будущем предмет этот разъяснится изучением геометрической формы сложных атомов» [82, стр. 155].

фосфоре и мышьяке кислорода. «Тем не менее, так как это не обнаружено на опыте, надо придерживаться известных фактов» [82, стр. 149],— писал Берцелиус (1819 г.).

По мнению Канниццаро, нет сомнения, что Берцелиус здесь находился под влиянием Уолластона (стр. 49)¹⁰. Рассмотрев различные возможности влияния величин атомов на предел их соединения между собой, он склоняется к мысли о существовании, говоря современным языком, координационных сфер. Но за отсутствием здесь каких-либо оснований для суждения об этом пределе, Берцелиус вынужден был обращаться к косвенным данным. Его методологический подход Канниццаро рассматривает достаточно подробно. «Не надо упрекать Берцелиуса за то, что сначала он выводил заключения из небольшого числа частных фактов, и был вынужден предугадывать законы и причины, часто изобретая гипотезы, так как в этом-то и заключается прогресс науки, и раскрывал новое поле для исследований, и особенно в химии¹¹, в которой факты открываются только тому, кто их ищет. Необходимо только заключениям, выведенным из небольшого числа фактов, и гипотезам придавать лишь ту степень вероятности, которую они имеют, и не придерживаться их с таким упорством, которое не позволяет изменять их или оставлять тогда, когда этого потребует прогресс науки. Этому правила постоянно придерживался и сам Берцелиус... (за исключением случаев, когда предмет находился в тесной связи с дуализмом, который он рассматривает как верную, определенную исходную точку, не подлежащую никаким обсуждениям)» [82, стр. 157—158].

Говоря о своих предположениях относительно причин установленных фактов и выведенных из них законов, Берцелиус замечал: «Этим предположениям я не придаю большего значения, чем то, какого заслуживает вообще всякое предположение; у меня нет настоящей уверенности в их соответствии с внутренней природой ве-

¹⁰ См. также Г. В. Быков. История стереохимии органических соединений. М., «Наука», 1966, стр. 11.

¹¹ Канниццаро ссылается здесь на очень знаменательное высказывание самого Берцелиуса (1819 г.): «У человеческого мышления нельзя отрицать способности выводить из косвенных обстоятельств существование фактов, которые в данный момент не могут быть прямо доказаны. Без сомнения, мы впадаем в крайность, если из-за того, что можно злоупотреблять этой способностью, не захотим применять ее к химии, для которой она более необходима, чем для многих других наук» [82, стр. 157].

щей, и я хочу только показать, как это могло бы быть. Без сомнения, со временем будут сделаны многие другие предположения: область, где прекращается опыт и индивидуальные расхождения мнений ученых влекут каждого по различным путям, столь обширна, что представляется огромное число вероятных объяснений. Единственный, истинный способ исследования в области теории науки будет, как и было до сих пор,— изыскивание различных способов объяснения явлений, сравнение их вероятности, но не считая даже и наиболее вероятное объяснение за истинное; иначе мы никогда не будем знать границ между тем, что нам несомненно известно, и тем, что выступает как простая вероятность, и каждая теоретическая попытка будет сбивать нас с дороги» [82, стр. 158].

Гей-Люссак в своей статье, где он сообщает о своих опытах и их обобщении (получившем название 2-го закона Гей-Люссака), замечает также, что его результаты «благоприятны» для атомной теории. Берцелиус, который, по-видимому, познакомился со статьей Гей-Люссака с опозданием в 1—2 года, полностью с этим согласился, и ему представилось заманчивым слить вместе теорию химических пропорций, основанную на весовых соотношениях, с «теорией объемов». Согласовать их, например, в случае воды можно было двояко: во-первых, считать, что вода состоит из одного атома кислорода и одного атома водорода, отсюда будет следовать, что для кислорода один объем отвечает весу атома, а для водорода один объем отвечает половине веса атома; во-вторых, считать, что вода состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода, тогда один объем водорода также будет отвечать весу одного атома. Берцелиус предпочитает принять второе предположение, так как оно ему кажется «более простым и более вероятным, и в этом случае корпускулярная (атомная) теория и теория объемов становятся одним и тем же».

Методологический подход Берцелиуса в этом случае можно пояснить его же собственными словами: «Многие ученые сомневаются в тождественности атомов и объемов¹², но так как обе теории, предназначенные лишь для лучшего понимания явлений, суть только способы состав-

¹² В том смысле, в котором шла речь во втором предположении Берцелиуса о составе воды.

вить себе представление об элементах, вступающих в соединение, и не имеют претензии выражать то, что имеется в природе, они хороши, если дают простейшее объяснение. Конечно, этой заслуги не будет иметь та теория, которая рассматривает атом и объем как часть друг друга»¹³ [82, стр. 176].

Но для того чтобы объяснить, почему, в соответствии с опытами Гей-Люссака, в случае той же воды из двух атомов водорода и одного атома кислорода образуется один атом воды, занимающий, однако, два объема, а не один, как можно было бы ожидать, Берцелиус (1819 г.) допускает, что и в сложных атомах расстояния между атомами сделались бóльшими, нежели в простых газах, хотя ему и не удается подобрать удовлетворительное объяснение для причины такого увеличения. Более того, он формулировал одно за другим правила относительно «сгущения», происходящего при соединении (например, как в случае аммиака: если объемы соединяющихся газов находятся в отношении 1:3, то сгущение равно двойному объему части, принятой за единицу, и т. д.), и объяснения к ним, как, например, что сгущение происходит преимущественно за счет электроположительного элемента и т. д. По этому поводу Канниццаро замечает, что «в такой ничем не ограниченной области предположений Берцелиус находит способы согласования объемов сложных тел со всеми возможными предположениями относительно объемов составных частей, для которых не было опытных данных» [82, стр. 184]. Имеются в виду предполагаемые объемы «газов» углерода, кремния, фосфора и т. п.

По аналогии с пропорциональностью атомных и удельных весов элементов, известных в газообразном состоянии, Берцелиус заключил, что такое же отношение будет и для перечисленных элементов, еще не переведенных в парообразное состояние¹⁴. Когда же Дюма (1827—1832 гг.) и Митчерлих (1834 г.) показали, что это далеко не всегда верно (плотность серы по кислороду оказалась не 1:2, как предполагал Берцелиус, а 1:6), то Берцелиус, объяснил это тем, что труднолетучие тела переходят в газообразное состояние так, что три настоящих атома образуют

¹³ Как в случае первого предположения о составе воды.

¹⁴ Фактически здесь Берцелиус только следовал примеру Авогадро, высказавшему такую идею еще в 1811 г. (см. Г. В. Бывков. Амедео Авогадро, стр. 31 и сл.).

один физический атом и т. п. И здесь он, как мы знаем, оказался очень близок к истине. Но в общем, как замечает Канницаро, данные о плотностях паров практически не имели значения для Берцелиуса в определении атомных или молекулярных весов.

Поэтому, руководствуясь лишь дуалистической теорией, Берцелиус пришел еще к одному ошибочному предположению. Поскольку на каждый атом основания при соединении с водой должно приходиться два атома водорода и поскольку, казалось, атомы водорода, хлора, азота и т. п. элементов никогда не встречаются в нечетном числе атомов (для «двойных атомов» Берцелиус в 1827 г. предложил специальные перечеркнутые знаки), соляную кислоту надо писать H_2Cl_2 , аммиак N_2H_6 — что и будет представлять истинные сложные атомы этих соединений (т. е. здесь он уже отступил от формул HCl и NH_3 , выражающих отношение между объемами при соединении).

Отсюда, если снова перейти к объемам, получается, что если сложный атом воды H_2O занимает объем, равный объему водорода и вдвое больший, чем объем находящегося в нем кислорода, то объем сложного атома хлороводорода H_2Cl_2 будет занимать в два раза больший объем по сравнению с содержащимся в нем водородом, а по отношению к эквивалентному количеству кислорода — в четыре раза¹⁵.

При выведении формул окислов металлов и некоторых металлоидов Берцелиус опирался главным образом на положение о том, что окислы и сульфиды разных металлов, имеющие близкие свойства, содержат одно и то же число атомов кислорода (или серы). Таким образом, для суждения об атомном составе соединений и атомных весах металлов можно было опираться на данные, предоставляемые всеми членами какой-либо группы сходных по свойствам окислов; «этим и характеризовался метод Берцелиуса, и этим он оказал самое благотворное влияние на развитие химии», — замечает Канницаро. Тем не менее, Берцелиус сам видел, что суждения о составе оснований и атомных весах металлов у него покоятся на менее прочном фундаменте, чем суждения о составе кислот и атомных весах металлоидов. И поэтому он охотно привлек в по-

¹⁵ Здесь исток так называемых двух- и четырехобъемных формул в химии середины прошлого века.

мощь себе новые критерии — закон Дюлонга и Пти и закон изоморфизма.

В 1819 г. Дюлонг и Пти показали, что произведение атомного веса простых тел на их теплоемкость в твердом состоянии величина почти постоянная, — закон, к которому уже близко подходил Дальтон в 1808 г. В собственной формулировке Дюлонга и Пти этот закон звучит так: «Атомы всех простых тел имеют совершенно одну и ту же теплоемкость» [82, стр. 199]. В 1821 г. Берцелиус высказался об этом законе в том смысле, что если он подтвердится, то это будет одной из прекраснейших частей химической теории [82, стр. 201]. Дюлонг и Пти принимали в своей работе атомные веса многих металлов, отличные от установленных Берцелиусом, но тот «не оказал большого сопротивления изменению этой части своей системы» [82, стр. 202].

В том же 1819 г. появилось первое сообщение Митчерлиха о соотношении между кристаллической формой и химическими пропорциями. Митчерлих, «будучи проникнут идеями Берцелиуса», занялся проверкой предположения о том, что различные вещества могут принимать одну и ту же кристаллическую форму, быть «изоморфными», если они образованы одинаковым числом атомов, сходным образом расположенных, и что в том случае они могут совместно кристаллизоваться, давать одну и ту же кристаллическую форму. Впоследствии Митчерлих обнаружил, что изоморфные соли иногда все же незначительно отличаются в кристаллографическом отношении друг от друга, и объяснил это тем, что хотя кристаллическая форма зависит главным образом от числа и расположения атомов, химическая природа последних также оказывает свое влияние. Канниццаро по этому поводу делает замечание: «Следовательно, при открытии изоморфизма случилось то же, что происходило при открытии всех больших законов: именно, сначала внимание было обращено на эффект преобладающей причины, и закон представлялся крайне простым. Затем при более подробном наблюдении стали замечаться отклонения, т. е. влияние подчиненных и второстепенных причин» [82, стр. 209].

Митчерлиху стало ясным, что его исследования в большинстве случаев подтверждают установленную Берцелиусом аналогию между различными окислами металлов, хотя он и напел необходимым внести исправления

(например, изменить берцелиусовскую формулу окисла алюминия AlO_3 на Al_2O_3 и т. д.). В то же время Митчерлих обнаружил, что два атома хлора эквивалентны одному атому кислорода, и подтвердил таким образом представление Берцелиуса о двойных атомах, но крайней мере в случае галлоидов.

К 1828 г. Берцелиус уже высоко оценивал законы удельной теплоемкости и изоморфизма и, ссылаясь на них, считал необходимым изменить ряд атомных весов, в первую очередь, металлов. Но и в этом случае, как пишет Канниццаро, «система атомных весов элементов и формул соединений, принятая Берцелиусом после 1828 г., все так же покоящаяся на считаемом им непоколебимом основании электрохимического дуализма, стремилась согласовать все химические аналогии с данными изоморфизма и теплоемкостью» [82, стр. 221]. Выводы из фактов, относившихся к двум последним явлениям, «незаметно заняли затем место тех, которые выводились из газообразной плотности элементов и которым, после результатов, полученных Дюма и Митчерлихом, даже и Берцелиус перестал так доверять, как доверял сначала». Однако в 1828 г. еще не было достаточно полной и точной таблицы атомных теплоемкостей: между атомными весами, полученными из теплоемкости и изоморфизма, имелись противоречия. Таким образом, между различными частями системы формул и атомных весов Берцелиуса существовала «некоторая непоследовательность и разъединенность». Например, вывод Берцелиуса на основе химических аналогий о том, что состав окиси серебра AgO сделан вопреки отсутствию изоморфизма солей серебра с солями кальция или цинка, а атомный вес серебра оказывался вдвое большим, чем следовало из закона удельных теплоемкостей.

Для успешного развития атомной теории необходимы были поэтому дальнейшие работы по теплоемкостям, атомным и молекулярным, и особенное значение приобрел цикл работ Реньо, начатых в 1840 г. В частности, он показал, что закон удельных теплоемкостей должен быть принят, «если не за абсолютный, то за весьма близкий к истине, и что он с пользою может быть применяем при многих научных соображениях». Реньо подтвердил выводы Дюлонга и Пти относительно атомного веса серебра, который, как показал Реньо, согласуется также с дан-

ными по изоморфизму и химическими аналогиями. Подобный же вывод, с исправлением данных Берцелиуса, Реньо сделал для натрия и калия. При этом он замечает: «Я не обманываю себя в том, что химики с трудом согласятся с этим заключением, выведенным из теплоемкостей, и прежде чем ввести столь важное изменение в формулы, выждут, чтобы оно подтвердилось другими фактами» [82, стр. 232]. Однако три элемента — углерод, бор и кремний — представляли исключение из закона. Особенно существенно это было для углерода, потому что нельзя было опереться на закон Дюлонга и Пти для определения атомного веса углерода, а следовательно, и для проверки многочисленных формул его соединений. Сам Реньо, основываясь уже на аналогии с общепринятыми формулами органических соединений, в которых число атомов углерода было всегда четным, считал, например, правильным и берцелиусовскую формулу окиси углерода CO изменить на C_2O_2 . Канниццаро рассматривает работы Реньо с исключительной подробностью и даже высказывает предположение, что аналогия недавно открытых рубидия и цезия с натрием и калием, вытекающая из кристаллографического анализа их солей, будет подтверждена изучением также их теплоемкостей с помощью нового калориметра Бунзена.

Берцелиус после некоторого сопротивления первому предложению Реньо об изменении атомных весов серебра и щелочных металлов принял точку зрения французского физика, но по причинам, о которых мы говорили выше, в формулах соединений этих металлов стал писать удвоенные атомы (Na_2Cl_2 , Ag_2Cl_2 и т. п.)¹⁶.

Система атомных весов (эквивалентов) Гмелина

Исходя из определения химического атома как количества элемента, входящего постоянно нераздельным в «атомы» соединений, Гмелин предложил рассматривать «двойные атомы» Берцелиуса за один химический атом. «Столь простым рассуждением Гмелину удалось после

¹⁶ Канниццаро не раз отмечает, что уже после того, как Берцелиус менял основы для установления атомных весов, «старые взгляды оставались в его уме по инерции, не будучи более связанными с его научным убеждением» [82, стр. 217].

1840 г. убедить бóльшую часть молодых химиков оставить систему атомных весов шведского химика, и именно в тот момент, когда она усовершенствовалась и завершилась согласованием заключений, выводимых из теплоемкостей и из изоморфизма, и когда эти два новых критерия заступили место относительных газообразных объемов элементов, к которым доверие было подорвано исследованиями Дюма и Митчерлиха над плотностью некоторых паров» [82, стр. 253].

Характеристика системы Гмелина и ее отношения к системе атомных весов Берцелиуса (с учетом поправок Реньо) настолько удачна и лаконична у Канниццаро, что мы приведем его собственные слова: «Система атомных весов, принятая благодаря Гмелину и называемая другими системою эквивалентов, в главных чертах своих была не что иное, как система Дальтона, Томсона, Уолластона, Праута, т. е. от системы Берцелиуса и Реньо она отличалась только тем, что рассматривала в качестве атомных единиц количества водорода, хлора, брома, иода, фтора, азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, калия, натрия, лития, серебра, которые в системе Берцелиуса принимались за 2 атома. Если принимать атом кислорода за единицу атомных весов, то в системе Гмелина атомные веса перечисленных элементов вдвое больше тех, которые приведены в таблице Берцелиуса и Реньо; атомные же веса (называемые также молекулярными) соединений одинаковы в обеих системах... Если же за единицу атомных весов принимать атом водорода, то, так как в системе Гмелина атомный вес водорода вдвое более принятого Берцелиусом, атомные веса всех элементов, как отнесенные к вдвое большей единице, выразятся числами наполовину меньшими, чем у Берцелиуса, за исключением атомных весов хлора, брома, иода, фтора, азота, фосфора, мышьяка, серебра, калия, натрия и лития, которые выразятся теми же числами, как у Берцелиуса, но, однако, будут иметь вдвое большее значение, так как единица, к которой они отнесены, вдвое больше» [82, стр. 253—254].

Преимущества системы атомных весов Гмелина, представлявших возврат к тем, которые были приняты Уолластоном и Праутом, были в том, что атомные веса галогидов стали эквивалентны атомным весам кислорода и серы, и поэтому многие реакции взаимного превращения соединений этих элементов стали выражаться проще. Снова

был введен в употребление термин Уолластона «эквивалент» с целью подчеркнуть независимость этой системы от какой-либо гипотезы.

Правда, атомные веса Гмелина не согласовывались с законом удельных теплоемкостей, а формулы соединений — с данными по их изоморфизму. Однако последователи Гмелина постоянно указывали, по Канниццаро, на то, что надо сначала подтвердить эти законы, исходя из «атомов, доказанных химически», т. е. из тех количеств элементов, которые входят постоянно неразделенными в сложные атомы (молекулы); ссылка же на определение плотности пара отводилась тем, что состоятельность гипотезы одинакового числа элементарных атомов в одинаковых объемах газов опровергается плотностью паров серы, мышьяка и фосфора.

Те же законы можно было трактовать также как эмпирический факт, говорящий, например, о том, что эквиваленты простых тел, умноженные на соответствующие теплоемкости, дают произведения, равные или простые кратные между собой, также и объемы простых и сложных тел в газообразном состоянии, соответствующие их эквивалентам, равны или представляют простое кратное (2, 3, 4) объема, занимаемого эквивалентом кислорода. Однако объемы и веса сложных атомов в системах Берцелиуса и Гмелина одинаковы, отличаются они только весами элементарных атомов.

Но сторонники Гмелина приписывали Берцелиусу больше того, на что он мог бы сам претендовать. «Сам Берцелиус не принимал этого вывода за настоящий закон; то, что в формулах соединений постоянно было четное число атомов водорода, галоидов, азота и т. д., было скорее привычкой, мало-помалу принятой им, потому что он не придавал никакого значения относительным объемам газообразных соединений,... потому что никогда не искал никакого критерия для проверки весов сложных атомов и прежде всего под непосредственным и косвенным влиянием электрохимического дуалистического предубеждения¹⁷. Для водородных кислот он предпочел формулы

¹⁷ Несколько ниже Канниццаро пишет: «...предубеждение, столь внедрившееся в уме Берцелиуса, что его глубоко оскорбляло и ужасало сомнение в его основательности. Ни он, ни его последователи никогда не пытались искать доказательства для этой догмы, потому что, наблюдая химические факты постоянно через призму этого предубеждения, описывая и обозначая их с

H_2Cl_2 , H_2Br_2 , H_2J_2 только лишь для того, чтобы указывать количества, реагирующие с одним атомом окисла MO , M_2O » [82, стр. 206—207]. Канниццаро отмечает, что законы теплоемкостей простых и сложных тел и закон изоморфизма не могли быть здесь критериями, потому что они указывают лишь на относительные атомные веса и на отношение между числом элементарных атомов в соединении, но не на молекулярный вес. И вообще «в опытах Берцелиуса не было никакого критерия для прямого определения или для проверки весов сложных атомов (молекул)» [82, стр. 270].

Реформа Жерара

«В последовательном отыскании и применении таких критериев и состоит новое направление, принятое химией после Жерара и Лорана» [82, стр. 270—271]. Было показано, что безводные кислоты, соединяясь с водой, т. е. образуя, по Берцелиусу, водородную соль, не остаются в виде единой частицы, а разделяются на две. Этим самым было подорвано фактическое основание берцелиусовского дуализма, и новая система получила поэтому название унитарной, определение отрицательное по своей сути, так как по смыслу, в него вкладываемому, означает: анти-, или недуалистическая система. Оказалось, что с этой системой прекрасно гармонируют атомные веса Берцелиуса — Реньо, но что законы теплоемкостей и изоморфизма лучше всего подходят к весам сложных атомов в унитарной системе, а не в дуалистической, берцелиусовской. «Но химики заметили это после длинного и извилистого пути» [82, стр. 272].

Здесь снова всплыл метод определения веса молекул с помощью сравнения объемов паров соответствующих соединений. Хотя Дюма, исследовавший этот метод, и пришел к отрицательному выводу о его универсальной применимости, тем не менее именно Дюма наука обязана разъяснением возможности деления частиц простых тел на атомы, введением понятий физического (молекула) и химического (собственно атом) атомов элементарных тел, и он же положил начало экспериментальному

твердой в него верой, им казалось, что это примитивный факт, столь же непосредственно и очевидно проявляющийся, как и сами химические реакции» [82, стр. 269].



Шарль Жерар

определению плотностей и объемов веществ в газообразном состоянии для проверки их молекулярного веса, когда химические соображения приводили к разноречивым показателям. Дюма обратил также внимание на то, что объемы сложных атомов в газообразном состоянии соответствуют обычно двум или четырем объемам, занимаемым одним атомом кислорода, и что когда, оказывается, они отвечают другой пропорции (1:1, 3:1, 5:1 и т. п.), то при сведении их к отношению 2:1 или 4:1 соответствующие формулы становятся проще и лучше выражают свойства соединений. Прием этот применялся главным образом в органической химии.

С появлением понятия многоосновных кислот (Грэхем в 1838 г. и вслед за ним Либих) измерение плотности паров их сложных эфиров позволило определять степень их основности. «Тогда сама собой явилась мысль изменить веса молекул (сложных атомов) так, чтобы все они соответствовали бы равным объемам, т. е. четырем, считая за единицу объем принятого тогда атома кислорода» [82, стр. 277]. При этом оказалось, что в системе

Гмелина остались без изменения формулы HCl , NH_3 и т. п. соединений и пришлось удвоить формулы воды, «безводной серной кислоты», углекислоты: H_2O_2 , S_2O_6 , C_2O_4 и т. п.

Аргументация Жерара в пользу такого изменения заключалась в том, что таким образом полученные формулы отвечают количествам веществ, появляющимся в химических превращениях, точнее — в уравнениях, выражающих эти превращения. Однако тот факт, что в полученные таким образом формулы входит всегда четное число атомов кислорода, серы, углерода, навел Жерара на мысль, что атомные веса этих элементов необходимо удвоить, а это автоматически привело к возвращению к системе атомных весов Берцелиуса (Гмелин сначала удвоил берцелиусовские атомные веса водорода, галоидов, азота и т. д., кроме кислорода, серы, углерода и некоторых других, а Жерар теперь удвоил атомные веса последних элементов, при этом отношение атомных весов стало прежним, как у Берцелиуса).

Но так как теперь атом кислорода стал весить вдвое больше, то и объем, занимаемый им, увеличивался вдвое, поэтому объемы сложных атомов должны сопоставляться теперь не с четырьмя, а с двумя объемами, принимая за единицу объем, занимаемый атомом кислорода. Но тогда часть берцелиусовских формул (для воды, углекислоты и т. п. соединений) остается без изменения, а другие надо будет разделить на 2 (формулы галоидных кислот, аммиака и т. п.). Отсюда вытекало, что, например, в одноосновных кислотах целые частицы «безводной кислоты» или воды уже не существуют, а сумма содержащихся в них обоих атомов кислорода, водорода и других элементов разделилась при образовании водной кислоты. Такими выводами, подтвержденными экспериментально в работах Уильямсона над эфирами, Жерара над ангидридами кислот и т. д., лишалась основания вся система берцелиусовского дуализма. «Как следствие, увеличилось доверие к тому правилу, что молекулярные веса соединений пропорциональны плотностям в газообразном состоянии, то есть что равные объемы газов при одинаковых условиях содержат одинаковое число молекул, или же, что различные молекулы, или равное число их, занимают одинаковые объемы 2 или 4, смотря по тому, какова избранная единица» [82, стр. 280]. Отсюда вполне естест-

венно получался вывод о том, что частицы простых тел выражаются формулами H_2 , Cl_2 , J_2 , O_2 и т. д.

И в то же время Жерар был непоследователен, утверждая, что не всем молекулам соответствуют равные объемы. К таким отступлениям, доказанным экспериментально, относилась серная кислота, пятихлористый фосфор, соли аммония. С другой стороны, подобно тому, как по аналогии химических свойств Берцелиус всем окислам металлов придавал формулу MO , так Жерар стал им придавать формулу M_2O , и, таким образом, многие металлы, имевшие правильный атомный вес в системе Берцелиуса, у Жерара получили вдвое меньшие веса, что не согласовывалось не только с законом Дюлонга и Пти, но и приводило к неправильным формулам соединений, а следовательно, к нарушениям и закона изоморфизма¹⁸.

«Непоследовательность Жерара, выразившаяся в том, что он в химии металлов не применял правила равенства объема молекул, приведшее его к столь плодотворным результатам в химии углерода и других металлоидов; разногласие (как кажется, им самим даже не замеченное) принятых им для металлов атомных весов, и веса и числа элементарных атомов, принимаемых в соединениях, с совокупностью фактов изоморфизма и теплоемкостей, столь согласных между собою, сильно поражало меня и принуждало довольно долгое время удерживаться от принятия унитарной системы при преподавании неорганической химии, пока мне не удалось найти конец этого клубка (*di bandolo di tale matassa*)¹⁹.

Начав рассматривать происхождение и развитие достойной удивления и плодотворной реформы Жерара, я заметил, что принятые им формулы металлических соединений... основаны единственно на столь же произвольной гипотезе, какой была старая гипотеза Берцелиуса относительно сходного атомного строения всех сильных

¹⁸ Ранее в связи с отрицанием Жераром общности метода Авогадро Канниццаро замечает: «Этого достаточно для показания справедливости того, что сказано было мною в письме к де Лука 12 марта 1858 г. и более подробно изложено на Химическом конгрессе 1860 г. в Карлсруэ, а именно, что столь же ошибочно рассматривать Жерара восстановителем (*ristoratore*) теории Авогадро, как и полагать, что он вернулся к атомистической системе Берцелиуса» [82, стр. 164].

¹⁹ У Алексева переведено слишком бесцветно: «не удалось найти объяснения».

оснований, и, кроме того, она не имеет никакой связи с совокупностью его идей, приведших к исправлению формул соединений металлоидов и в особенности соединений углерода, водорода и кислорода» [82, стр. 283—284].

И далее Канниццаро переходит уже к той реформе унитарной системы Жерара, которую он сам предложил в 1858 г. и отстаивал на Конгрессе в Карлсруэ в 1860 г. К этому вопросу мы вернемся в следующей главе.

Канниццаро как историк химии

Канниццаро не был историком химии профессионалом, его историко-химические исследования носили, грубо говоря, утилитарный характер и должны были служить для того, чтобы сделать более очевидными доказательства в пользу основных идей атомно-молекулярной теории и ее последовательного проведения. Он сам предупреждает, что его работа отличается от собственного исторического исследования, автор которого обязан в правильном соотношении и «в строгом хронологическом порядке излагать развитие отдельных направлений в науке» [82, стр. 107]. «Поэтому,— пишет Канниццаро,— я выберу из наиболее выдающихся фактов те, которые прямее всего помогут осуществлению намеченной мною цели, и я изложу их с такой подробностью и в порядке, которые сочту наиболее отвечающими той же цели» [82, стр. 107].

Поэтому мы не можем предъявлять к «Историческим заметкам» Канниццаро требований, выходящих за рамки поставленной им задачи. К тому же и задача эта была выполнена не полностью, так как автором была опубликована только первая часть его исследования. Эта часть у самого Канниццаро названа: «Берцелиус, первые его работы над химическими пропорциями, происхождение и фазы двух систем применения атомной теории к неорганической химии, предшествовавших системе Жерара» [82, стр. 108], Канниццаро намеревался²⁰ дать продолжение, необходимое для того, чтобы убедить читателя в надежности (*solidità*) унитарной системы (понимаемой в широком смысле слова как антитеза дуалистической системы)

²⁰ Как об этом он говорит в последних абзацах своей статьи, не переведенных на русский язык Алексеевым.

и ее соответствии (*convenienza*) состоянию науки того времени.

Для этого Канниццаро предполагал в следующих главах обратиться к применению атомной теории к органическим соединениям в работах Берцелиуса, а затем Жерара, особенно к идеям, высказанным ими при установлении формул в органической химии. «Я покажу,— формулирует свою дальнейшую программу Канниццаро,— как теория Авогадро и Ампера стала невидимой руководящей нитью, направляющей тех, кто занимался препаративной работой; я исследую затем развитие, остановки, отклонения и возрождение этой теории самой по себе и подвергну обсуждению применение ее к неорганической и органической химии, насколько это позволяют сделать имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные. После будет нетрудно исследовать и установить логическое и историческое значение теории типов, как очевидно, пришедшей к своему закату, и теории валентности и сцепления атомов, в которую первая трансформировалась, а также обсудить те изменения в формулах соединений, которые химики вводят, желая приспособить их к некоторым частям или некоторым преувеличениям последней теории или, если хотите, гипотезы» [82, стр. 292].

Ограничимся тем, что есть у Канниццаро, и сравним это, например, с наиболее обстоятельной работой в этой области — монографией Фаерштейна²¹. Мы увидим, что историческая канва та же, но благодаря особенности подхода Канниццаро, его цели — найдя «конец клубка», размотать его, внутренняя логика и методологическая обусловленность извилистого пути, который прошла атомно-молекулярная теория от Дальтона до Жерара, становится необыкновенно наглядной и убедительной. Трудно указать на что-либо существенное в выводах Канниццаро, во что позднейшие историки внесли бы исправления. Наоборот, наверное, для многих из них работы Канниццаро и, в первую очередь, его «Исторические заметки» послужили первоначальной схемой, а может быть, и образцом для их собственных исследований.

²¹ М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М., Изд-во АН СССР, 1961.

Мы можем, например, указать на большое сходство по цели, замыслу, обработке материала «Исторических заметок» Канниццаро и «Исторического очерка развития химии в последние 40 лет» Бутлерова²² — курса лекций, прочитанного в Петербургском университете в 1879—1880 гг. Так же как «Исторические заметки» Канниццаро и его Фарадеевская речь, курс этот имел целью внести ясность в полемику вокруг одной из важнейших проблем того времени, а именно, теории химического строения. Если противники ее пытались доказать, что она была как бы исторической случайностью, то, наоборот, Бутлеров как в своих полемических выступлениях, так и в этом курсе, стремился показать, что «к понятию о химическом строении привела историческая необходимость»²³. Так же как и Канниццаро, Бутлеров начинает с атомной теории Дальтона и закона кратных отношений, но дальше основной акцент делает на развитие теоретической стороны органической химии, на развитие атомно-молекулярной теории в приложении к материалу органической химии, то есть Бутлеров как бы воплотил несуществующий замысел Канниццаро.

У обоих авторов тщательное изучение первоисточников, многочисленные цитаты и библиографические ссылки (а ведь «Исторический очерк» Бутлерова — это все же курс лекций, а не книга или пространная статья, как у Канниццаро). Поскольку «Исторический очерк» Бутлерова был издан по стенограмме литографическим способом, в нем чувствуется еще некоторая недоработанность, этого отнюдь нельзя сказать об «Исторических заметках» Канниццаро²⁴ — тщательности обработки и изложения материала может позавидовать любой историк химии профессионал.

Канниццаро является, конечно, первым исследователем всего самого сложного периода в истории атомно-

²² А. М. Бутлеров. Сочинения, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 167—280.

²³ А. М. Бутлеров. Сочинения, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 432.

²⁴ Чтобы закончить параллель между этими двумя работами, заметим, что «Исторический очерк» Бутлерова также не закончен, изложение в нем доведено до возникновения теории химического строения, но не продолжено дальше, на следующее двадцатилетие.

молекулярной теории, охватывающего первую половину XIX в., и он, естественно, первым поставил, исследовал и решил, пусть, так сказать, в первом приближении, некоторые важные проблемы этой части истории науки. Так, согласно Кедрову, Канниццаро исследовал с естественно-научной стороны противоречие между двумя формами закона кратных отношений: одной, относящейся к весовым пропорциям (Дальтон), другой, относящейся к объемным отношениям газов²⁵.

Ссылаясь на Роско и Гардена (1896 г.), Кедров утверждает, что спорный вопрос о том, сначала ли Дальтон открыл закон кратных отношений, а затем объяснил его теоретически, или же сначала пришел к атомной теории, а затем из нее вывел этот закон, должен быть решен в пользу второго пути. Но из того, что сказано у Канниццаро (стр. 47), следует, что он также придерживался такой точки зрения. И вместе с тем она у него охватывает гораздо более широкий исторический фон. Канниццаро отмечает, что теория Дальтона появилась, когда уже многие химики занимались изучением химических пропорций и, следовательно, попала на благодатную почву. Правда, Канниццаро делает оговорку: «Я не желаю принимать участия в весьма оживленном споре между биографами Дальтона о том, знал ли он или нет о законах Венцеля и Рихтера и пользовался ли он анализами Пруста тогда, когда зародилась его теория, или же, напротив того, он дошел до своей теории одним из тех особенных путей, которыми многие избранные таланты от немногих и несовершенных данных приходят к истине» [82, стр. 118].

Но Канниццаро упоминает о работах в этом направлении других современников Дальтона — Томсона, Уолластона, Берцелиуса. Особенно большую роль в публикации, интерпретации и развитии атомной теории Дальтона Канниццаро отводит Томсону. Можно полагать даже что вывод закона кратных отношений как следствия атомной теории принадлежит не самому Дальтону, а Томсону. Поэтому по меньшей мере необходимо провести дополнительное исследование, прежде чем согласиться с

²⁵ Б. М. Кедров. Три аспекта атомистики, кн. II. Учение Дальтона. Исторический аспект. М., «Наука», 1969, стр. 166.

утверждением, что «версия», согласно которой Дальтон пришел к атомной теории, открыв сначала эмпирически закон кратных отношений, берет начало у Томсона²⁶.

Если Канниццаро и заслуживает в чем-либо упрека в изложении истории первоначального этапа атомно-молекулярной теории, так это в слишком «выпрямленном» описании позиции Уолластона. Последний, как правильно отмечает Канниццаро и в «Исторических заметках», и в Фарадеевской речи, действительно был горячим сторонником системы Дальтона, но только вначале, а уже в 1814 г. он отошел от нее, в частности, по причине невозможности определения с достаточной долей уверенности атомных весов, поскольку тогда не было никаких оснований для суждения о составе молекул. Вот почему Уолластон и предложил свою «синоптическую шкалу химических эквивалентов». Правда, после своих опытов по изучению земной атмосферы Уолластон (1822 г.) вернулся к защите атомистического направления и в химии.

И еще одно замечание. Канниццаро как историка науки принадлежит огромная заслуга в установлении правильного взгляда на роль в ней Авогадро, но, как это ни парадоксально звучит, работ самого Авогадро Канниццаро должным образом не знал. К этому вопросу мы вернемся позднее (стр. 112).

«Исторические заметки» Канниццаро представляют образец историко-химического исследования еще и потому, что автор никогда не ограничивается описанием перипетий в развитии атомно-молекулярной теории, а стремится дать объяснение всем поворотным пунктам или «развилкам» в ее истории. Здесь не только ссылки на экспериментальные исследования, их обобщения и их интерпретацию с различных точек зрения, — здесь и анализ той сложившейся концептуальной системы, которая создает инерцию в мышлении ученых и приводит к причудливому сочетанию в теоретических схемах одного и того же лица, казалось бы, несовместимых, новых и устаревших, представлений.

²⁶ Там же, стр. 173.

Значение исторического метода для теоретической химии

Что, собственно, представляет собою исторический метод не в ограниченных рамках самой истории науки, а как рабочий инструмент естественных наук? Это есть не что иное, как апелляция к практике, обращение к ней как к критерию правильности тех или иных положений. Особенно часто этот метод применяется, хотя не в такой явной форме, как у Канниццаро, во время дискуссий по кардинальным вопросам науки. Мы уже упоминали об «Историческом очерке развития химии» Бутлерова, имеющем большую аналогию с «Историческими заметками» Канниццаро, направленным на доказательство того, что теория химического строения закономерно появилась в результате развития предшествующих теоретических воззрений²⁷. Позднее, в 1885 г., Бутлеров в полемике с Меншуткиным писал: «К понятию о химическом строении привела историческая необходимость; а потом вызванное этим понятием развитие фактических знаний в органической химии достаточно показало правильность этого понятия. Отвергать необходимость гипотезы химического строения значит игнорировать свидетельство истории»²⁸.

Рассмотрев в историческом аспекте развитие также и теории замещения, противопоставлявшейся Меншуткиным теории строения, Бутлеров резюмирует: «...история науки свидетельствует, что множество фактов, неясных с точки зрения замещения, были разъяснены при помощи понятия о строении; некоторые неверные предсказания, опиравшиеся на замещение, оценены строением по достоинству, наконец, тысячи предвидений, основанных на понятии о строении и недоступных понятию замещения, оправдались на деле»²⁹. Мы знаем теперь, что Бутлеров был прав, и сам Меншуткин лет через 10 стал приверженцем теории химического строения. Но при жизни Бутлерова (т. е. до 1886 г.) и еще некоторое время Меншуткин упорно отстаивал свою точку зрения. И сле-

²⁷ См. Г. В. Бьков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 242 и сл.

²⁸ А. М. Бутлеров. Сочинения, т. 1, стр. 432.

²⁹ Там же, стр. 435.

дует обратить внимание, что он также, казалось бы, прибегнул к историческому методу для подкрепления своей позиции. В 1888 г. он выпустил монографию по истории химии³⁰, где, однако, собственно исторический анализ подменяет схемой, которая, как легко показать, отнюдь не покоится на фактах.

Суть этой схемы вкратце такова. Теория замещения есть непосредственное продолжение теории типов Жерара. Теория химического строения есть развитие и продолжение теории типов Дюма, точнее его учения о механическом типе. Между обоими теориями типов важно различие методологического плана: «Исходная точка теории типов Дюма есть число атомов и их расположение. Это основное положение непосредственно вводит нас в круг воззрений, имеющих целью познание внутреннего строения частиц. Жерар, считая невозможным опытно изучить эти вопросы³¹, исходной точкой своей теории делает изучение химических превращений. Между этими исходными точками нет ничего общего и не может быть соглашения, так как в приложении к частным случаям, как на это будем указывать далее, обе теории дают совершенно противоречивые ответы по всем вопросам»³². По мнению Меншуткина, Уильямсон, Вюрц, Кекуле, не говоря уже о Бутлерове — все это последователи теории типов Дюма. «И только в русской литературе мы встречаем точные изложения типической теории Жерара»³³. И здесь Меншуткин ссылается на статью своего учителя Соколова «О современном направлении химии» (1859 г.), и на два издания «Органической химии» Менделеева (1861 и 1863 гг.), — также противников теории химического строения.

Свою же теорию замещения Меншуткин считает «приспособлением теории химических типов Жерара к современному состоянию химии органических соединений»³⁴

³⁰ Н. Меншуткин. Очерк развития химических воззрений. СПб., 1888.

³¹ Меншуткин цитирует на той же странице слова Жерара: «Мои типы выражают нечто иное, чем типы Дюма, так как последние имеют дело с предполагаемым расположением атомов в телах, с вопросом, который, по моему мнению, недоступен решению опытом» (1856 г.).

³² Н. Меншуткин. Там же, стр. 241.

³³ Там же, стр. 251.

³⁴ Там же, стр. 291.

с сохранением ее положения о «невозможности знать внутренний состав (точнее, конституцию, или строение.— *Авт.*) веществ». Меншуткин, конечно, признает, что теория строения покоится на простых исходных положениях, а «блистательные, по общему приговору, открытия очень скоро подтвердили эти положения и создали ей популярность среди химиков».

Он замечает также, что «время для обсуждения этой общераспространенной теории еще не наступило, и замечания, которые ныне можно сделать, будут иметь смысл обсуждения и выяснения отправных положений теории строения»³⁵.

Меншуткин упрекает теорию строения, как бы мы сказали теперь, в том, что она не раскрывает физического смысла введенных с нею понятий, например, таких фундаментальных, как валентность или химическая связь. «Первая невыгода отсутствия точного определения, что такое химическая связь, будет состоять в неизвестности того, что выражают структурные формулы»³⁶. Совершенно очевидно, что предъявлять подобные требования было преждевременно (и Бутлеров именно в этом смысле отвечал Меншуткину) — это дело дальнейшего развития науки, и подобного рода замечания Меншуткина уже не имеют отношения к истории науки, а если и имеют, то только как отстаивание тезиса Жерара о невозможности познать внутреннюю «конституцию» химических соединений.

Мы не будем вдаваться в эту, методологическую, сторону полемики Меншуткина с Бутлеровым и его сторонниками³⁷. Укажем на прямые промахи Меншуткина в области историко-химического анализа. Именно теория Жерара, породившая учение о валентности, послужившее в свою очередь одной из основных предпосылок для возникновения теории строения, находится, так сказать, в генетическом родстве с классической теорией химического строения. Уже в докладе «О химическом строении веществ» Бутлеров оставил (правда, «покамест») всякие

³⁵ Там же, стр. 281.

³⁶ Там же, стр. 283.

³⁷ Ссылка на «противоречивость» обеих теорий в частных случаях относится главным образом к их истолкованиям или, как указывал Бутлеров, основана на недоразумении.

попытки связать химические свойства соединений с представлением о расположении в них атомов, а также отбросил все типические понятия, в том числе и понятие о механическом типе (этот доклад Бутлерова Меншуткин не анализировал вовсе); наконец, как можно противопоставлять Жерару, автору теории химических типов, Уильямсона (у которого Жерар заимствовал тип воды) или Юрда и Кекуле — прямых наследников Жерара, особенно Кекуле, широко применившего и развившего введенные Жераром краткие и смешанные типы. Иными словами, историко-химический подход Меншуткина уязвим именно в его исторической части, поскольку конкретный исторический анализ был подменен готовой схемой, в которую и укладывались лишь отсеянные и зачастую деформированные факты из истории химии.

Канниццаро в одном из своих полемических выступлений [38] также касается истории типических теорий. Канниццаро пишет, что он не может обойти молчанием утверждение Кольбе, что теория типов исчезла из науки как ошибка, которую следовало исправить. Но, рассматривая теоретическую схему Кольбе того времени (1871 г.), Канниццаро приходит к выводу, что «сам Кольбе — самый большой пуританин и ортодокс из живущих типистов» [38, стр. 415]. Казалось бы, существует яркое противоречие между этим утверждением и высказываниями самого Кольбе. «Кто хотел бы найти объяснение этому, должен был бы искать его в строгом психологическом анализе происхождения взглядов Кольбе», — писал Канниццаро страницей ниже, и он применяет и здесь метод исторического анализа для того, чтобы не только проследить за развитием взглядов Кольбе, но и экстраполировать это развитие на будущее.

«Теория типов, — писал Канниццаро, — подготовила ныне существующую более общую и широкую теорию *связи* (*collegamento*) атомов, в которую она оказалась включена и поглощена, в которую, лучше сказать, она трансформировалась путем постепенных естественных видоизменений, то есть согласно тому же самому закону, в силу которого последняя (теория связи атомов, или, что то же, теория химического строения. — *Авт.*), распространившись на новые, пока еще не открытые закономерности и, применяясь к ним, превратится, может быть, незаметно в еще более общую и высокую (*elevato*) хи-

мическую теорию» [38, стр. 411]³⁸. Канницаро полагает, что, так же как Кольбе принял новую систему атомных весов, он «выйдет на то же самое поле, на котором мы находимся, потому что мы прошли той же самой дорогой, на которой Кольбе остановился» [38, стр. 415]. Прогноз Канницаро оправдался, но не относительно Кольбе, который умер в 1884 г., а относительно других энергичных и, казалось, непримиримых противников теории строения — Бертло и Меншуткина, перешедших более или менее откровенно на ее позиции уже в 90-х годах.

В начале 1950-х годов в Советском Союзе прошла горячая дискуссия вокруг теории электронного резонанса³⁹, получившая международный отзыв. Проведенное исследование истории возникновения и развития этой теории⁴⁰, наверное, могло бы принести пользу, если бы оно было выполнено своевременно (а не тогда, когда теория резонанса потеряла свое былое значение и дискуссия сошла на нет), потому что участники дискуссии имели, как теперь ясно, довольно смутное представление о возникновении теории резонанса, о ее многоликости, о ее сложных и многосторонних отношениях с другими электронными теориями, о ее критике на Западе и т. д. И как всегда в таких случаях, происходила подмена конкретного исторического анализа и анализа по существу, связанных между собою, произвольными схемами.

Так как в теоретической химии повторение подобного рода ситуаций представляется вполне естественным, то значение исторического метода как средства преодоления кризисных явлений не может быть преуменьшено. Указание Ленина на то, чтобы «смотреть на каждый вопрос с точки зрения того, как известное явление в истории возникло, какие главные этапы в своем развитии это явление проходило, и с точки зрения этого его развития

³⁸ Ср. у Бутлерова (Сочинения, т. 1, стр. 383): «...учение о химическом строении падет, как падали прежние химические теории, но, подобно большинству этих теорий, она падет не для того, чтобы исчезнуть, а для того, чтобы войти в измененном виде в круговых и более широких воззрений».

³⁹ См. «Современное состояние теории химического строения в органической химии». Всесоюзное совещание, 11—14 июня 1951 г. Стенографический отчет. М., Изд-во АН СССР, 1952.

⁴⁰ Г. В. Быков. История электронных теорий органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1963, гл. VI.

смотреть, чем данная вещь стала теперь»⁴¹, может служить методологической основой подобного рода исторических исследований в настоящем и будущем. И в выполнении этой миссии можно видеть одну из главных задач историков химии, профессионально владеющих методами исследования в своей области.

Однако недаром говорят, что каждое поколение должно писать историю науки заново. И дело здесь не только в том, что привлекаются новые источники, по-новому — с точки зрения последних достижений науки — оцениваются факты из ее прошлого или иначе расставляются акценты, но может измениться и методологический подход к анализу исторического материала. По-видимому, такое изменение и должно наступить в истории химии, и связано оно с современным учением о моделировании. Вкратце, не входя в детали, основные его положения, нас интересующие, таковы. Моделирование явлений природы в естествознании заключается в том, что изучается не сам объект, а некоторая вспомогательная система — модель, которая имеет с прототипом, т. е. с изучаемым объектом, нечто общее и в силу этого может дать информацию и о самом моделируемом объекте. Модели по тому, что общего они имеют с объектом, разделяются на два класса: на модели, которые сходны с прототипом как по свойствам, так и по внутренней структуре, и на модели, сходные с прототипом только по свойствам. Первые можно назвать структурно-функциональными, а короче просто структурными; вторые — функциональными. Разумеется, могут быть переходные случаи, когда возникает сомнение, к какому классу следует отнести данную модель.

Структурные модели, или иначе модели, изоморфные прототипу, в истории науки возникали чаще всего как способ приближения к действительности, путем упрощения сложных систем (такова, например, модель идеальных газов в физике, идеальных растворов — в физической химии, такова, например, модель химического строения в химии, когда сознательно игнорируется распределение связей в пространстве). Функциональные модели, как правило, создаются методом аналогий (такова, например, модель теплорода в физике и химии). Химические формулы, в том числе и эмпирические, есть не что

⁴¹ В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 39, стр. 67.

иное, как модели соответствующих химических соединений. Структурные формулы по идее изоморфны прототипу, формулы Берцелиуса с двойными атомами могут служить примером функциональных формул.

Основное различие между прежним и современным подходом к теории заключается в следующем. И раньше, и теперь теории в химии предшествовала какая-то гипотеза. Как правило, эта гипотеза представляла собою фактически описание некоторой модели: ее структуры, функций и зависимостей функций от структуры. В своей совокупности эта гипотеза вместе с другими, уже существовавшими в науке гипотетическими положениями или феноменологическими обобщениями, составляет систему, которая и именуется теорией. Расхождение между наукой XIX и начала XX вв. и наукой современной начинает проявляться (если не считать значительно более редкого применения в прошлом самого термина «модель») с того момента, когда поставлен вопрос о доказательстве, точнее — о том, что можно доказать и опровергнуть экспериментально. Допустим, данная теория предсказала некоторые факты, что и подтвердилось экспериментально. Раньше полагали, что получено доказательство изоморфности основной модели теории прототипу. Ныне такое заключение можно сделать в лучшем случае гипотетично, а основной вывод состоит в том, что теория, а следовательно, и ее модель, хорошо работают, во всяком случае лучше, чем модель и теория, которые эти факты предсказать не могли или которыми они даже противоречат.

Капитальная ошибка Берцелиуса и заключалась в том, что он дуалистическую функциональную модель неорганических соединений на основе того, что она хорошо работала какое-то время, посчитал структурной и дальше уже не мог отказаться от своей точки зрения. Но что доказывают факты, противоречащие теории? Только то, что она и положенная в ее основу модель ограничены и это должно казаться вполне естественным, потому что всякая модель есть огрубление действительной, и обязательно должны найтись факты, которые укажут на ее недостаточность. В этом случае модель может быть вообще отброшена, либо она может быть усовершенствована, либо же противоречащие ей факты получают новую интерпретацию.

Что, например, произошло с теорией Авогадро (в основе ее лежала модель, согласно которой в равных объемах газов или паров находится одинаковое число частиц) после опытов Дюма? По аналогии с частицами кислорода, водорода и других изученных тогда простых газов Авогадро сначала заключил, что все молекулы газов состоят из двух атомов. Иными словами, он предложил модель конституции простых газов, которую Дюма на примере фосфора, серы и ртути ошверг. На этом основании Берцелиус и его последователи отвергли как вспомогательную модель Авогадро, которая прекрасно и плодотворно работала в своей узкой области, так и основную, служившую опорой при определении молекулярных весов. Затем аномалию для теории представили плотности паров таких соединений, как серная кислота, хлористый аммоний, пятихлористый фосфор. Эти факты, однако, перестали выпадать из теории, когда им была придана правильная интерпретация сначала Бино, а затем Менделеевым, Канниццаро и Коппом.

В прошлом можно было часто встретиться с ожесточенной борьбой защитников различных теорий, доказывавших, что именно их теория правильна в том смысле, что она-то и отвечает действительности, тогда как речь могла идти о двух функциональных теориях, о которых нельзя сказать, что одна правильнее другой, а только что одна «работает» лучше другой, распространяется на более широкий круг фактов, хотя может оказаться, что «ареалы» этих теорий только частично перекрываются друг другом.

Таково, например, было отношение между теориями типов Жерара и Кольбе.

Как же доказывается правильность структурных моделей и построенных на них теорий? Из истории химии мы знаем, что огромные успехи науки, достигнутые на основе атомистической или структурной теории, не спасали их от позитивистской критики и от попыток противопоставить им альтернативные модели. Такая теория по мере своих успехов может становиться все более вероятной, но доказанной только тогда, когда получит прямое экспериментальное подтверждение изоморфности ее модели прототипу. С атомистической теорией это произошло только в начале XX в., а со структурной — только после того, как рентгеноструктурным методом было дока-

зано, что молекулы имеют то расположение атомов, которое было принято по этой теории.

Подход к оценке гипотез, теорий и дискуссий вокруг них в истории науки с точки зрения учения о моделировании предупредил бы от неправильных выводов и наклеивания различного рода ярлычков. Далее мы будем цитировать статью Брока и Найта, которые, описывая дискуссию вокруг атомной теории в конце 60-х годов XIX в., относят к «прагматистам» и тех химиков, кто пользуется атомной теорией, не веря, что она отвечает действительности. Фактически же они применяли атомистическую модель, как применяют функциональные модели, разработка и осмысливание которых начались с возникновением кибернетики, т. е. уже в 40-х годах XX в.

То, что даже прекрасно зарекомендовавшие себя модели и основанные на них теории не следует превращать в символ веры, хорошо видно и из истории науки: оказались не структурными, а функциональными уже упомянутая модель теплорода (хотя она не только применима в калориметрических исследованиях, но и позволила открыть основные законы термохимии) и еще более величественная модель светового эфира, которая играла в физике ненамного меньшую роль, чем атомная модель в химии; была отвергнута модель одноатомного строения простых газов и модели (формулы) химических соединений, построенные согласно принципу наименьшей простоты, предложенные в свое время Дальтоном; наконец, рухнула дуалистическая модель конституции молекул в химии, а также первоначальная электрохимическая теория Берцелиуса, не говоря уже о сотнях и сотнях других моделей в химии, создававшихся пытливыми умами в течение всей ее истории вплоть до наших дней.

Сказанное выше об оценке теоретических представлений прошлого, с точки зрения современного учения о моделировании, можно легко перенести, как мы и сделали на ряде примеров, к материалу, приведенному выше, но еще важнее иметь это в виду при чтении следующей главы. Нам думается, что и вопрос о значении исторического метода для корректирования развития современной теоретической химии может быть поставлен только при условии, что такой способ подхода к оценке теоретических представлений отдаленного и близкого прошлого будет принят историками химии и химиками-теоретиками.

Реформа атомно-молекулярной теории

Путь к реформе.— «Краткий очерк курса химической философии».— Канниццаро и Авогадро.— Международный конгресс химиков.— Еще пятнадцать лет в истории атомно-молекулярной теории.— Реформы и реформаторы в химии

Понятия атома и молекулы, атомного и молекулярного веса, способы определения последних, а также атомного состава молекул — все это для химии середины XIX в. имело самое первостепенное значение. Из «Исторических заметок» Канниццаро, содержание которых в основном было изложено в предыдущей главе, видно, что к концу первой половины прошлого века химики еще смешивали атом и молекулу простых тел, полагая по традиции вслед за Дальтоном, что последние состоят из частичек, не разлагаемых во время химических реакций; не существовало общепринятых надежных критериев для определения молекулярных весов, а следовательно, не было способов установления формул химических соединений, даже если бы в распоряжении химиков были бы таблицы достоверных значений атомных весов, чего тоже не было. Для того чтобы найти выход из такого положения, в 50-х годах XIX в. уже почти не требовалось новых экспериментальных открытий (разве что новые опыты по изучению диссоциации химических соединений в газообразном состоянии), не было необходимости даже в введении новых понятий или формулировке новых законов, — следовало только отбросить устаревшие и необоснованные положения (подобные дуалистическим представлениям, как это сделал Жерар), выявить то рациональное, что уже существовало в науке, но по разным причинам оставалось в тени, и вообще вскрыть причины противоречий в этой области науки (как это сделал Канниццаро), наконец, показать, что очищенная таким образом от балласта и наслоений система идей представляет неоспоримую цен-

ность в теоретическом и практическом плане (на что указывал Канниццаро на конгрессе в Карлсруэ), и тем самым повлиять на умы химиков таким образом, чтобы постепенно, по мере того как будет затухать инерция мышления в старых категориях, эта система легла бы в основу всех теоретических построений в химии. Иными словами, следовало провести реформу существовавшей атомно-молекулярной теории.

К такой реформе и приступил Жерар. Но он остановился на полдороге. О непоследовательности Жерара отчасти сказано было выше и еще пойдет речь впереди¹. Преодоление ее, так же как и завершение всей реформы, выпало на долю Канниццаро. Впервые в полном объеме он изложил свою концепцию в «Кратком очерке химической философии» в 1858 г., опубликованном на итальянском языке (мы далее будем его просто именовать «Sunto»). Поскольку эта работа не переведена на русский язык, нам представляется целесообразным в этой главе обстоятельно изложить ее содержание. Однако предварительно следует познакомиться с тем, как сам Канниццаро пришел к взглядам, оказавшим столь благотворное влияние на последующее развитие атомно-молекулярной теории. После знакомства с содержанием «Sunto» естественно перейти к следующей важной вехе в истории этой теории — конгрессу в Карлсруэ и участию в нем Канниццаро, а затем уже к последующим его более поздним выступлениям в защиту проведенной им реформы.

Путь к реформе

Имеется единственный надежный источник для понимания той эволюции, которую совершил Канниццаро, от ученика — химика со стандартным мышлением 40-х годов прошлого века — к реформатору, опередившему к концу 50-х годов всех самых выдающихся представителей химии. Источник этот — работы самого Канниццаро и особенно его речь на XII конгрессе итальянских ученых. Мы приведем большую выдержку из этой речи [82, стр. 342—346], прерывая изложение, чтобы внести уточнения или добавления.

¹ См. также М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 284.

Канницаро говорит о том, о чем упоминал уже в «Исторических заметках»: «Я сам, будучи тогда молодым человеком, ... испытывал в себе большое внутреннее сопротивление к тому, чтобы принять систему Жерара. Посещая в 1851 г. курс, который читал Реньо во Французском коллеже о теплоте, и будучи глубоко поражен полным соответствием между выводами из удельных теплоемкостей и изоморфизма, я не мог упорствовать в том, чтобы рассматривать такую гармонию как случайную.

Обратившись затем к изучению истоков и превращений системы Жерара, я обнаружил, что та часть ее, которая пролила столько света в органической химии и была подтверждена экспериментом, представляет собою правильное и простое приложение теории Авогадро и Ампера, а та часть, которая находилась в противоречии с законами удельных теплоемкостей и изоморфизма, противоречила также названной теории и не составляла единого целого с остальной системой». Из этого отрывка можно было бы заключить, что Канницаро познакомился с теорией Авогадро—Ампера до того, как он стал изучать в историческом аспекте систему Жерара. В действительности знакомство произошло во время этого изучения, потому что несколько ранее Канницаро говорил: «Я не могу, однако, здесь умолчать о том, что чтение одной статьи Годэна в то самое время, когда я размышлял над системой Жерара, натолкнуло меня на скрытый источник, из которого эта система происходила». Но здесь можно было бы сделать другой ошибочный вывод о том, что Жерар сознательно шел от теории Авогадро—Ампера. На самом деле, как сказал в той же речи Канницаро, «Жерар не исходил непосредственно из теории Авогадро, но, будучи приведен к ней кружным путем и почти не ведая того, никогда не имел об этой теории ясного и точного представления» [82, стр. 340]².

«В это время теория Авогадро и Ампера возродилась в новой форме в результате приложения термодинамики к конституции воздухообразных флюидов и привела Клаузиуса к тем же самым выводам о делимости молекул некоторых элементов — к выводам, уже сделанным Авогадро, Ампером, Годэном и самим Жераром».

² См. также М. Г. Фаерштейн. Шарль Жерар. 1816—1856. М., «Наука», 1968, стр. 140.

Клаузиус высказал гипотезу о том, что «сила, которой обязаны своим возникновением химические соединения и которая, вероятно, заключается в своего рода полярности атомов, действует уже и в простых веществах и что также и в последних несколько атомов связаны в одну молекулу. Простейшим и поэтому наиболее вероятным случаем был бы тот, когда два атома связаны в одну молекулу»³. Клаузиус еще не знал, что у него имеются предшественники. По словам Канниццаро, он «посчитал тогда момент подходящим, чтобы привести систему Жерара в полное соответствие с физической теорией конституции упругих флюидов».

Джуа пишет: «Но пьемонтская химическая культура оказала, конечно, большое влияние на ум молодого Канниццаро, потому что решение проблемы атомов было им найдено при обдумывании теории Авогадро. Пириа, который в 1855 г. перешел из Пизанского в Туринский университет, должно быть, обсуждал со своим учеником систему Жерара и связанные с нею вопросы»⁴. Далее Джуа ссылается на отрывок из курса лекций Пириа, опубликованный в 1857 г., где он показывает себя последовательным сторонником Жерара, так же как и последний, по-видимому, недостаточно или совсем незнакомым с теорией Авогадро и уж во всяком случае не принимавшим ее во всей ее полноте. Поэтому не удивительно, что «Пириа воспроизводит представления, изложенные в первой статье Авогадро, но не называет по имени пьемонтского физика, умершего годом раньше и даже преподававшего в том же университете»⁵. И это не удивительно, если в «Nuovo Cimento», руководимом Пириа (вместе с Маттеуччи), в некрологе Авогадро не было сказано ни слова о его работах в области молекулярной теории⁶. Из того, что говорит сам Канниццаро, следует, что он пришел к своим реформаторским взглядам без всякого влияния со стороны Пириа, как это, впрочем, видно и из его брошюры, посвященной Пириа [67], где он пишет: «Причины, почему Жерар отступился от этой теории, и все

³ R. Clausius. Pogg. Ann., 1857, Bd. 100, S. 353.

⁴ М. Джуа. История химии. М., «Мир», 1966, стр. 211.

⁵ Там же.

⁶ I. Guareschi. In: A. Avogadro. Opere scelte. Torino, 1911, p. XXXVI.

дальше отдалялся от нее, были двух видов, а именно: некоторые экспериментальные факты и некоторые теоретические предубеждения.

К экспериментальным фактам относились случаи так называемой аномальной плотности солей аммония, хлорюра фосфора и сульфата водорода⁷, которые не соответствовали молекулярным весам, полученным на основании совокупности химических аналогий и соображений, отправным пунктом которых, хотя зачастую скрытым, было также учение Авогадро о конституции газов. Считая точными данные о плотности паров перечисленных веществ, приходится отказаться от приведения формул к равным объемам. Так Жерар и поступил...

Теоретическими предубеждениями были: 1) вера в то, что молекулы всех элементов должны состоять из двух атомов, подобно молекулам водорода, хлора, кислорода и азота, то есть что их молекулярные веса должны быть пропорциональны атомным весам; 2) вера в то, что молекулы всех протоокисей⁸ металлов должны иметь конституцию, как у воды, то есть все они должны содержать на один атом кислорода два атома металла, а молекулы всех хлорюров, как у хлороводородной кислоты, — по одному атому хлора.

Исходя из первого предубеждения объявляются аномальными плотности паров мышьяка и фосфора, исходя из первого и второго предубеждений ртути придается атомный вес вполовину меньший ныне принятого, а хлорюру ртути⁹ формула $HgCl$, несмотря на то, что плотность его паров указывает на вдвое больший молекулярный вес.

Рассматривая экспериментальные факты, относящиеся к аномальной плотности паров солей аммония, хлорюра фосфора и сульфата водорода, я воспользовался результатами опытов Девиля по диссоциации и опытов Мариньяка, относящихся к серной кислоте, чтобы смело объявить, что аномалии объясняются разложением данных веществ в воздухообразном состоянии»¹⁰.

⁷ То есть пятихлористого фосфора и серной кислоты.

⁸ То есть низших степеней окисления.

⁹ Здесь: хлорная ртуть.

¹⁰ Здесь Канниццаро дает ссылку на свои работы [11] и [13]. В первой заметке Канниццаро еще пользуется эквивалентами Гмелина.

Канниццаро действительно делает решительный вывод в первой же из этих заметок: «Мы ни в коем случае не можем согласиться с объяснением, данным Жераром, а именно, что имеются молекулы, занимающие 1, 2 и 4 объема, так же как имеются и такие, которые занимают $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ и т. д. объема». «Впоследствии я узнал,— продолжает Канниццаро далее,— что Бино на много лет раньше также высказал гипотезу о разложении солей аммония для объяснения аномалии в плотности их паров. Объяснение, данное Бино, было полностью забыто, как это часто происходит с преждевременными идеями. В 1858 г. ход науки заставил прийти к этому снова. Действительно, несколькими днями позднее публикации моей заметки в «Nuovo Cimento» Герман Копп по поводу тех же самых работ Девиля по диссоциации высказал тождественную мысль в «Annalen der Chemie und Pharmacie»¹¹.

Это объяснение в течение немногих лет было подтверждено опытом, причем из экспериментальных работ последние работы Вюрца над хлорюром фосфора, я сказал бы, венчают труд, начатый двумя сообщениями — моими и Коппа и работами Пebaля». История этих работ по объяснению явлений диссоциации хорошо описана у Греббе¹². Упомянутые работы Бино относятся к 1838—1839 гг. В 1846 г. он высказал в связи с работами Жерара аналогичный взгляд по поводу серной кислоты, но Жерар отверг его точку зрения и также пренебрег аналогичными высказываниями своего ближайшего единомышленника Лорана, относящимися к тому же 1846 г. На работы Бино было указано Коппом в заметке, на которую ссылается Канниццаро.

Однако до Канниццаро и Коппа аналогичное объяснение было предложено Менделеевым в его магистерской диссертации «Удельные объемы», где он писал: «За вероятность всех этих разложений, утвержденных аналогией и удельными объемами, говорят: 1) возможность существования всех означенных продуктов (нашатыря, серной кислоты и т. п.— Г. Б.) в отдельном состоянии; 2) приближение удельных объемов этих тел к истинной

¹¹ Н. К о р р. Ann. Chem. Pharm., 1858, Bd. 105, S. 390.

¹² С. Г р а е б е. Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie — J. prakt. Chem., 1913, Bd. 87, S. 183 ff.

сумме объемов составляющих...; 3) действительно опытом доказанное распадение PCl_5 на PCl_3 и Cl_2 ; 4) большое непостоянство приведенных тел... Конечно, для всех этих тел, кроме PCl_5 , это объяснение объема их паров имеет только одну вероятность»¹³. Отсюда Фаерштейн, которому принадлежит заслуга указания на этот исторический факт, делает, на наш взгляд, слишком категоричный вывод: «Менделеев был первым химиком, который отстаивал соответствующими научными доводами идеи термической диссоциации за год до того, как Сен-Клер Девилль доказал опытно явления термической диссоциации»¹⁴, только потому, что Бино «не особенно настаивал» на своем объяснении. В действительности Бино провел несколько экспериментальных исследований, дал им правильное истолкование, и его работы не остались неизвестными ни Жерару, ни Коппу, ни самому Менделееву, хотя Канниццаро не имел о них представления. В 1858 г. такую же точку зрения, как Канниццаро и Копп, высказал Кекуле¹⁵.

Так высоко оцененные Канниццаро работы Вюрца относятся, по-видимому, все же не к диссоциации пятихлористого фосфора, а либо к диссоциации хлоральгидрата $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ (1862—1864 гг.), где он выиграл полемику с Девиаллем, Бертло и Тростом, либо к изучению диссоциации «хлоргидрата амилена» (пентилхлорида), когда Вюрц в 1864 г. дал безупречное прямое доказательство термической диссоциации этого соединения на амилен и хлороводород и подчеркнул важность этого факта для объяснения аномальных плотностей паров. Но еще раньше (1862 г.) к такому доказательству подошел Пebaль, который предложил остроумный диффузионный способ изучения диссоциации хлористого аммония.

«Относительно теоретических предубеждений,— продолжает Канниццаро,— я сказал: поставим Жерара в большее согласие с самим собой, примем молекулярные

¹³ Д. И. Менделеев. Удельные объемы. СПб., 1856, стр. 99—100.

¹⁴ М. Г. Фаерштейн. О роли Менделеева в утверждении закона Авогадро.— Труды Ин-та истории естествознания и техники АН СССР, 1955, т. 6, стр. 82; История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 285, 287.

¹⁵ Сб. «Столетие теории химического строения». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 18.

веса свободной ртути, хлорюра и иодюра ртути пропорциональными плотности их в газообразном состоянии, как это сделал Годэн на много лет раньше; оказывается, что самое малое весовое количество ртути, содержащееся в молекулах ее соединений, т. е. ее атомный вес, равно весу целой молекулы свободной ртути. Этот атомный вес, вдвое больше принятого Жераром, удовлетворяет законам удельных теплоемкостей в случае как свободной ртути, так и ее соединений.

Руководствуясь, таким образом, плотностью паров, принимаем, что количество цинка, содержащееся в молекуле цинкэтила или цинкметила, которое должно составлять единый атом, вдвое больше атомного веса, принятого Жераром. Удвоенный атомный вес цинка также удовлетворяет закону удельных теплоемкостей. Это наводит на мысль удвоить также атомные веса металлов группы магния: магния, кальция, меди, железа, марганца, хрома и т. д. Сделав это, мы возвращаемся к системе атомных весов Реньо, которые удовлетворяют как закону удельных теплоемкостей, так и закону изоморфизма. Приняв эти атомные веса, мы избавились полностью от упомянутого выше диссонанса в системе Жерара и остаемся верны основе этой системы, а именно тому, что молекулярные веса всегда пропорциональны плотности веществ в газообразном состоянии, если не происходит их разложения.

Впрочем, идея считать атомные веса металлов всегда эквивалентными только одному атому водорода была чистым предубеждением. Замечательная плодотворная работа Вюрца над гликолем¹⁶ мне помогла перебороть его и, уже избавившись от всякого противоречия, рассматривать атомные веса металлов эквивалентными двум атомам водорода.

Предложив в то же время такое изменение в системе Жерара, я считал возможным объявить о том, что устранены все мотивы, по которым Жерар отбрасывал теорию Авогадро и Ампера, что эта теория, вновь выведенная на сцену Клаузиусом, должна рассматриваться как один из самых великих законов природы и что настал момент принять ее в качестве постоянного руководства для луч-

¹⁶ Цикл работ Вюрца над гликолями начался с синтеза этиленгликоля (1856 г.). Эти работы позволили провести аналогию между «основностью» углеводородных радикалов и металлов.

шего определения понятия молекулы, нахождения относительных молекулярных весов, сравнения конституции молекул и вывода о постоянных количествах каждого элемента, которые целиком входят в молекулы, или, иными словами, атомных весов, превращая таким образом гипотезу Дальтона в то, что я назвал *законом атомов*.

Атомные веса, полученные таким образом, и формулы, соответствующие этим атомным весам, были в своей совокупности в полном согласии как с физической теорией конституции воздухообразных флюидов, так и с изоморфизмом и с законом удельных теплоемкостей, исключая случай углерода, бора и кремния, своеобразные физические свойства которых уже с тех пор заставляют предполагать возможность объяснения и этого исключения.

Все это я сообщил в моем «Кратком курсе химической философии», опубликованном в 1858 г. в «Nuovo Cimento», и более пространно развил на Конгрессе химиков, состоявшемся в Карлсруэ в 1860 г., протоколы которого остались неизданными».

«Краткий очерк курса химической философии»

Как мы уже упоминали, Канниццаро в «Кратком очерке курса химической философии» после исторического введения, занимающего *четыре* первых лекции, говорит, что в *пятой* лекции он начинает применять гипотезу Авогадро и Ампера к определению весов молекул также и в том случае, когда их состав остается еще неизвестным. Из изложения Фарадеевской речи Канниццаро видно, какое значение он придавал как можно более раннему знакомству студентов с единицами измерения. Так, и в «Sunto» Канниццаро сразу же переходит к единице молекулярного веса, в качестве которой отдает предпочтение весу полумолекулы водорода перед весом целой молекулы. «Таким образом, я отношу плотность различных воздухообразных тел к плотности водорода, принятой равной двум» [82, стр. 7]. Канниццаро далее показывает, как проводить пересчет плотностей по воздуху на плотность по водороду. Подобные вычислительно-технические разделы «Sunto», имевшие, конечно, значение для читателей того времени, мы будем опускать без упоминания, но первую таблицу [82, стр. 87] мы приведем полностью, потому что она прекрасно иллюстрирует эту работу

SUNTO DI UN CORSO
DI
FILOSOFIA CHIMICA

FATTO

Nella R. Università di Genova

DAL PROF. S. CANNIZZARO

NOTA

SULLE CONDENSAZIONI DI VAPORE

DELL' AUTORE STESSO



PISA

TIPOGRAFIA PIERACCINI

1858

*Титульный лист
«Краткого очерка курса химической философии»
Канницаро (Пиза, 1858 г.)*

Канницаро¹⁷. Нет необходимости, конечно, указывать на ее неточности, как, например, в определении молекулярного веса озона («электризованного кислорода»).

Канницаро отмечает, что тела в различном аллотропическом состоянии могут иметь различные молекулярные веса.

Определение молекулярных весов можно проделать и не зная, простое или сложное вещество взято для исследования. Следующим шагом является переход к определению состава сложных молекул. Имея данные элементарного анализа о постоянных весовых соотношениях между компонентами, можно все молекулы разделить на части, пропорциональные числам, выражающим веса компонентов, отнесенные к той же самой единице, что и вес всей молекулы. Таким образом, в хлороводородной кислоте веса хлора и водорода относятся как 35,5 : 1; в воде веса кислорода и углерода как 16 : 2; в окиси углерода и углекислоте веса кислорода и углерода как 16 : 12 в первой и 32 : 12 во второй, в «этерене» (этилене) и пропилене веса водорода и углерода как 4 : 24 в первом и 6 : 36 во втором и т. д.

Следующий шаг: из сравнения различных количеств одного и того же элемента как в простых, так и в сложных телах вытекает закон о том, что различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в разных молекулах, все суть целые кратные одного и того же количества, которое, входя в соединения всегда нераздельно, по праву может быть названо атомом.

¹⁷ Очевидно, что второй столбец таблицы представляет численные значения молекулярных весов, получаемых по формуле $M = 2D_H$. Фаерштейн [см. две его работы в сноске на стр. 94; «О роли Д. И. Менделеева в утверждении закона Авогадро» (стр. 84) и «Историю учения о молекуле в химии» (стр. 350)] утверждает, что «дав впервые формулу $M = 2D_H$, Менделеев сделал наиболее важный шаг в развитии гипотезы Авогадро». Однако значение выбранной единицы (в данном случае веса атома водорода) не может иметь принципиального значения — это вопрос удобства. Важнее всего сам способ определения молекулярного веса по плотности пара, выражаемый в общем виде формулой $M = aD_x$, где a — коэффициент пропорциональности, зависящий от D_x . А по такой формуле фактически вычисляли молекулярные веса и сам Авогадро, и Дюма, и Жерар, причем, заметим, в «Удельных объемах» Менделеева (1856 г.) формулы $M = 2D_H$ еще нет, а есть две другие вариации формулы $M = aD_x$.

Название тела	Плотность или же веса объем в, принимая равным единице вес одного объема водорода, или же веса молекулы сравнительно с весом целой молекулы водорода, принятым за единицу	Плотность, отнесенная к плотности водорода, равной двум, или же вес молекулы сравнительно с весом полу-молекулы водорода, принятым за единицу
Водород	1	2
Кислород обычный	16	32
Кислород эле- ктризованный	64	128
Сера ниже 1000°С	96	192
Сера выше 1000°С*	32	64
Хлор	35,5	71
Бром	80	160
Мышьяк	150	300
Ртуть	100	200
Вода	9	18
Хлороводород- ная кислота	18,25	36,50**
Уксусная кис- лота	30	60

* Это определение принадлежит Бино, но, на мой взгляд, требует подтверждения.

** Плотности выражены приближенными числами; лучшее приближение достигается сопоставлением и приведением в соответствие с числами, полученными из химических данных.

«Для того чтобы найти атомный вес любого элемента, надо предварительно знать веса всех или большей части молекул, куда он входит, и их состав» [82, стр. 13].

Таким образом, Канниццаро возвращается к методу определения атомных весов, разработанному Авогадро (см. стр. 115). «Если кому-либо покажется слишком гипотетичным этот метод нахождения весов молекул, пусть он сравнит состав равных объемов тел в воздухообразном состоянии при одинаковых условиях, и от него не сможет тогда ускользнуть следующий закон: *различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в равных объемах как свободного тела*¹⁸, *так и его соеди-*

¹⁸ Здесь: простого вещества.

нений, суть все целые кратные одного и того же количества, то есть каждый элемент обладает специфическим численным значением, посредством которого и целочисленных коэффициентов можно выразить весовой состав равных объемов различных тел, содержащих этот элемент.

Поскольку затем все химические реакции происходят или между равными объемами, или между их целыми кратными, то посредством тех же самых численных значений и целочисленных коэффициентов можно выразить все химические реакции. Этот закон в только что приведенной формулировке представляет собою прямой перевод с языка фактов; но кого этот же закон не приведет к допущению, что веса равных объемов представляют собою молекулярные веса, даже когда отсутствуют другие подтверждения? Поэтому я предпочитаю заменить в выражении этого закона слово объем на слово молекула. Это представляется мне выгодным с точки зрения преподавания, поскольку, когда плотность паров определить невозможно, прибегают к другим средствам для получения молекулярных весов сложных соединений. В этом состоит весь замысел моего курса: проверить точность этих методов, показать, что они ведут к тем же самым результатам, что и полученные из плотности паров, когда имеется возможность одновременно применить оба вида методов для определения молекулярных весов.

Приведенный выше закон, названный мною законом атомов, содержит в себе закон кратных пропорций и закон простых отношений между объемами, что я обстоятельно показываю в лекции» [82, стр. 13—14].

После этого Канниццаро стремится к тому, чтобы в умах слушателей закрепилось различие между атомом и молекулой. «В самом деле, можно узнать атомный вес элемента, не зная веса его молекулы», и Канниццаро указывает в качестве примера на углерод, из плотности паров летучих соединений которого можно определить его атомный вес, но нет никаких средств для того, чтобы узнать вес его молекулы, и нет никаких данных для того, чтобы узнать число входящих в нее атомов. «Число, которое дается в различных курсах химии в качестве теоретической плотности углерода, совершенно произвольно и бесполезно в химических расчетах» [82, стр. 15]. Таким образом, Канниццаро подвергает здесь критике то, что берет свое начало также у Авогадро (см. стр. 116).

Затем Канниццаро уделяет довольно много места для нас совершенно архаичному вопросу, а именно критике предложения (Дюма, 1826 г.) вводить в химические формулы не атомные символы, а молекулярные, тогда, как пишет Канниццаро, пришлось бы пользоваться дробными коэффициентами, состав молекул выражался бы по-разному, в зависимости от того, какое аллотропическое состояние принять за основное, и т. д.

В следующей, *шестой* лекции Канниццаро переходит к установлению конституции молекул, в состав которых входят хлор, бром и иод. Трудность не в установлении числа атомов галоидов в таких соединениях, а в определении числа атомов другого элемента, для чего надо сначала узнать его атомный вес. На примере двух хлоридов и двух иодидов ртути Канниццаро показывает, что в молекулярных весах этих соединений она представлена числом 200. Отвечает ли оно одному или нескольким атомам? «Наблюдение, что в вышеупомянутых соединениях это же самое количество ртути соединено с одним или двумя атомами хлора или иода, заставляет уже склоняться к допущению, что именно это количество входит всегда в виде целого во все молекулы, содержащие ртуть, то есть представляет собой атом» [82, стр. 21]. Этот вывод подтверждается как составом других соединений ртути, в том числе органических, так и законом удельных теплосемкостей простых и сложных тел.

Следующий вопрос, который надо решить относительно ртути, это вопрос о том, не представляет ли $Hg = 200$ половину молекулы «свободной ртути», как это имеет место в случае водорода и галоидов. Измерения объемов паров и другие данные говорят, что молекулы ртути состоят из одного атома. «Половина молекулы водорода и молекула ртути — это количества, неделимые по крайней мере в сфере в настоящее время известных химических действий», — замечает Канниццаро, указывая, что такого же мнения держались те, кто был верен теории Авогадро и Ампера, и называет сначала Дюма, а затем Годэна, причем Годэн говорил об одноатомности молекул ртути в отличие от двухатомной молекулы водорода.

Затем Канниццаро переходит к хлористым соединениям меди, и аналогия с соединениями ртути наводит его на мысль, что они имеют и подобную конституцию, хотя это и невозможно проверить прямым способом,

поскольку нельзя определить плотность паров этих соединений меди. Изучение удельных теплоемкостей меди и ее соединений подтверждает эту аналогию и позволяет определить атомный вес $\text{Cu} = 63$. По аналогии со ртутью Канниццаро склоняется к предположению, что молекула свободной меди состоит из одного атома. «Но не имея другого подтверждения, я предпочитаю объяснить, что, поскольку невозможно определить плотность паров свободной меди, отсутствует средство для того, чтобы узнать вес ее молекулы» [82, стр. 27].

Соединения хлора, брома и иода с калием, натрием, литием и серебром неизвестны в парообразном состоянии, и нет средств определить, 1, 2 или больше атомов галоидов входят в эти соединения. Однако аналогия этих соединений (Канниццаро не поясняет, в чем заключается эта аналогия) с HgCl и CuCl , а также данные по удельным теплоемкостям как самих металлов, так и их соединений, приводят к заключению, что перечисленные металлы соединяются с галоидами в атомном отношении 1 : 1. И опять Канниццаро не считает возможным с уверенностью ответить на вопрос о числе атомов, входящих в состав молекул свободных металлов, но все же он склоняется к мысли, что их молекулы двухатомны.

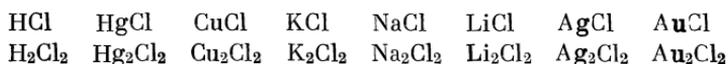
Аналогичным способом Канниццаро устанавливает атомный вес золота и состав его соединений с галоидами. Затем он показывает, что «первые или единственные» хлориды цинка, свинца, железа, марганца, олова, платины, кальция, магния и бария имеют состав, аналогичный HgCl_2 и CuCl_2 , что подтверждается также удельными теплоемкостями как свободных металлов, так и их соединений. Для цинка известно несколько летучих соединений, которые подтверждают атомный вес $\text{Zn} = 66$, найденный Канниццаро. «Химики,— пипет он,— полагая, что хлорид цинка принадлежит к тому же типу, что и хлороводородная кислота, считают атом цинка $\text{Zn} = 33$, то есть вполнину от принятого мною; приготовив затем некоторые соединения цинка с алкогольными радикалами¹⁹, они удивляются, что, выражая их состав формулами, соответствующими объемам газов, равным объемам других хорошо изученных соединений, необходимо выра-

¹⁹ Алкогольные радикалы — это принятое в то время название алкилов.

жать количество цинка, содержащегося в их молекулах, как Zn_2 » [82, стр. 31—32].

Относительно состава молекул этих металлов в свободном состоянии Канниццаро замечает, что он склонен считать их в этом отношении аналогами ртути, но сам признает, что его соображения не имеют такого веса, как в случае, если бы они основывались на определении плотности паров свободных металлов.

Затем Канниццаро переходит к сравнению своих формул хлоридов металлов с формулами Реньо (нижний ряд):



Отмечая, что Реньо предложил изменение атомных весов калия, натрия и серебра, уменьшив их вдвое, или, что то же самое, увеличив вдвое атомные веса остальных металлов, Канниццаро не соглашается с ним в сохранении формул с удвоенными атомами. Он указывает на то, что в случае хлороводородной кислоты и хлоридов ртути определение плотности паров подтверждает формулы HCl и HgCl и что удельные теплоемкости позволяют решить лишь, что в молекулу каломели («протохлорюра ртути», по терминологии того времени) входит равное число атомов хлора и ртути, но не дают ответа на вопрос, по скольку атомов²⁰.

Далее Канниццаро отмечает «непоследовательность» Жерара. «Из теории Авогадро, Ампера и Дюма, то есть из сравнения плотности газов, представляющих собою молекулярные веса, Жерар извлек аргументы в пользу утверждения, что атомы водорода, хлора и кислорода суть половины молекул, что молекула воды содержит

²⁰ И все же мы знаем теперь, что правильная формула каломели Hg_2Cl_2 и что она возгоняется, практически не разлагаясь, при 384°C и начинает разлагаться на HgCl_2 и Hg при 400°C , следовательно, именно эту формулу и могло бы подтвердить определение плотности ее паров. Необходимо, видимо, пересмотреть те работы первой половины прошлого века, на основании которых была принята формула HgCl . Но в данном случае ошибка оказалась счастливой случайностью для успешного развития молекулярной теории. Если бы химики середины 50-х годов прошлого века твердо знали, что каломель — это Hg_2Cl_2 , все было бы запутано еще больше, и на пути реформы Канниццаро появилось бы серьезное препятствие.

вдвое больше водорода, чем молекула хлороводородной кислоты, что в молекуле эфира имеется вдвое больше радикалов этила, чем в спирте, что в образовании молекулы безводной одноосновной кислоты должны участвовать две молекулы кислоты водной, и все же Жерар не распространил теорию Ампера²¹ на всю химию и произвольно, в противоположность сказанному мною об этом, принял, что молекулы хлорюра калня, дейтохлорюра ртути, в общем всех хлорюров, соответствующих протоокисям²², не обладают той же самой атомной конституцией, как и хлороводородная кислота, и что атомы всех металлов, как и водорода, представляют собою дробную часть (un sottomultiplo intero) молекулы» [82, стр. 34].

И здесь Канниццаро переходит к вопросу, который был также весьма актуален для своего времени, а именно к вопросу о «способности к насыщению различных металлических радикалов», или, говоря современным языком, к вопросу о валентности металлов. Канниццаро замечает, что это выражение не ново в науке и что он «лишь распространяет его с соединений второго порядка на соединения первого порядка».

Иными словами, это понятие применялось раньше в дуалистической системе, когда речь шла о взаимном насыщении кислотных и основных окислов, каждый из которых представлял соединение первого порядка²³. Согласно Канниццаро, способность к насыщению атомов может быть эквивалентна одному или большему числу атомов водорода, но таким образом устанавливается также эквивалентность и между другими элементами, например, два атома хлора эквивалентны в этом отношении одному атому кислорода и т. д.²⁴ Это свойство атомов, по Канниццаро, «зависит от какой-то причины, присущей либо самой их природе, либо состоянию, в котором они спо-

²¹ Обращает на себя внимание непоследовательность самого Канниццаро в наименовании этой теории.

²² Здесь: хлорюр — хлорид, дейтохлорюр — дихлорид; протоокись — окисел, соответствующий низшей степени окисления данного элемента.

²³ Далее Канниццаро сравнивает также различную способность к насыщению металлов и фосфорных кислот различной основности.

²⁴ В лекции по атомной теории [16] Канниццаро, развивая те же мысли, упоминает и об азоте, и о его эквивалентности трем атомам хлора.

способны вступать в соединение (si pongono combinarsi)» [82, стр. 35]. Далее Канниццаро подразделяет радикалы по их способности к насыщению на электроположительные и электроотрицательные. Поэтому, например, водород у него относится к электроположительным одноатомным, а кислород — к электроотрицательным двухатомным радикалам.

В заключение шестой лекции Канниццаро упоминает о том, что он стремится ясно показать различие закона эквивалентов²⁵ от закона атомов, который не дает никаких предвидений относительно постоянных отношений между числом атомов различных тел, способных замещать друг друга.

Вся *седьмая* лекция посвящена «некоторым сложным соединениям одно- и двухатомных радикалов, т. е. цианогена и алкогольных радикалов». Любопытно проследить, как аналогия между органическими и металлическими радикалами приводит Канниццаро к ошибочному заключению о «конституции» металлов. По способности соединяться с одним или двумя атомами водорода и хлора можно, по Канниццаро, сделать следующие выводы: 1) цианоген CN (у Канниццаро CAz) — радикал одноатомный, электроотрицательный, в целом ведет себя как атом хлора; молекула свободного цианогена содержит углерода и азота вдвое больше, чем в «моноцианюрах»; 2) какодил C_2H_6As , метил CH_3 , этил C_2H_5 и другие гомологичные или изологичные радикалы одноатомны, как атом водорода, и, как последний, не могут сами по себе представлять молекулу, а должны для этого соединиться с другим одноатомным радикалом, простым или сложным, таким же самым или другой природы; 3) этилен («этерен») C_2H_4 и пропилен C_3H_6 — радикалы двухатомные, аналогичные «дейтосолям» ртути и меди (а также солям цинка, свинца и т. д.), и эти радикалы

²⁵ В лекции об атомной теории Канниццаро формулирует закон эквивалентов так: «...отношения между количествами тел, которые взаимно замещают друг друга, не зависят от природы других составных частей соединений, в которых происходит замещение; количества различных тел, замещающих друг друга, не всегда содержат одинаковое число атомов. Применяя этот закон, — добавляет Канниццаро, — мы выведем относительную способность к насыщению атомов различных простых тел и сложных радикалов, которые их заменяют» [82, стр. 65].

одни, сами по себе, представляют молекулу. На аналогию между солями ртути и «солями» этилена и пропилена, как говорит Канниццаро, он указывает, по-видимому, впервые. Она дает еще одно подтверждение, что ртуть и ее аналоги образуют соли HgCl_2 , аналогичные $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, поскольку один объем ртути в газообразном состоянии, так же как и один объем этилена, с равным объемом хлора дают по одному объему «соли». Но тогда вступает в ход по аналогии (так сказать, по аналогии с аналогией) и сходство одноатомных электроположительных радикалов водорода и органических радикалов, с одной стороны, и атомов калия, натрия, лития и серебра, с другой.

В высшей степени вероятно («mi pare probabilissimo»), что их способность к насыщению совпадает с невозможностью существования в изолированном состоянии (в виде отдельных атомов), а, следовательно, пока нет обратного доказательства, Канниццаро принимает, что молекулярные формулы перечисленных металлов будут K_2 , Na_2 , Ag_2 . Наоборот, из аналогии между ртутью («которой присуща тенденция давать двухатомные радикалы в большей степени, чем одноатомные») и этиленом и пропиленом, которые можно изолировать, следует, что молекулы цинка, свинца и других подобных металлов состоят из одного атома. Канниццаро даже делает общий вывод, на важность которого обращает внимание: «...металлические радикалы, которые целиком входят в соединение, — двухатомны, те же, атомы которых составляют $1/2$ молекулы, — одноатомны» [82, стр. 38—39].

Лекция *восьмая* начинается с сопоставления реакций с участием одно- и двухатомных металлических радикалов, причем Канниццаро отмечает ту полезную роль, которую играют работы в области органической химии для развития общей химии, представляя возможности для сравнения нелетучих соединений металлов с летучими органическими соединениями.

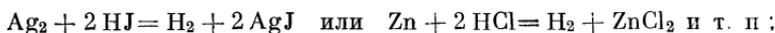
Прежде чем перейти собственно к химическим реакциям, Канниццаро знакомит с правилами, по которым он будет писать формулы. Мы не будем останавливаться на этом предмете, укажем только, что Канниццаро считает нужным пояснить, что, например, H_2 он пишет, когда хочет показать, что 2 атома «свободного» водорода находятся в одной молекуле, а 2H_2 (не H_4) — когда

хочет показать, что 4 атома водорода составляют 2 молекулы, и т. д.

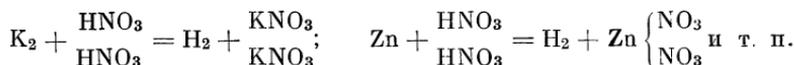
В табличной форме Канниццаро приводит уравнения реакций прямого соединения:



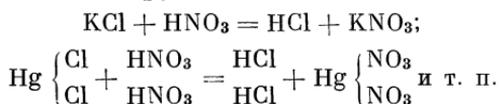
замещения в хлорюрах, бромюрах и иодюрах:



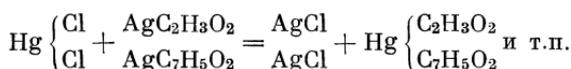
замещения в кислотах НХ и в их солях:



а также замещения другого типа:



Из рассмотрения этих таблиц Канниццаро делает ряд выводов, например, что одного одноатомного металлического радикала, или метила, или этила недостаточно для образования «безводной кислоты» (то есть ангидрида кислоты) или окиси металла, — надо два таких радикала; тогда как двухатомные радикалы, в том числе этилен и пропилен «содержат компоненты молекулы безводной кислоты и молекулы протоокиси» [82, стр. 48]. Поскольку существуют соли ртути, цинка и т. д., подобные «солям» этилена, Канниццаро считает вероятным существование также солей, содержащих остатки двух разных одноосновных кислот, получение которых иллюстрирует реакциями:



Поскольку Канниццаро показал необходимость удвоения атомного веса цинка, он на ряде примеров иллюстрирует различные реакции с участием этого элемента, в том числе приводящее к цинкорганическим соединениям со смешанными радикалами $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{Zn}$ и т. п. «Насколь-

²⁶ По поводу реакций такого типа он замечает, что в сущности это реакции двойного разложения.

ко я знаю,— пишет Канниццаро,— никто еще не доказал существование этого рода соединений» [82, стр. 51]. Обращаясь к де Лука, Канниццаро говорит: «...позднее я сообщу тебе о некоторых моих экспериментах, направленных на доказательство существования этих соединений» [82, стр. 51].

В заключение, после краткого рассмотрения реакций с участием двухосновных кислот (на примере серной кислоты), Канниццаро переходит к сравнению своих формул оксисолей (т. е. солей кислородных кислот) с формулами Берцелиуса и Жерара. Он суммирует свои выводы следующим образом. «1. Все формулы, приданные Берцелиусом оксисолям двухатомных металлических радикалов, одинаковы с формулами, предложенными мною, будь это кислота одноосновная или двухосновная, все эти оксисоли содержат в каждой своей молекуле элементы целых молекул окиси и безводной кислоты. 2. Моим формулам также соответствуют формулы Берцелиуса для всех сульфатов и аналогичных солей с изменениями, введенными Реньо, так что количества металла, содержащиеся в молекулах сульфатов калия, серебра, закисной ртути и меди, равны двум атомам, и, наоборот, количества металла, содержащиеся в молекулах сульфатов окисной ртути, меди, свинца, цинка, кальция, бария и т. д., равны только одному атому. 3. Предложенные мною формулы для оксисолей калия, натрия, серебра, водорода, этила и всех других аналогичных одноатомных радикалов с одноосновной кислотой равны половине формул, предложенных Берцелиусом и измененных Реньо, то есть каждая их молекула содержит половину молекулы безводной кислоты и половину окиси металла. 4. Формулы Жерара совпадают с формулами, мною предложенными, только для солей калия, натрия, серебра, водорода, метила и всех других одноатомных радикалов, но не для солей цинка, свинца, кальция, бария и других протоокисей металлов, поскольку Жерар предпочитал рассматривать все металлы как аналоги водорода, что, как я сказал, ошибочно» [82, стр. 53].

Следующие лекции Канниццаро посвящены «конституции» окислов, образованных одно- и двухатомными радикалами, а также многоатомным радикалам, сравнению хлоридов и окисей, новому обсуждению конституции кислот и солей. Канниццаро обещает своему адресату рассказать

о содержании этих лекций в следующем письме, которое, однако, не появилось.

Заметим в конце, что «Краткий очерк курса химической философии» датирован: «Генуя, 12 марта 1858 г.»

В том же году была напечатана, также на итальянском языке, не раз уже упоминавшаяся «Лекция об атомной теории».

Как видно из примечания к переводу «Sunto» на немецкий язык [82, стр. 61], эта лекция представляла собой первую из предполагавшегося ряда таких лекций, общее содержание которых охватывается «Sunto», почему, видимо, замысел Канниццаро и не получил продолжения.

Содержание этой лекции таково: «Предварительные замечания.— Молекулы простых и сложных тел.— Их отличие от атомов.— Веса атомов простых тел, их молекул и их соединений.— Различная способность атомов к насыщению.— Программа этой части курса.— История теории конституции упругих флюидов, которая служит основой для самого надежного способа сравнения весов молекул.— Ее изложение в том виде, какой она имела у Авогадро и Ампера» [82, стр. 57]. Историческая часть этой лекции, как это видно из сказанного ранее (стр. 51), содержит историю пневматологии до работ Гей-Люссака, Авогадро и Ампера включительно, хотя собственно работ самого Авогадро Канниццаро не излагает.

В заключение этого раздела мы хотели бы внести поправку в общепринятое мнение о том, что «Sunto» Канниццаро оставалось малоизвестным до 1860 г.²⁷ Действительно, Гребе пишет так: «Поскольку ни один другой журнал не перевел «Sunto» и даже «Jahresbericht für Chemie» за 1858 г. не дал удовлетворительного представления о его содержании, то вначале эта статья оставалась почти неизвестной»²⁸. Но в действительности это не так. Во всяком случае многим французским химикам, и в первую очередь Вюрцу — одному из организаторов Конгресса в Карлсруэ, она не могла быть неизвестна. Дело в том, что только что созданное Парижское химическое общество стало издавать «Обзоры

²⁷ Ср. М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии, стр. 309.

²⁸ C. Graebe. Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie.— J. prakt. Chem., 1913, Bd. 87, S. 197.

прогресса чистой химии во Франции и за границей» под редакцией Вюрца и при сотрудничестве представителей других стран; в частности, Италию представлял Фраполли из Милана, работавший тогда в лаборатории Вюрца, а до этого у Бунзена. И именно Фраполли, как можно судить по инициалам, которым отмечено одно из примечаний, опубликовал в названном издании довольно подробное изложение «Sunto» Канниццаро²⁹.

Основная мысль работы Канниццаро изложена правильно, как можно судить по резюме реферата: «Канниццаро сделал из теории Ампера отправной пункт для своего курса химической философии. Слово «газовый объем» он заменяет словом «молекула». Вес и число молекул пропорциональны весу и числу газовых объемов. В химических явлениях молекулы могут подвергаться следующему делению, но эта делимость имеет пределы: неделимые части молекул суть атомы. Эквиваленты есть количества, которые могут обмениваться во время двойных разложений. Эти эквиваленты не всегда заключают в себе один и тот же ряд (*ordre*) атомов или молекул. Наконец, заметим, что один и тот же атом, сохраняя неизменным свой вес, может иметь различные эквиваленты, т. е. различную способность к замещению. Так, атом ртути (200) замещает только один эквивалент водорода в солях закисной ртути, но два эквивалента — в солях окисной ртути». В реферате приведена также очень наглядная таблица Канниццаро (см. стр. 111). И в то же время в нем имеется ряд неточностей. Например, референт, конечно, употребляет не совсем четко, по сравнению с Канниццаро, термин эквивалент. В реферате относительно подробно излагается толкование, данное Канниццаро, термической диссоциации, но в то же время применяются, и притом так, что приписываются как бы Канниццаро, четырехобъемные, да еще дуалистические, формулы. Например, о серной кислоте сказано: « S_2O_6 , H_2O_2 , по-видимому, соответствует 8 объемам, потому что она разлагается на S_2O_6 (4 объема) и H_2O_2 (4 объема)». Точно так же, как бы от имени Канниццаро, приводятся сначала формулы соединений ртути, «принимая наиболее

²⁹ S. Cannizzaro. Application à la chimie de la théorie d'Ampère et d'Avogadro sur la constitution des corps gazeux.— Répertoire de chimie pure, 1858, t. 1, p. 201—205.

INDICATION DES ATOMES ET DES MOLÉCULES DES CORPS SIMPLES.	SYMBOLE des molécules des corps simples re- présentant les poids de volumes égaux de gaz.	SYMBOLE des atomes des corps simples. Va- leur des molécules exprim. en atomes.	VALEUR NUMÉRIQUE correspondante rapportée au poids de l'atome d'hydro- gène = 1.
Atome de l'hydrogène.	H ¹	H	1
Molécule "	H	H ²	2
Atome du chlore	Cl ¹	Cl	35,5
Molécule "	Cl	Cl ²	71
Atome du brome	Br ¹	Br	80
Molécule "	Br	Br ²	160
Atome de l'iode.	I ¹	I	126
Molécule "	I	I ²	252
Atome de l'azote	N ₂ ¹	Az	14
Molécule "	N ₂	Az ²	28
Atome de l'oxygène.	D ¹ = D ₂ ¹	O	16
Molécule "	D	O ²	32
Molécule de l'ozone.	D ₃	O ³	128
Atome du soufre	S ¹ = S ₀ ¹	S	32
Molécule du soufre à + 500°. . .	S	S ⁶	192
Molécule du soufre à + 1000°, se- lon Bineau (?) (?).	S ₀	S ²	64
Atome du phosphore	P ₄ ¹	Ph	32
Molécule "	P ₄	Ph ⁴	128
Atome de l'arsenic	As ¹	As	75
Molécule "	As	As ⁴	300
Atome du mercure	Hg	Hg	200
Molécule "	Hg	Hg	200

Таблица молекулярных и атомных весов Канниццаро, опубликованная во Франции в 1858 г.

употребительный эквивалент Hg = 100», а дальше уже говорится: «Чтобы остаться верными теории Ампера, надо удвоить «эквивалент ртути». У Канниццаро здесь, конечно, «атом» или «атомный» вес ртути; там, где референт говорит об «эквиваленте HCl», у Канниццаро — «молекула» и т. д. Таким образом, из реферата читатель мог бы

вынести впечатление, что автор оригинальной статьи сам непосредственен в проведении новых взглядов.

Если взять историческую часть реферата, то уже в заглавии обращает на себя внимание перестановка, по сравнению с «Sunto», имен Авогадро и Ампера; излагается точка зрения Ампера, а затем добавлено: «Авогадро также высказал сходные взгляды по этому вопросу», без упоминания, что Авогадро это было сделано раньше. В тексте же, как мы видим, иногда даже просто говорится о теории Ампера, правда один раз — о теории Авогадро и Ампера.

Как бы там ни было, Вюрцу и французским химикам взгляды Канниццаро стали известны с 1858 г., и они могли их наглядным образом сопоставить с «общеупотребительной» системой эквивалентов потому хотя бы, что тот же журнал открывался рефератом заметки Дюма «об эквивалентах простых тел».

Кстати заметить, что перепечатка этой работы Дюма в «Nuovo Cimento» сопровождалась комментариями Канниццаро [14], в которых интересны не столько его соображения, не новые после «Sunto», сколько наиболее полный список принимаемых им атомных весов. Из них большая часть представляет собой целые кратные от атомного веса водорода:

O = 16, S = 32, Sc = 80, Te = 128,
N (Az) = 14, P = 31, As = 75, Sb = 122, F = 19, Br = 80, J = 127,
C = 12, Si = 28, W = 134, Mo = 96, Li = 7, Na = 23,
Ca = 40, Fe = 56, Cd = 112, Sn = 118, Mg = 25, Mn = 55,
Ba = 137, Ni = 59, Co = 59, Pb = 207

и лишь несколько — целые кратные «полуатома» водорода:

Cl = 35,5, Al = 37,5, Sr = 87,5, Zn = 65,5.

Обращает внимание в этом списке отсутствие атомного веса ртути, примерно в полтора раза завышенный атомный вес алюминия и ошибочный (может быть, вследствие опечатки) атомный вес вольфрама.

Канниццаро и Авогадро

Канниццаро принадлежит великая заслуга в возрождении теории Авогадро для решения основной проблемы теоретической химии — установления единообразного и



*Бюст А. Авогадро, установленный
после его смерти в Туринском университете*

надежного критерия в определении молекулярных весов и атомного состава как неорганических, так и органических соединений. Благодаря Канниццаро имя Авогадро было извлечено из забвения и вошло в число наиболее известных имен деятелей естествознания. И все же мы уже высказали сомнение в том, что Канниццаро в должной степени был знаком с работами Авогадро. Уже то, что Канниццаро именует теорию (или гипотезу, в данном случае это терминологическое различие не имеет значения) Авогадро то как теорию Авогадро, то как теорию Авогадро и Ампера, то как теорию Авогадро, Ампера и Дюма, иногда даже присоединяя к этим трем именам

еще Годэна, то, как впоследствии, именуется эту теорию теорией Авогадро и Клаузиуса,— все это говорит о том, что он не проводил должного различия между взглядами всех этих физиков и химиков.

Достаточно напомнить³⁰, что, например, у Ампера молекулы простых газообразных веществ — кислорода, водорода, азота — состоят из четырех атомов, а хлора из восьми, что молекула воды состоит из четырех атомов водорода и двух кислорода; что у Дюма не было четкого отграничения понятий «атома» и «молекулы», что формулы органических соединений у него соотносились то с двумя, то с четырьмя объемами пара, что углекислота представляет у него соединение одного объема кислорода с одним объемом «углеродного пара», что хотя Годэн больше всего приближался к Авогадро, но, как обнаружил Гуарески, у Годэна имеются даже текстуальные заимствования у Авогадро³¹, причем он нигде не делает прямой ссылки на итальянского физика. И, конечно, уж нельзя говорить о теории Авогадро и Клаузиуса не только потому, что их первые работы разделены без малого полустолетним промежутком времени, но и потому, что у Клаузиуса не было той теории, которая позволяла бы химикам ею воспользоваться для решения своих насущных задач, для определения молекулярного веса в первую очередь.

Не удивительно, что Гуарески, первый исследователь научной деятельности Авогадро, несмотря на весь пиетет к имени Канниццаро в Италии, довольно прохладно упоминает о нем в своем историко-критическом очерке, предпосланном изданию «Избранных трудов» Авогадро. «Канниццаро, игравший важную роль на Конгрессе в Карлсруа, был тем, кто после смерти Жерара в наибольшей степени способствовал принятию гипотезы Авогадро (которую он называет также гипотезой Авогадро, Ампера, Дюма) во всей ее общности. В своем сочинении «Краткий очерк курса химической философии» (1858 г.) он пролил ясный свет на эту гипотезу, отграничивая, подобно Авогадро,

³⁰ См. Г. В. Быков. Амедео Авогадро. Очерк жизни и деятельности. М., «Наука», 1970, стр. 64 и сл.

³¹ Там же, стр. 76, 79. Гуарески даже замечает, что «вся работа Годэна (1833 г.— *Авт.*) есть не что иное, как краткое изложение статьи Авогадро, переведенной в формулы» (сб. A. A v o g a d r o. Opere scelte. Torino, 1911, p. LXXXV).

молекулу от атома, показал, что гипотеза Авогадро ведет к определению молекулярных весов, а затем и атомных весов, если известны молекулярные веса многих соединений данного элемента и их процентный состав»³².

И в другом месте, перечислив различные «приближения» к той же цели других химиков, Гуарески пишет. «Таким образом, идея унификации атомных весов, как говорится, носилась в воздухе, к ней подходили с различных сторон, и действительно, немного времени спустя, выдвинув ясные и разнообразные аргументы, Канниццаро также выступил с предложением унифицировать атомные веса, приняв в полном объеме закон Авогадро и опираясь на удельные теплоемкости». И тут же Гуарески бросает упрек Канниццаро в том, что тот в своих «Исторических заметках», «где он напоминает о всех аргументах в пользу SiO_2 , приводимых Годэном, Кюном, Эйнбротом, Науманом, Бруком и Миллером, Гмелином, Мариньяком, Розе и т. д., не делает, однако, никакого упоминания о статьях Авогадро, в которых обсуждалась формула кремнезема, окислов и т. д.»³³ Гуарески отмечает также, что, предлагая объяснение работам Девиля по термической диссоциации, Канниццаро упустил из виду, что Жерар несколько раз давал объяснение аномалии паров «окиси перхлорированного метила» $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{O}$ тем, что она разлагается в парах на CCl_4 и COCl_2 ³⁴.

Нам представляется поэтому целесообразным провести систематическое сопоставление основных положений «Sunto» Канниццаро с теми выводами, к которым пришел до него Авогадро.

Канниццаро плотность водорода принимает равной 2, отвергая как менее удобное приравнение ее к 1 (стр. 98). Однако Авогадро в статье 1811 г. останавливается именно на последнем варианте³⁵ (а иногда приравнивал плотность кислорода к 16)³⁶. Но, как мы уже говорили, в данном случае выбор единицы — это вопрос удобства: отношение

³² A. v o g a d r o. Opere scelte, p. LXIII—LXIV. Относительно самого Конгресса в Карлсруэ Гуарески замечает, что это не тема его работы.

³³ Там же, стр. СII. Имеются в виду окислы щелочных и щелочно-земельных металлов.

³⁴ Там же, стр. LXII.

³⁵ Г. В. Б ы к о в. Амедео Авогадро, стр. 30.

³⁶ Там же, стр. 50.

молекулярных весов и производных от них атомных весов остается неизменным.

Канницаро, имея в виду опыты Дюма по определению плотности серы, фосфора и мышьяка, замечает, что вещества в различных аллотропических состояниях могут иметь различный молекулярный вес (стр. 98), но правильное истолкование опытов Дюма, хотя и в другой терминологии, Авогадро дал уже в томе II своей «Физики» в 1838 г.³⁷

Способ определения атомных весов тех элементов, плотность паров которых в виде простых веществ неизвестна, у Канницаро иллюстрируется на примере углерода (стр. 100), но Авогадро все время применял его в своих работах³⁸. Правда, Авогадро определяет и «теоретическое число» — молекулярный вес углерода (вдвое больший, чем атомный), что Канницаро считает «бесполезным и произвольным» (стр. 100), однако сам Канницаро дальше на основании довольно шаткой аналогии пытается решить такой же вопрос для металлов, для которых твердое состояние является основным (стр. 106). Также поступает и Авогадро, принимая сначала, что все молекулы в газообразном состоянии, в том числе теоретически газообразном состоянии, как углерод и металлы, находятся в виде двухатомных молекул. От этого принципа, как мы уже упоминали, он отошел после определения плотности паров фосфора и мышьяка, а еще раньше, в 1821 г., на основании данных Дюдонга и Пти допустил, что молекула ртути «составляет только половину той, которую мы ей приписали», то есть допустил, что молекулы ртути одноатомны³⁹.

Особый интерес представляет, конечно, взгляд Авогадро на молекулярный вес и состав такого ключевого для Канницаро соединения, как каломель (стр. 103).

В 1814 г. Авогадро принимал, что в каломели на 100 весовых частей ртути приходится 18,24 части хлора, а в сублимате (сулеме) примерно в два раза больше. В то же время он показал, что в первом соединении на один объем газообразной ртути приходится два,

³⁷ Там же, стр. 80. Кстати, в 1821 г. Авогадро указал на желательность прямого определения плотности паров серы, фосфора, а также ртути (там же, стр. 52).

³⁸ Там же, стр. 32.

³⁹ Там же, стр. 52 и 82.

а во втором — четыре объема хлора. Так как тогда Авогадро считал еще молекулы ртути двухатомными, следовательно, из объемных отношений вытекает, что каломели можно приписать формулу HgCl_2 , а сублимату HgCl_4 , что соответствует примерно вдвое большему против правильного молекулярному и атомному весу ртути у Авогадро. Такая же картина сохраняется и в его статье 1821 г.

Но уже в 1838 г. на основе определения плотности пара каломели и сублимата Митчерлихом (1833 г.), который нашел их плотность по воздуху соответственно 8,35 и 9,8, Авогадро в томе II своей «Физики» приходит к выводу, что первое соединение представляет собою соединение одного атома ртути с одним атомом хлора, а второе — с двумя атомами хлора ⁴⁰.

И хотя можно отметить, что Авогадро стал писать правильные формулы солей серебра, щелочных металлов и некоторых щелочноземельных металлов до Реньо, еще в работе 1843 г. об атомных объемах у Авогадро имеется большая путаница с атомными весами металлов: принимая правильные атомные веса серебра и натрия, он вдвое занижает атомный вес калия и вдвое завышает атомные веса марганца, кобальта, никеля, железа, меди и цинка ⁴¹. И это уже после появления первых работ Реньо по определению удельных теплоемкостей и по проверке закона Дюлонга и Пти. Таким образом, мы можем констатировать, что в этой части Канниццаро смог бы почерпнуть не так много принципиально важного из работ Авогадро, если не считать, конечно, ошибочного взгляда на состав каломели, основанного на данных Митчерлиха.

Канниццаро был первым, кто зарождавшееся в то время учение о валентности (атомности или основности, как говорили тогда) элементов применил к металлам. Естественно, что после только что сказанного нельзя рассчитывать на то, чтобы отыскать что-либо аналогичное у Авогадро. Но сама мысль об эквивалентности одних элементов другим по их способности к соединению Авогадро не была чужда, если он говорит, как об *общем* правиле, что число атомов (у Авогадро, согласно его терминологии, «молекул») хлора или фтора в их соединениях с

⁴⁰ A. Avogadro. Opere scelte, p. 302.

⁴¹ Там же, стр. 122.

одними и теми же элементами вдвое больше числа атомов кислорода ⁴². Авогадро, по-видимому, не откликнулся на упоминавшиеся выше работы Бино, поскольку первая из них совпала с годом выхода тома II «Физики» Авогадро, где он в последний раз широко рассмотрел литературные данные, относящиеся к его теории.

Как бы то ни было, независимо от того, мог бы или нет Канниццаро извлечь полезные для себя выводы и соображения из работ Авогадро, ясно, что с последними он ознакомился совершенно недостаточно. И если это простительно еще ко времени написания «Sunto», когда Канниццаро только начал входить в историческое изучение соответствующих направлений химии и физики, то это никак не может быть оправдано тем, что при написании «Исторических заметок» он ставил себе ограниченные задачи, отбирая наиболее рельефные факты, имеющие непосредственное отношение к поставленной им цели (стр. 74).

Тем не менее изучение трудов Авогадро, для того чтобы извлечь из них эти факты или хотя бы познакомиться с трактовкой, которую дает им Авогадро, с точки зрения своей теории, представлялось совершенно естественным, тем более что Канниццаро отводит много места подробному изложению работ других ученых.

Естественно напрашивается вопрос, почему так произошло, почему Канниццаро не познакомился должным образом с работами Авогадро, хотя они в буквальном смысле слова были к нему ближе, чем работы Берцелиуса, французских, немецких или английских химиков. Нам представляется, что здесь проявили себя две причины. Первая — предубеждение против Авогадро и в том числе со стороны Пириа ⁴³, когда казалось, что у Авогадро можно заимствовать лишь то, что было апробировано такими авторитетами, как Ампер и Дюма. Вторая причина заключается в том, что при всей глубине и добросовестности анализа изученных Канниццаро работ он все же остался историком науки дилетантом, ибо с профессиональной точки зрения было бы недопустимо столь произвольно ограничить поле своего зрения, как это сделал Канниццаро.

⁴² Там же, стр. 52.

⁴³ См. Г. В. Быков. Амедео Авогадро, стр. 77—78.

Международный конгресс химиков в 1860 г.

3—5 сентября 1860 г. в г. Карлсруэ (Великое герцогство Баден) был созван первый Международный конгресс химиков. Созван он был по инициативе Кекуле, тогда профессора химии в Генте (Бельгия). История организации и хода Конгресса была нами поэтому описана в очерке жизни и научной деятельности Кекуле⁴⁴. Здесь нет смысла повторять сказанное там, и поэтому мы ограничимся самыми краткими напоминаниями⁴⁵. Основную организационную работу взял на себя Вельтцин, руководитель химического института Высшей технической школы в Карлсруэ. Под приглашением, разосланном химикам разных стран, принять участие в Конгрессе стояло 45 подписей; от Италии две: Канниццаро и Пириа (последний, однако, на Конгресс не приехал, и вторым представителем Италии на Конгрессе был Павезе из Падуи).

Основной замысел инициаторов Конгресса (к ним кроме Кекуле и Вельтцина следует добавить Вюрца) хорошо пояснил в своем вступительном слове Вельтцин: «Мы собрались для определенной цели — для того чтобы сделать попытку подготовить соглашение по некоторым пунктам, важным для нашей прекрасной науки. При чрезвычайно быстром развитии химии, особенно накоплении массы фактического материала, расхождение между теоретическими взглядами исследователей и выражениями их в словах и символах становится столь большим, что оно затрудняет взаимное понимание и особенно невыгодно для преподавания. И все же, учитывая важность химии для остальных наук, ее необходимость для техники, представляется в высшей степени желательным и необходимым придать ей точную форму, позволившую бы изучить ее как науку в относительно короткие сроки»⁴⁶.

На первом пленарном заседании Конгресса, где Кекуле выступил с разъяснением проблем, которые следует вы-

⁴⁴ Г. В. Бывков. Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М., «Наука», 1964, гл. 8.

⁴⁵ См. также М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии, гл. 5.

⁴⁶ Здесь и далее мы будем цитировать протоколы Конгресса, впервые в полном виде опубликованные Аншоцем: R. A n s c h ü t z. August Kekulé, Bd. 1. Berlin, 1929, S. 671—688.

нести на обсуждение участников (заранее решено было, что постановка докладов с изложением различных точек зрения нецелесообразна), была создана представительная комиссия для формулировки вопросов, вызывающих разногласия. Главнейшие из этих вопросов — установление различия между терминами *атом* и *молекула*⁴⁷. Второй существенный вопрос был сформулирован так: «Желательно ли привести в соответствие с прогрессом науки химическое обозначение?» С ним, разумеется, связан и вопрос: «Следует ли принять снова принципы Берцелиуса относительно обозначений, внося в них некоторые изменения». Любопытно, что, как выяснилось в прениях, первоначально этот вопрос был сформулирован на комиссии так, что вместо имени Берцелиуса стояло имя Жерара и замена была сделана по инициативе Дюма. По всем этим пунктам ввиду наметившихся разногласий голосования не было.

Протоколы дают очень скупые и отрывочные сведения о содержании выступлений участников дискуссии. Имеются только два исключения. Первое — это упомянутая речь Кекуле на первом пленарном заседании и второе — речь Канниццаро в начале третьего (и последнего) заседания. Сам по себе текст этой речи, видимо, представляет объединение нескольких выступлений Канниццаро, так как и в протоколах упомянуто о его выступлении на втором заседании с добавлением, что «аргументы, развитые оратором, воспроизведены полностью (*in extenso*) в протоколах третьего заседания Конгресса». Речь эта настолько пространна и так отработана, что представляет, наверное, текст самого автора, переданный им в секретариат Конгресса для опубликования, тем более что стенограмма на Конгрессе не велась.

В пользу этого предположения говорит и письмо Вюрца к Канниццаро от 15 октября 1860 г., где Вюрц просит прислать резюме выступления Канниццаро, необходимое для составления отчета о трудах Конгресса. «Вы меня бесконечно обяжете, — писал Вюрц, — если сделаете это немедленно. Конечно, мне известно то, что Вы сказали — и так хорошо сказали, — но я предпочел бы, чтобы Вы сами составили резюме» [85, стр. 364].

⁴⁷ Относительно термина *эквивалент* было единодушно принято решение считать это понятие эмпирическим и не зависящим от понятий молекулы и атома.



Август Кекуле

Эту речь Канниццаро мы приведем полностью ниже. При комментировании ее мы воспользуемся двумя описаниями хода Конгресса, появившимися в русской печати: одно из них принадлежит Менделееву⁴⁸ и написано в виде послания к Воскресенскому, второе — анонимное, но, судя по содержанию, также принадлежит одному из участников Конгресса⁴⁹. Менделеев упоминает о пространным выступлении Канниццаро уже на первом заседании Конгресса (о чем протоколы ничего не говорят). «При этих рассуждениях (о различии атомов и молекул), — пишет Менделеев, — наиболее определенное и, без сомнения, наи-

⁴⁸ Перепечатано в кн.: Д. И. Менделеев. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 660—669.

⁴⁹ Перепечатано в кн.: Н. А. Фигуровский, Ю. И. Соловьев. Николай Николаевич Зинин. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 199—203. Однако никаких данных о том, что эта заметка принадлежит Зинину, нет. Кроме Менделеева и Зинина участниками Конгресса от России были: Шишков (он был избран одним из пяти секретарей Конгресса и поэтому, пожалуй, был наиболее информированным из русских участников), Савич, Натансон и Лесинский.

более оригинальное и цельное мнение было выражено генуэзским профессором Канниццаро. Постараюсь изложить его в немногих словах: сохраняя только сущность, я не могу, конечно, передать вам того воодушевления, той здоровой энергии, вполне сложившегося убеждения, которые так могущественно действовали на слушателей. ...Одушевленная речь Канниццаро по справедливости была встречена общим одобрением».

Речь Канниццаро

«Канниццаро берет слово, чтобы выступить против второго предложения. Мне кажется весьма мало приемлемым и еще менее логичным стремиться отодвинуть науку ко временам Берцелиуса для того, чтобы заставить ее пройти снова путь, который она уже проделала. В самом деле, в систему Берцелиуса уже были внесены одно за другим изменения, и эти изменения привели нас к системе формул Жерара. Преобразование, внесенное в науку, произошло отнюдь не внезапно, и оно прошло через переходные формы,— оно было следствием постепенного прогресса. Если бы Жерар не предложил этих изменений, они были бы выдвинуты Уилямсоном, Одлингом или каким-либо другим химиком, принимавшим участие в развитии науки. Источник, из которого проистекала система Жерара, это теория Авогадро и Ампера относительно единообразной конституции тел в газообразном состоянии. Эта теория привела нас к взгляду на молекулы некоторых простых тел как на способные к последующему делению. Дюма понял значение теории Авогадро и всю широту следствий из нее. Он поставил такой вопрос: существует ли согласие между выводами из теории Авогадро и результатами, получаемыми другими методами, служащими для определения относительных весов молекул? Обнаружив, что наука была еще бедна экспериментальными результатами такого рода, он решил собрать их как можно больше, прежде чем *позволить себе сделать какое-либо общее заключение по этому вопросу*. Итак, он принялся за работу и с помощью метода, примененного им для определения плотности паров, обогатил науку ценными результатами. Но, по-видимому, он никогда не считал их вполне достаточными, чтобы извлечь из полученных результатов общее заключение, которое имелось в виду.

Несмотря на эту осторожность, которую, как показал Дюма, необходимо было соблюдать, можно сказать, что именно он вывел химиков на путь, ведущий к теории Авогадро, что именно ему, более чем кому-либо другому, мы обязаны привычкой избирать для летучих тел формулы, соответствующие тому же самому объему, что и объем, занимаемый хлороводородной кислотой или аммиаком.

Это влияние школы Дюма обнаружилось самым явным образом в статье одного из его учеников, а именно Годэна, безоговорочно принявшего теорию Авогадро. Он установил очень четкое различие между словами *атом* и *молекула*, в результате чего он смог согласовать с теорией все факты. Это различие было уже проведено Дюма, который в своих лекциях по химической философии назвал молекулу *физическим атомом*. Безусловно, это разграничение образует одну из основ системы Жерара.

Годэн был гораздо последовательнее и гораздо вернее теории Авогадро, чем много позднее сам Жерар. Используя новые экспериментальные данные относительно плотностей паров, Годэн установил, что атомы не всегда представляют собою одинаковые доли молекул простых тел, то есть, что их молекулы не всегда образованы одним и тем же числом атомов, что, в то время как в молекулы кислорода, водорода и галоидных тел входят 2 атома, молекула ртути состоит из одного-единственного атома. Годэн в конечном итоге пришел к сравнению состава равных объемов спирта и эфира для того, чтобы таким путем найти относительный состав их молекул. Но он не постиг всех следствий из этого сравнения, и химики забыли о его идее. И тем не менее это сравнение стало одним из отправных пунктов для реформы, предложенной Жераром.

Другие химики, среди которых можно назвать Праута, также приняли теорию Авогадро и пришли к таким же самым общим выводам, что и Годэн.

Что же сделал Жерар при таком состоянии науки?

Он принял теорию Авогадро с ее следствиями о делимости атомов (здесь: молекул.— *Авт.*) простых тел, он применил эту теорию для заключения об относительной конституции молекул водорода, кислорода, хлора, азота, хлороводородной кислоты, воды и аммиака. Если бы

он остановился на этом, он не пошел бы дальше Авогадро и Дюма. Но он подверг затем генеральной проверке все формулы органической химии и заметил, что все эти формулы, если они отвечают равным объемам хлороводородной кислоты или аммиака, подтверждаются всеми реакциями и всеми химическими аналогиями. Он задумал тогда изменить формулы, которые представляли исключение из правила, введенного в привычку Дюма. Жерар попытался показать, что причины, в силу которых правило о равных объемах отстранялось, лишены основания. Свести формулы всех летучих тел органической химии к равным объемам — таков был исходный пункт реформ, предложенных Жераром. Изменение атомных весов некоторых простых тел и раскрытие отношений между гидратами (как кислотными, так и основными) и водой было следствием первых шагов. Что же произошло дальше? Памятные опыты Уильямсона по этерификации, смешанным эфирам и кетонам, такие же опыты Жерара над ангидридами кислот, Вюрца над алкогольными радикалами и т. д. — все они один за другим подтверждают то, что Жерар предвидел как следствие своей системы. Таким образом, с химией произошло нечто аналогичное тому, что было и с оптикой, когда в нее была введена волновая теория. Эта теория позволила предвидеть с замечательной точностью факты, которые позднее нашли экспериментальное подтверждение. Система Жерара в химии была не менее плодотворна по точности предвидений. В истории науки она тесно связана со всеми предшествующими ей химическими работами и с последующим, обязанным ей прогрессом. Она не представляла собой резкого скачка или изолированного факта. Это был закономерный шаг вперед, внешне небольшой, но великий по своим результатам. Отныне нельзя вычеркнуть эту систему из истории науки, можно и должно ее обсуждать и видоизменять, но именно ее надо взять в качестве исходного пункта, когда речь идет о введении в науку системы формул, соответствующей современному состоянию наших знаний. Некоторые химики, пожалуй, скажут, что разница между формулами Жерара и Берцелиуса очень маленькая, потому что, например, формула воды одна и та же в обеих системах. Но здесь надо поостеречься. Внешне разница очень мала, но она велика по существу. Берцелиус находился под влиянием идей Даль-

тона. Идея различия между атомом и молекулой никогда не вмещалась ему в голову. В своих рассуждениях он подразумевал, что атомы всех простых тел, относительно физических сил, суть единицы одного и того же порядка, что и сложные атомы. Именно по этой причине он вначале принял, что равные объемы содержат одинаковое число атомов. Вскоре он заметил, что это правило может применяться только к простым телам, и в течение всей своей научной карьеры при выборе формул он не придавал никакого значения атомам сложных тел. Он даже был вынужден ограничить правило равных объемов очень небольшим числом простых тел, а именно теми, которые являются постоянными газами, вводя таким образом в конституцию газов и паров различие, с которым никогда не смог бы согласиться ни один физик. Наоборот, Берцелиус сделал предположение, что молекулы часто образуют массу, которая входит целиком в соединение. Именно это он назвал *двойными атомами*. Таким образом, он принял, что вода и хлороводородная кислота содержат одинаковое количество водорода, — количество, равное двум соединенным физическим молекулам.

Вы видите, господа, какое глубокое различие существует между идеями Берцелиуса и идеями Авогадро, Ампера, Дюма и Жерара.

Я удивлен, что Кекуле принял предложение комиссии, — Кекуле, который в своей книге сказал, что Жерар — первый и единственный — понял атомную теорию.

Надеюсь, я показал, — продолжает Канниццаро, — что в качестве отправного пункта для обсуждения формул надо взять формулы Жерара, но я не утверждаю, что надо принять их все такими, какими он их предложил. Будучи далек от этого, я попытался несколько лет назад внести в них некоторые изменения таким образом, чтобы избежать непоследовательностей, которые, на мой взгляд, существуют в системе Жерара. В самом деле, интересно взглянуть, как этот химик отрицал теорию Авогадро после того, как она послужила ему основанием для его реформ. Вот как говорит он сам: «Имеются молекулы, отвечающие 1, 2 и 4 объемам, так же как и отвечающие $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{4}$ объема» (*Comptes rendus des travaux de chimie. Année 1851, p. 146*). И он продолжает (*Ibid., p. 147*) так: «Может быть, покажется удивительным, что я выдвигаю такой тезис, тогда как я рекомендовал и

еще рекомендую каждый день применять в органической химии правильное обозначение, представляя все летучие тела одним и тем же числом объемов, двумя или четырьмя. Химики, которые увидят в этом два противоречивых утверждения, забывают, что я никогда не считал указанный принцип, относящийся к молекулам, истиной, а принимал его как дополнительное условие для приобретения знаний о законах или отношениях, которые в результате произвольного или применимого к особым случаям обозначения ускользают от внимания наблюдателя».

Имелись, конечно, факты, которые заставляли Жерара отвергать теорию Авогадро, но имелись также и необоснованные гипотезы. Такими фактами были плотности паров моногидратированной серной кислоты, аммонийных солей и перхлорюра фосфора.

Вы уже знаете, господа, что по случаю опубликования статьи Девилля относительно диссоциации некоторых соединений под влиянием тепла, я первым попытался истолковать факты существования таких аномальных плотностей, предположив, что вещества, с которыми имеют дело, раздваиваются и что в действительности при определении этих плотностей взвешивают смесь паров. Вслед за мной Г. Копп, со своей стороны, предложил такое же истолкование.

Я не буду повторять здесь доводы, которые мы приводили в пользу такого истолкования. Я только добавлю, что один из участников этого Конгресса только что мне рассказал, что точка кипения серной кислоты сохраняется почти постоянной при весьма различных давлениях — факт, который показывает, что речь идет здесь не о точке кипения, а о точке разложения⁵⁰. Я уверен в том, что другие факты подтвердят истолкование, данное нами аномальным плотностям, и заставят, таким образом, исчезнуть сомнения, еще сохраняющиеся, по-видимому, у некоторых ученых относительно теории Авогадро.

Но независимо от фактов, только что мною названных, имелись также необоснованные гипотезы, заставлявшие Жерара отстраниться от теории Авогадро. Я покажу, как это было.

Жерар принимал как доказанную истину, что все

⁵⁰ По-видимому, это был Д. И. Менделеев. См. Г. В. Быков. Вопросы истории естествознания и техники, вып. 2(35), 1971, стр. 47.

металлические соединения обладают формулами, аналогичными формулам соответствующих соединений водорода. Приняв это, он придал хлорюрам ртути формулы HgCl , Hg_2Cl , полагая, что молекула свободной ртути образована, как и молекула водорода, из двух атомов. Заметим, что плотности паров приводят к иному выводу. В самом деле, чтобы представить состав равных объемов пяти следующих тел: водорода, хлороводородной кислоты, ртути, хлорюра закисной ртути, хлорюра окисной ртути, мы имеем следующие формулы:



Сравнение этих формул показывает нам, что в молекулах свободной ртути и ее двух хлорюров имеется одно и то же количество ртути, выражаемое как Hg_2 , что хлорюр закисной ртути аналогичен хлороводородной кислоте, тогда как хлорюр окисной ртути содержит в молекуле вдвое большее количество хлора.

Отсюда следует, что та же самая причина, которая привела нас к удвоению атома углерода, должна также побудить нас удвоить атом ртути. Это значит, что количество ртути, выраженное как Hg_2 в предшествующих формулах, представляет один-единственный атом. Очевидно, что в данном случае атом равен молекуле свободного тела, что в ртутных солях этот атом эквивалентен двум атомам водорода. Другими словами, применяя ныне общепринятый способ выражения, в солях закисной ртути она одноатомна, в солях окисной ртути — двухатомна так же, как радикалы гликолей Вюрца.

Важно теперь заметить, что, удвоив атомный вес ртути, как это было сделано с атомным весом серы, мы пришли к числам, находящимся в согласии с законом удельных теплоемкостей. Но, удвоив атомный вес ртути, мы приходим по аналогии к удвоению атомных весов меди, цинка, свинца, олова и т. д., — одним словом, введению в систему атомных весов Реньо, которые находятся в соответствии с удельными теплоемкостями, изморфизмом и химическими аналогиями.

Это разногласие между системой Жерара и законом удельных теплоемкостей, так же как и изморфизмом, действительно достойно сожаления. Это разногласие привело к двум различным химиям — одной, которая, занимаясь неорганическими телами, придавала большое значе-

ние изоморфизму, и другой, которая, изучая органические тела, никоим образом не принимала его в расчет,— так что одни и те же тела могли и не иметь одинаковых формул в обеих химиях. Разногласие, которое я только что подчеркнул, произошло оттого, что система Жерара не была последовательна во всех своих частях.

Плотности паров дают средство для определения молекулярных весов как простых тел, так и сложных. Удельные теплоемкости служат для контроля над весами атомов, но отнюдь не молекул. Изоморфизм раскрывает аналогии в молекулярной конституции.

В поддержку изменений, которые я предложил для атомных весов некоторых металлов, я приведу следующие факты. Все летучие соединения ртути, цинка, олова, свинца содержат количества металла, выражаемые в обычном обозначении как Hg_2 , Zn_2 , Sn_2 , Pb_2 . Одного этого факта достаточно, чтобы показать нам, что эти количества представляют собою истинные атомы данных металлов. Можно бы также привести тот факт, что существует три оксалата калия и аммония (одноатомных радикалов), тогда как существует только два оксалата бария и кальция (двухатомных радикалов). Но в данный момент я не настаиваю на этом пункте, и я не могу отрицать, с другой стороны, что имеется случай, когда атомный вес, полученный путем сравнения состава молекул, находится в несогласии с атомным весом, основанном на удельной теплоемкости. Этот случай относится к углероду. Но может быть, что здесь закон удельных теплоемкостей остается завуалированным другими причинами, которые примешиваются к удельной теплоемкости.

В заключение, господа, я предлагаю вам принять систему Жерара, имея в виду изменения, которые я предложил внести в атомные веса некоторых металлов и в формулы их солей.

И если мы не сможем прийти к соглашению о том, чтобы открыто принять основу новой системы, удержимся, по крайней мере, от высказывания противоположного суждения, которое останется безрезультатным, будьте в этом уверены. В самом деле, мы не можем помешать тому, чтобы система Жерара приобретала каждый день сторонников. Уже сегодня она принята большинством молодых химиков — тех, кто участвует самым активным образом в прогрессе науки.

Ограничимся в этом случае тем, что придем к соглашению, позволяющему избежать путаницы, происходящей от употребления тождественных символов, которым придают различное значение. Так, например, вводя в общее употребление уже установившийся обычай, мы могли бы принять перечеркнутые буквы для выражения удвоенных атомных весов».

Однако выступления Канниццаро на Конгрессе не ограничивались вопросами, которые он обсуждал в своей речи. Несомненно, что в нее вошли только важнейшие вопросы, стоявшие перед участниками Конгресса. Так, ни в речи, ни в протоколах Конгресса не упомянуто о выступлении Канниццаро по вопросу об эквивалентах, который был отделен, как мы уже упоминали, от вопросов об атоме и молекуле и, собственно говоря, был снят как сравнительно малосущественный с повестки дня Конгресса, а вскоре после него и совсем потерял всякое значение. Начало первого выступления Канниццаро на Конгрессе, как следует из заметки Менделеева, однако, было посвящено как раз эквивалентам: «Никогда и никто, — говорил Канниццаро, — не проводил через всю химию теорию эквивалентов, в смысле не паев (атомов. — *Авт.*), а количеств тел, заменяющих друг друга ... От полного ее применения нужно было отказаться уже тогда, когда была открыта первая многоосновная кислота — фосфорная. Как скоро мы признаем многоосновность, мы должны отказаться от желания выразить формулами эквивалентные количества. В самом деле, на то же количество KNO_2 действуют и HNO_6 , и $\text{P}_{1/3}\text{NO}_{8/3}$ и C_2HO_4 ⁵¹. Эти формулы выражают эквиваленты кислот, но, не говоря о том, что их невозможно употреблять, они не могут быть приняты и потому, что эквивалент одного и того же тела изменяется. Не то должны выражать формулы, не то значение давали им и все химики начиная с Берцелиуса. Формулами всегда хотели выразить количество тел, входящее в реакцию, называя это количество то атомом, простым или сложным, то частицею (молекулой. — *Авт.*)».

⁵¹ Приведенные формулы, отвечающие гидроокиси калия, азотной, ортофосфорной и муравьиной кислотам, написаны с применением символов, соответствующих эквивалентным весам углерода ($\text{C} = 6$) и кислорода ($\text{O} = 8$).

Более интересны полемические выступления Канниццаро против Кекуле, отстаивавшего и в своей речи, и в отдельных репликах необходимость различения понятий химической и физической молекулы. Менделеев позицию Кекуле характеризует следующим образом: «...он полагает, что частицы тел, действующие в явлениях теплоты, не те, какие мы находим в твердых, жидких и газообразных телах, и не те, какие вступают в реакции». О выступлениях по этому поводу Канниццаро Менделеев не упоминает, однако автор анонимной заметки отмечает, что ему (Кекуле) «возражал... блестящею импровизацией генуэзский химик Канниццаро. Для него существует частица тела именно тогда, когда она находится в газообразном состоянии, и эта частица остается тою же как для физики, так и для химии». Так именно излагают позицию Канниццаро и протоколы Конгресса. После выступления Кекуле на первом заседании комиссии Канниццаро замечает, что он не может понять, что подразумевается под химической молекулой. «Для него существует только физическая молекула, а закон Ампера и Авогадро составляет основу также для соображений, относящихся к химической молекуле. Последняя есть не что иное, как газовая молекула». После выступления Кекуле на втором пленарном заседании Канниццаро, согласно протоколам, «берет слово, чтобы заметить, что, как ему представляется, в разграничении между физической и химической молекулами нет ни необходимости, ни ясности». Несмотря на такую категоричность заявления Канниццаро и несмотря на то, что на Конгрессе Кекуле по этому вопросу проигрывал спор Канниццаро и положение спас Вюрц, предложивший отложить этот вопрос как второстепенный, все же нельзя сказать, что Канниццаро был безоговорочно прав⁵².

Наконец, Менделеев еще упоминает о возражении Канниццаро в адрес Дюма, когда он, председательствуя на последнем заседании Конгресса, предложил оставить неорганическую и органическую химию идти своими путями, взять новые атомные веса для органической и сохранить старые для неорганической. «По мнению Дюма, придумать пай (атомные веса.— *Авт.*), удовлетворяющие физическим свойствам, невозможно. Лучший способ согла-

⁵² Мы не можем входить здесь в подробности и приводить примеры, см. Г. В. Быхов. Август Кекуле, стр. 102 и сл.

сить все требования — принять старые пай Берцелиуса, введя в них поправки, требуемые новыми успехами.

Вюрц и Канниццаро заметили Дюма, что, «введя поправки в пай Берцелиуса, мы получим именно пай, требуемые новой гераровской (жераровской.— *Авт.*) теорией». Известно, однако, что Дюма нашел сторонников, в том числе, судя по протоколам, того же Вюрца, а также Кеккуле, которого за это в своей речи упрекнул Канниццаро. В «Исторических заметках» он упоминает об этой истории с неожиданным возвращением к формулам Берцелиуса. Он отмечает, что за год до Конгресса была опубликована прекрасная статья Мариньяка «О применении кристаллических форм к определению атомных весов простых тел», что в ней Мариньяк высказывается за реставрацию атомных весов Берцелиуса, хотя и с изменениями, сближавшими его систему атомных весов с системой Канниццаро. В протоколах Конгресса вообще не упомянуто о выступлении Мариньяка, однако Канниццаро пишет: «...предложение Мариньяка появилось в виде как бы простой реставрации системы, а также идей Берцелиуса. Некоторые химики, последователи унитарной системы, все-таки приняли его, вероятно, по той причине, которая была позднее объяснена Вюрцем на стр. 23 его лекций по теоретическим вопросам химической философии, читанных им во Французском (точнее Парижском.— *Авт.*) химическом обществе в 1863 г., то есть это была дипломатическая уловка с целью успокоить *недоверчивость* и *опозицию* старых химиков и привести их так, чтобы они того и не подозревали, к идеям Жерара, скрывая от них имя знаменитого и несчастного химика.

Я возражал тогда, доказывая, что реставрация системы атомных весов Берцелиуса будет представлять большую двусмысленность, введенную в науку, если одновременно не будет провозглашено полное падение его аддитивного дуализма и идеи двойных элементарных атомов (двойных относительно объема, теплоемкости и изоморфизма, но единичных, по химическим соображениям), т. е. если открыто не будут приняты основные идеи Жерара, развитые, измененные и завершенные таким образом, как они изложены в моем «*Sunto di filosofia chimica*» [82, стр. 291].

Из реплик в адрес Канниццаро на самом Конгрессе в протоколах отмечена только одна. Но как раз она пред-

ставляет большой интерес. А именно, Кекуле заявил, что он «полностью разделяет мнение, выраженное Канниццаро» (в его речи), «однако, как ему кажется, сто́ит сделать оговорку по поводу одной детали. Канниццаро представляет хлорюр закисной ртути как HgCl ($\text{Hg} = 200$). Кекуле кажется более рациональным рассматривать его как аналог голландской жидкости (то есть хлористого этилена.— *Авт.*), а именно как составленный из Hg_2Cl_2 ($\text{Hg} = 200$), и принять, что при переходе в пар молекула Hg_2Cl_2 расщепляется». И здесь Кекуле был ближе к истине (см. примечание на стр. 103).

На Конгрессе в Карлсруэ голосование носило не императивный, а скорее информационный характер, да по главным вопросам оно и не проводилось. Тем не менее можно говорить о положительных результатах Конгресса — о том, что он, как могучий катализатор, способствовал успеху реформы атомно-молекулярной теории, начатой Жераром и завершенной Канниццаро. И этим успехом, можно повторить, Конгресс был в первую очередь обязан Канниццаро. После Конгресса, по словам Л. Мейера, когда он познакомился еще с «Sunto»⁵³, «пелена спала с глаз, и появилось чувство спокойной уверенности». Менделеев считал, что решающее значение для развития его идей, приведших к периодическому закону, имел 1860 г. и особенно соображения, высказанные на Конгрессе химиков Канниццаро. «Я рассматриваю его (Канниццаро) как своего предшественника, потому что установленные им атомные веса послужили мне необходимой точкой опоры»⁵⁴. Хотя после Конгресса в Карлсруэ система атомных весов стала интенсивно разрабатываться (Канниццаро никогда не давал полной таблицы атомных весов), и в этом принимали участие многие химики (Вюрц, Одлинг, Л. Мейер и др.), открытие Менделеевым периодического закона и разработка им метода теоретического исправления уже известных и даже предсказания атомных весов еще неизвестных элементов стало решающим для утверждения новой системы атомных весов⁵⁵.

⁵³ Оттиски «Sunto», по-видимому, после отъезда Канниццаро участникам Конгресса роздал Павезе.

⁵⁴ См. N. A. Figurovski. Gazz. chim. ital., 1961, vol. 91, p. 32.

⁵⁵ В. И. Куринной. Очерк развития химической атомистики в XIX веке. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 147 и сл.

Такое же плодотворное влияние оказал Конгресс в Карлсруэ и на органическую химию. Бутлеров в своем «Историческом очерке» считает самым существенным успехом химии за последние 40 лет установление понятия о «химической частице», то есть о молекуле. «Ныне оно лежит в основе всех других обобщений, так что современную химию можно по праву назвать частичной (т. е. молекулярной.— *Авт.*) химией. Затем, по установлению этого понятия, развилось понятие об относительной конституции, или о химическом строении»^{55a}.

Сам Канниццаро в «Исторических заметках» писал, что многие химики уже последовали его предложению открыто принять унитарную систему в атомно-молекулярной теории «за исходную точку и за основание химической теории, выводя из нее как следствие закон атомов, конституцию молекул простых тел, кислот и солей и другие идеи, собственно говоря, и составляющие унитарную систему» [82, стр. 291—292].

И тем не менее картина развития атомно-молекулярной теории не была столь идиллической, как можно было бы заключить по только что сказанному. Ее развитие после Конгресса в Карлсруэ и выступлений на нем Канниццаро подчинялось не только «внутренней логике», но на него оказали тормозящее влияние факторы, о которых мало говорят историки химии.

В защиту атомной и структурной теории. Канниццаро против Кольбе

Выше мы привели выдержку из «Исторических заметок» Канниццаро, и в конце ее как-то загадочно звучат слова о «суровом порицании нового направления в химии» (стр. 44). Через год в Фарадеевской речи Канниццаро уже более определенно указывает адрес и место действия: дебаты, проходившие в Лондонском химическом обществе, за два года до выступления Канниццаро. Но только в 1965 г. появилась обстоятельная статья Брока и Найта⁵⁶, из которой впервые выяснилось в полном объеме,

^{55a} А. М. Бутлеров. Сочинения, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 169.

⁵⁶ W. H. Brock, D. M. Knight. The atomic debates; «Memorable and interesting evenings in the life of the Chemical Society».— *Isis*, 1965, vol. 56, p. 5—25.

что в этих дебатах нападению подверглась основа всех новейших теорий химии того времени — атомистическая гипотеза — и что критика ее шла в первую очередь в методологическом плане. Так как в то время структурная теория достигла уже больших успехов, в частности в объяснении явлений изомерии (периодический закон был только что открыт, и инкубационный период его признания еще не закончился), то из теорий, частных по отношению к атомно-молекулярной теории, в первую очередь подверглось атаке учение о строении молекул.

На этой дискуссии, к которой, как мы постараемся показать, прямое отношение имеет и Фарадеевская речь Канниццо, мы еще вернемся, пока же заметим, что антиатомистическое поветрие вовсе не ограничивалось Англией.

Во Франции противником классической теории химического строения, стереохимии, периодического закона выступал Берто, до 90-х годов придерживавшийся символов элементов, отвечающих их эквивалентным весам, и выражавший конституцию соединений при помощи уравнений их образования. В основе этого нигилизма по отношению к теоретической части химии лежало еще общее отрицательное отношение к атомно-молекулярной теории. «Понятие молекулы, с точки зрения наших положительных знаний, неопределенное, в то время как другое понятие — атом — чисто гипотетическое», — утверждал Берто в полемике с Вюрцем, иронически замечая, что Вюрц «видел» атомы⁵⁷. Однако понимал Берто «положительные знания» чисто по-позитивистски, и позитивизм был явной основой его методологических принципов⁵⁸. Что позитивистский подход влиял самым непосредственным образом на научную деятельность ученого, показывает пример другого крупного французского химика Сент-Клар Девилля, который отвергал истолкование своих опытов по термической диссоциации, предложенное Канни-

⁵⁷ Ю. С. Мусабеков. Марселен Берто. 1827—1907. М., «Наука», 1965, стр. 206. Об отношении Берто к структурной теории см. Г. В. Быков. История классической теории химического строения, стр. 239 и сл.

⁵⁸ J. Jacques. Le vitalisme et la chimie organique pendant la première moitié du XIX^e siècle.— Rev. Hist. Sci. (Paris), 1950, vol. 3, p. 32—66. См. также М. Джур. История химии. М., «Мир», 1966, стр. 325.

царо и другими, на том основании, что, как он говорил: «Я не допускаю ни закона Авогадро, ни атома, ни молекулы, ибо я отказываюсь верить в то, что я не могу ни видеть, ни вообразить»⁵⁹.

Очень сходных методологических установок придерживался и Меншуткин в своих выступлениях против теории химического строения (стр. 80), который прямо ссылался на Бертло в поддержку своих взглядов. «Стремясь остаться в своих выводах на опытной почве, Бертло разделяет воззрения унитарного учения относительно невозможности знать внутреннее строение веществ и соответственно смотрит на значение химических формул»⁶⁰.

Несколько раньше Меншуткин аналогичным образом ссылается и на Кольбе⁶¹. Кольбе в Германии был таким же последовательным и непримиримым противником атомно-молекулярного учения и структурной теории, как и Бертло во Франции. Его полемические высказывания против структурной теории и противопоставление ей своеобразной теории замещения послужили Канниццаро поводом для того, чтобы выступить со своими замечаниями, и притом в том же 1871 г., когда были им написаны «Исторические заметки», и за год до Фарадеевской речи, К этому выступлению Канниццаро мы еще вернемся, а теперь обратимся к дебатам в Лондонском химическом обществе.

Грубо говоря, участников дискуссии можно разбить на три группы. К первой группе относятся последовательные атомисты, считающие, что полученные до того времени доказательства плодотворности и правильности предсказаний атомистической гипотезы, хотя они и косвенные, достаточны, чтобы не сомневаться в существовании атомов. Могут быть два оттенка во взглядах этой группы ученых: одни считают, что атомы действительно неделимы; другие полагают, что они в принципе делимы, но только не средствами науки того времени⁶². Ко второй группе относятся, по определению Брока и Найта, *праг-*

⁵⁹ Цитируется по кн.: М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии, стр. 285.

⁶⁰ Н. Меншуткин. Очерк развития химических воззрений. СПб., 1888, стр. 294.

⁶¹ Там же, стр. 289.

⁶² Такой точки зрения, например, придерживался впоследствии Бутлеров.

матики, принимающие атомно-молекулярную гипотезу как своего рода «интеллектуальную модель», позволяющую координировать химический материал и делать полезные предсказания. Наконец, к третьей группе, опять-таки по определению Брока и Найта, принадлежат *позитивисты*, полностью отрицающие атомистическую гипотезу и отказывающиеся ею пользоваться примерно по тем же соображениям, что и Сент-Клэр Девиль.

Корни этих направлений в Англии ведут в первую половину XIX в., чуть ли не к следующему дню после опубликования гипотезы Дальтона. В 60-х годах XIX в. полемику открыл профессор химии в Оксфорде Броди, бывший ученик Либиха и бывший сторонник атомизма, участник Конгресса в Карлсруэ, затем, однако, ставший противником атомизма. В 1866 г. он опубликовал статью, а в 1867 г. прочитал в Химическом обществе лекцию под названием «Идеальная химия», которая получила широкий и почти восторженный отклик. Крукс написал о ней отчет под заглавием «Химия будущего». А между тем Броди по праву можно было отнести к позитивистам, согласно приведенной выше классификации, ибо его идеи «казались независимыми, если не разрушительными, для простой атомистической веры». Броди не только утверждал, что в проникнутой атомизмом химии много изменений, но нет прогресса, что химия сошла с рельс философии и т. п., но и предложил систему новых символов химических операций и правил пользования ими, которые позволяют вести расчеты «числа и природы операций», в результате которых образуются химические вещества. Нельзя считать априори систему Броди каким-то нонсенсом, из нее, например, считали возможным получить ответ на вопрос о разложимости элементов. Вероятно, эта система представляла собою своего рода математическую модель совокупности химических процессов, ограниченную, подобно функциональным моделям, определенной областью применения (так, например, Броди не удалось включить в эту область факты изомерии). О математической ее природе говорит и то, что Броди применил для ее построения булевскую алгебру. Но кроме Буля Броди выражает свою наибольшую признательность еще Жерару за «его позитивистское истолкование смысла того, что представляют собой (химические) символы — не структуру, а рецепт (recipes)».

Уилямсон был президентом Химического общества, когда Броди читал там лекцию, и в 1869 г., накануне окончания своих полномочий, Уилямсон прочитал свою известную лекцию об атомной теории⁶³. Будучи последователем Конта в методологическом плане, Уилямсон считал возможным сочетать учение Конта о том, что положительное знание состоит в описании сосуществования и последовательности явлений, с атомизмом. На этом основании Брок и Найт относят его к прагматикам. Но в действительности Уилямсон утверждал, что пришло время бесповоротного признания атомной теории: атомы существуют, атомная теория дала ясное и согласованное объяснение фактам и обладает ценной предсказательной силой. И в то же время были и настоящие «прагматики», потому что именно к ним относятся следующие слова Уилямсона: «Думаю, я не преувеличу, если скажу, что, с одной стороны, все химики применяют атомную теорию, а с другой — значительное число их смотрит на нее с недоверием, а некоторые — с откровенной неприязнью». В частности, Уилямсон довольно резкую критику направил в адрес тех химиков, которые объявляют закон кратных отношений прямым переводом с языка экспериментальных фактов, а атомную теорию считают независимой от этого закона. Не в адрес ли этих химиков обращены следующие слова Канниццаро из его Фарадеевской речи: «Я утверждаю, господа, что существование атомов выводится логически как настоящий закон. Но этот закон основывается на гипотезе о существовании молекул и равного числа их в равных объемах совершенных газов при прочих равных условиях. Ну что же! У вас есть сомнения! Устраните эту гипотезу после того, как она послужила вам дидактическим инструментом. Провозгласите затем этот закон, применяя вместо теоретического термина «молекулы» наименование «равные объемы». Тогда атом будет постоянным количеством элемента, которое в целых кратных количествах входит в равные объемы газообразных веществ. И вы не можете помешать тому, чтобы этот закон, а именно что равные объемы составлены из целократных постоянных количеств какого-либо элемента, не вызывал в то же время в уме представлений о моле-

⁶³ A. W. Williamson. On the atomic theory.—J. Chem. Soc., 1869, vol. 22, p. 328—365.

куле и атоме. Но эти представления, возникшие таким образом, не включают в себя понятий о форме, величине, протяженности, непрерывности и дискретности. Единственное свойство, которое внутренне связано с этим представлением, есть весомость, т. е. масса, что входит в самую характеристику вещества» [82, стр. 320]. Последние слова Канниццаро также перекликаются со сказанными Уилямсоном: «В употреблении атомного языка и атомных идей, мне кажется, очень важно, чтобы мы ограничились нашими словами, насколько возможно, лишь выражением фактов ... Таким образом, вопрос, неделимы ли наши элементарные атомы по своей природе или они построены из еще более мелких частиц, есть вопрос, который я, как химик, никак не ставлю».

Лекция Уилямсона состоялась в июне 1869 г., в ноябре возобновилась дискуссия. Председателем общества, по иронии судьбы, был уже Броди, и он «как хороший ученик Жерара и позитивизма, заявил, что химию пора освободить от структурных причуд, чтобы не вводить химиков в заблуждение, будто они понимают вещи, о которых ничего не знают». Не будем останавливаться на выступлении Франкланда, Одлинга и других химиков, не поддержавших Уилямсона.

В поддержку атомной теории, как ни странно, выступили приглашенные на дискуссию физики. По их мнению, общепринятая волновая теория света в физике находится в таком же положении, как атомная теория в химии, но физики не поднимают из-за этого суматохи. Тиндаль, возвращаясь к этой же теме, в следующем году, в одном из своих выступлений, сказал: «Химики, которые отказываются от понятий атомов и молекул, принимают без колебаний волновую теорию света. Подобно вам или мне каждый из них верит в эфир и его волны, рождающие свет». Последующее развитие науки, наоборот, подтвердило существование атомов и поставило под сомнение существование эфира. По сути этот факт следует рассматривать как предостережение против поспешного заключения о природе моделей, положенных в основу теорий. Атомистическая модель оказалась не функциональной, как предполагали «позитивисты» и «прагматисты», а структурной, а модель светового эфира, наоборот, оказалась не структурной, как думали некоторые физики, а функциональной.

Дискуссия относительно атомной теории продолжалась и далее. Накануне выступления Канниццаро с Фарадеевской речью химик-органик Райт (С. А. Wright), пионер химии алкалоидов, ученик Роско и Шорлеммара, выступил снова против атомной теории с откровенно позитивистской позиции, утверждая, что собственно атомизм «применялся скорее как алгебраическое выражение фактов, а не как гипотеза» и «что, без сомнения, можно написать учебник, не прибегая к атомной теории»⁶⁴.

Такова была обстановка в области атомно-молекулярной теории, когда Канниццаро в 1871 и 1872 гг. трижды выступил в защиту ее основных принципов. «Исторические заметки» посвящены главным образом аргументации в пользу ее последовательного проведения в том духе, который характеризует его «*Sunto*» и речь на Конгрессе в Карлсруэ.

Ранее мы привели (стр. 44) большую выдержку из этих «Заметок», в которой речь идет о разногласиях в подходе к атомно-молекулярной теории. «Прекрасный образец этого разногласия, этого преувеличенного скептицизма, с одной стороны, и преувеличенной веры, с другой, представляют прения, происходившие года полтора назад, в Химическом обществе в Лондоне» [82, стр. 106].

Выступление Канниццаро хотя, казалось бы, и посвящено преподаванию теоретической химии, содержит прямую перекличку с президентской речью Уильямсона, особенно в следующем прямом обращении к аудитории: «Было бы настоящим и абсурдным анахронизмом употреблять теперь слово эквивалент в том же смысле и на тех же основаниях, как это делал Уолластон. Говоря так, я не желаю снова возбуждать сомнение, которое было высказано в этом самом обществе при прениях, вызванных замеча-

⁶⁴ Это и попытался сделать Оствальд. Антиатомизм оказался весьма живучим (Оствальд от него отошел только в 1908 г.), и причины для этого лежали не только в области методологии, как это было в основном в 60—80-х годах XIX в., но и в определенных фактах из истории химии и физики. Мы не можем углубляться в эту область и отсылаем к кн.: Н. И. Родный, Ю. И. Соловьев. Вильгельм Оствальд, 1853—1932. М., «Наука», 1969, стр. 204 и сл., 236 и сл. См. также: М. Така. Ein Beitrag zur Geschichte der Atomistik. III. Über Ursprung skeptischer Auffassungen gegen Atomhypothese der Chemie neunzehnten Jahrhunderts.—*Japanese Studien in the History of Science*, 1966, N 5, p. 87—99.

тельной статьей (речью.— Авт.) Уилямсона, относительно того, не существуют ли различные атомные теории. Нет, основная идея атомной теории была и остается всегда одной и той же. Изменения, происшедшие в способе рассматривать распределение элементарных атомов в соединениях и толковать причину их связи, а также предположение о том, что молекула простого тела может состоять из нескольких элементарных атомов, не изменили и не коснулись основного представления об атомах, обладающих различным весом. Наоборот, разграничение молекулы и атома, новые критерии в определении молекулярных весов только дополнили, усовершенствовали, подтвердили и укрепили теорию Дальтона» [82, стр. 302].

Наконец, третье выступление Канниццаро мы рассмотрим подробнее; оно было вызвано конкретным поводом — одной из серии нападок Кольбе на структурную теорию. К этому времени Канниццаро, как мы увидим из следующих глав, уже не один год работал, руководствуясь ее принципами. В президентской речи Уилямсон, обращаясь к противникам атомной теории, выразился примерно так: если она уже так плоха, то замените ее чем-либо лучшим.

Такие попытки делались (Броди, Оствальд), но все они оказались, естественно, безрезультатными. К ним принадлежит и попытка Кольбе противопоставить свою схему структурной теории. Правда, схема Кольбе, как было показано Канниццаро (стр. 82), это собственно продолжение теории типов, и в этом смысле она архаична, хотя Кольбе уже отказался от эквивалентов и перешел к общепринятым атомным весам. В 1871 г. Кольбе пришел к утверждению, что в хлорозамещенных, спиртах и даже в таких углеводородах, как этан, один из атомов углерода «подчиняет» себе другие, является доминирующим по отношению к другим, откуда, например, должно следовать существование двух монохлоропроизводных этана, поскольку не безразлично, при каком атоме углерода произойдет замещение. Происхождение этой схемы таково: Кольбе

принимал существование типа аммиака $N \begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \end{Bmatrix}$, в котором

атомы водорода могут быть замещены на метильные группы, давая начало первичным, вторичным и третич-

ным аминам. Здесь группы СН_3 как бы подчинены основе типа — атому азота. По аналогии в метиловом спирте $\text{С} \begin{cases} \text{Н} \\ \text{Н} \text{ОН} \\ \text{Н} \end{cases}$

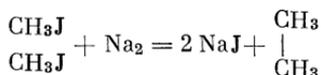
замещение атомов водорода на группы СН_3 приводит к различным спиртам. Кольбе таким образом предсказал в 1857 г. (когда еще пользовался эквивалентными весами) существование тогда еще неизвестных вторичных и третичных спиртов⁶⁵. Канниццаро пишет, что «способ вывода из аммиака первичных, вторичных и третичных аминов и амидов послужил Кольбе моделью для создания и разработки его представления о первичных, вторичных и третичных спиртах» [38, стр. 413—414]. Но Кольбе также по аналогии между типами аммиака и метилового спирта принял, что в спиртах один из атомов углерода является доминирующим по отношению к другим, и эту аналогию распространил и на углеводороды. При этом Кольбе для пояснения своей мысли прибег опять-таки к аналогии, но на этот раз политического характера. «На мой взгляд, — писал Кольбе в 1871 г. в статье «О структурных формулах и учении о связи атомов», — конституция химического соединения подобна конституции хорошо организованного конституционного государства с верховным главой и несколькими подчиненными членами, ближе или дальше стоящими от него. Это государство так организовано, что в нем вместо отдельного индивидуума может функционировать группа равного ранга, состоящая из различных индивидуумов... Из двух углеродных атомов этилового алкоголя один (связанный с гидроксилом. — Авт.) стоит в ранге выше другого и функционирует, чтобы продолжить сравнение, в качестве верховного главы соединения».

Канниццаро не только опровергает схему Кольбе по существу, но и обыгрывает эту аналогию, прося извинения у читателя за применение, вслед за Кольбе, «смелых и, может быть, несколько экстравагантных метафор». И еще одна деталь: статье Канниццаро предшествует перевод на итальянский язык цитированной выше статьи Кольбе, потому что это «единственный способ верно изложить его взгляды, столь отличные от наших». К сожалению,

⁶⁵ Г. В. Быков. История классической теории химического строения, стр. 55 и сл.

нию, такой способ полемики, может быть из-за недостатка места, не удержался в химических журналах.

Канницаро приводит реакцию



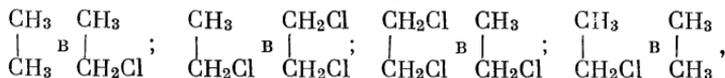
и спрашивает: «Как же можно сомневаться в том, что в гидрире этила (диметиле) оба остатка CH_3 и поэтому оба атома углерода одинаковы (pari)? Не вообразить ли, может быть, что один остаток CH_3 , более хитрый и проворный, в момент соединения с другим подчиняет его себе, поступая, как мальчишка, который, борясь с равным по силе, чтобы подмять его под себя, обхватывает руками и делает подножку?»

Между тем Кольбе даже отличал один из атомов углерода в хлористом этиле от другого применением специальной символики, например $\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{cases} \text{Cl}$. «Пусть будет так,—

пишет Канницаро,— но что произойдет, когда углероду подчиненного, поработанного запертого остатка CH_3 судьба предоставит случай обменять H на Cl ; не кажется ли вам, что поставленный теперь в равное положение со своим старым компаньоном, сделавшись совершеннолетним, он захочет вернуть свободу, свергнуть господство и что в результате такой борьбы должно наступить взаимное

равновесие двух остатков в $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$? Подобное же должно

произойти, когда хлорур этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ снова превращается в гидриур (диметил); когда один из C потеряет Cl , дававший ему силу для победы над другим C , восстанавливается паритет между обоими C остатков CH_3 . Итак, вообразив последовательные превращения:



вы придете поочередно к случаю равноправия двух атомов углерода и к случаю доминирования одного над другим ... Сочинив множество каких-угодно метафор, взяв в качестве примера или относительно более сложную и подвижную политическую конституцию, или ожесточенную борьбу двух уличных мальчишек, или небесную

иерархию христианской теологии или античной мифологии,— вам не удастся придать такому чередованию ни малейшей тени вероятности ... В этиловом ряду, который весь можно произвести от диметила $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, между двумя атомами углерода нет доминирующего или подчиненного, но есть лишь разница, которую вводит в поведение каждого из двух соединенных остатков и в их взаимодействие природа элементов, замещающих водород. Современное состояние науки не позволяет даже надеяться на близкое объяснение факта такого различия, то есть на открытие другого более общего факта, который включал бы в себя первый; но, несмотря на отсутствие такого рода настоящего объяснения, невозможно даже временно принять курьезную гипотезу Кольбе» [38, стр. 409—410].

Реформы и реформаторы в химии

Перестройка науки с реформой системы взглядов, а иногда и языка может быть двух крайних типов. Однако во всех случаях такая реформа не будет иметь успеха, если необходимость в ней не ощущается передовыми умами, которые готовы если не возглавить ее, то во всяком случае поддержать.

К первому типу относятся реформы, обусловленные фундаментальным открытием, теоретическим или экспериментальным. Таковы реформы, связанные с появлением и экспериментальным обоснованием кислородной теории Лавуазье, атомистической гипотезы Дальтона, периодического закона Менделеева, экспериментальным открытием электрона, созданием квантовой механики.

Ко второму типу реформ, в чистом виде гораздо более редких в химии, относятся такие, когда передовые умы науки сознают ее неудовлетворительное состояние: хаотическое смешение новейших выводов с архаическими, по традиции удерживающимися положениями; существование, казалось бы, равноправных теоретических направлений, обусловленное применением моделей, которые нельзя привести в согласие друг с другом; вызываемая тем самым засоренность и запутанность терминологии и, в конечном итоге, трудности в преподавании области науки, находящейся в таком состоянии. Это состояние преодолеть

вается путем отбора одних и отбрасывания других принципов, уже существующих в науке. К этому типу и принадлежит реформа атомно-молекулярной теории, начатая Жераром и завершенная Канниццаро.

Было бы заблуждением думать, что мы встречаемся здесь с уникальным случаем. И в современной химии, как показали дискуссии по теории резонанса или по концепции электроотрицательности, возникает потребность в перестройках более или менее локального характера. К сожалению, в науке, и, в частности, в химической науке, отсутствует аналог литературной критики (которая отнюдь не сводится к рецензиям)⁶⁶, тогда как подобная критика могла бы помочь развитию теоретической стороны науки.

В отличие от литературного критика, критик в науке, а таким и предстал перед нами Канниццаро, должен еще обладать и конструктивным складом ума. Тогда он сумеет указать не только на недостатки, но и на рациональные пути преобразования науки или на систему таких преобразований, которую мы можем уже назвать реформой.

В качестве примера из истории химии можно указать на Бутлерова. Вот как он характеризовал положение в теоретической, главным образом органической, химии в 1861 г.: «Многочисленность работающих, неуспяная деятельность в лабораториях дают непрерывно массу новых наблюдений, так что теория не успевает перерабатывать их и остается позади фактического развития науки. Мало того, в рамки старых, привычных теорий эти факты не укладываются и ждут своих Лорана и Жерара, чтобы слиться в одно стройное целое». Это ли не напоминает чуть более раннее выступление Канниццаро!

⁶⁶ В начале 1860-х годов в Германии выходил «Критический журнал химии», издававшийся Эрленмейером, который писал Бутлерову в 1864 г.: «...я вскоре открыто сознаюсь, что издание критического журнала было глупостью с моей стороны. Если бы я отложил это лет на 20, то это, возможно, было бы умно». [Г. В. Быков, З. И. Шептунова. «Немецкий «Журнал химии» (1858—1871) и русские химики». — Труды Ин-та истории естествознания и техники АН СССР, 1960, т. 30, стр. 97—110 (цит. стр. 100)]. Но свой журнал Эрленмейер вел слишком пристрасно да и вообще он не ставил перед журналом широкой задачи объективного критического обзора основных направлений развития химии.

«Между тем каждый специалист,— продолжает Бутлеров,— не чуждый теоретических стремлений, чувствует недостаточность старых взглядов, необходимость обобщений а не находит довольно сил, чтоб совсем отрешиться от устаревшего, на место которого еще ничего вполне развитшегося не выработалось. Это переходное положение науки нашей рождает массу частных теоретических воззрений и различных способов означать их»⁶⁷. Таким образом, Бутлеров так же четко, как и Канниццаро, осознал ситуацию в химии того времени. И впоследствии, выступая с теорией химического строения, он предложил оставить в стороне, хотя бы временно, «известное правило» о том, что природа молекул зависит от расположения ее элементарных составных частей⁶⁸, а также отбросить все разновидности типических представлений. Однако, в отличие от Канниццаро, Бутлеров ввел одновременно новый принцип — о зависимости химических свойств веществ от их химического строения. Таким образом, реформа в органической химии, связанная с созданием теории химического строения, носит черты обоих типов реформ, о которых мы говорили выше. Можно ошибиться в оценке своевременности и необходимости реформы, а самое главное в ее направлении, и тогда все труды по ее проведению окажутся излишними. Пример такой неудачной реформаторской деятельности дает Оствальд в его попытке перестроить химию на основе «энергетики».

Из сказанного выше видно, какое громадное значение имеет личность реформатора. Сравним в этом отношении Жерара и Канниццаро. Жерар обладал многими великолепными качествами: прекрасной памятью, систематизирующим складом ума, необычайной энергией и трудоспособностью, но, справедливо пишет Оствальд, «он, как реформатор, всегда занимает по отношению к реформируемому по возможности противоположную позицию... Так, Жерар в своем постоянном стремлении *абсолютно* опровергнуть старые воззрения искусственно создавал на своем пути большую часть сопротивления; исторически проясненное понимание сущности развития науки избавило бы его от борьбы»⁶⁹. В самом деле, если мы вспомним

⁶⁷ А. М. Бутлеров. Сочинения, т. 3, стр. 78—79.

⁶⁸ А. М. Бутлеров. Сочинения, т. 1, стр. 70.

⁶⁹ В. Оствальд. Великие люди. Пер. с нем. СПб., 1910, стр. 238.

подход Жерара к атомным весам металлов, нельзя будет не согласиться с этой оценкой Оствальда. Отмеченных здесь недостатков не было у Канниццаро.

Проведем вторую параллель: Канниццаро — Кекуле. Ведь Кекуле был очень близок к тем же самым взглядам, что и Канниццаро (не считая действительно второстепенных разногласий по вопросу о химических и физических молекулах), и поэтому так охотно согласился с его доводами на Конгрессе (стр. 132). Но в то же время о своем выступлении на Конгрессе он говорит как о «несчастной речи», которую (для предполагавшегося издания трудов Конгресса) ему никак не удастся переделать, для того чтобы она была похожа на речь Канниццаро. У Кекуле не хватало решимости доводить свои идеи до логического конца, выступать с открытым забралом против традиционных точек зрения. Вот почему реформа Жерара была завершена не Кекуле, его ближайшим последователем, а Канниццаро.

И мы можем подтвердить это еще одной параллелью: Бутлеров — Кекуле⁷⁰. Последний также был близок к идеям теории химического строения, но он сочетал их с теорией многоатомных радикалов — наследницей теории типов Жерара, пока ему и другим химикам не стало ясно, сколь плодотворно новое направление, развиваемое Бутлеровым. К Кекуле можно отнести то, что Канниццаро однажды сказал о Дюма: «В науке он похож на некоторых умных консерваторов в политике. Обладая мягким и миролюбивым характером, они оказывают сопротивление слишком быстрому ходу смелых реформ, позволяя их затем вводить через заднюю дверь, просачиваться тихо, незаметно для многих и не вызывая резких перемен, а, напротив, после постепенных преобразований, спустя какое-то время, стать хозяевами положения» [82, стр. 336].

Однако все перечисленные нами реформы были осуществлены не «умными консерваторами», а решительными радикалами, чтобы не сказать (к некоторым это все же не подойдет) революционерами.

Таким и был Канниццаро. Сам же он о своей реформаторской миссии говорит так: «Не претендуя на звание великого (*grande*) реформатора науки, я не хвастаюсь

⁷⁰ См. Г. В. Быков. Александр Михайлович Бутлеров. Очерк жизни и деятельности. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 58 и сл.

скромностью, но говорю чистую и простую правду, когда утверждаю, что я тогда не сделал ничего другого, как только обнаружил то, что необходимым образом вытекало из самого развития науки; я не высказал никакой новой идеи, ни в одной области не сделал никакого экспериментального открытия, мне лишь выпала удача ясно провозгласить то, что бы заметил каждый, кто в тот момент был готов подойти к состоянию науки со строгой критикой. Вот почему реформа системы Жерара, мною предложенная, быстро завоевала умы почти всех химиков как мысль, к которой каждый подходил сам или уже пришел» [82, стр. 346].

Педагогическая деятельность

Преподавание — стимул для разработки атомно-молекулярной теории.— Палермский период деятельности.— Фарадеевская речь.— Канниццаро — глава итальянской школы химиков.— Педагогический метод

Еще в Александрии Канниццаро, вынужденный заниматься главным образом педагогической деятельностью, проявил большие способности в организации учебного процесса. Уже в то время он наблюдал, что студенты не получают на лекциях ясного представления об основных понятиях химии: атомах, молекулах, эквивалентах и о составе веществ. Особенно отчетливо молодой профессор это обнаружил в университете Генуи, где он должен был читать более углубленный курс химии. Как мы уже сообщали в первой главе, по словам самого Канниццаро, мощным импульсом для изучения им фундаментальных проблем химии явилось его желание ясно изложить эти вопросы своим слушателям. «Состояние путаницы и двойственности,— продолжал Канниццаро,— в котором в то время находилась химия, и было для меня источником такого импульса; в том году, когда я возобновил свои лекции (имеются в виду лекции, прочитанные в Генуе в 1856 г.— *Авт.*), я поставил себя на место моих слушателей. Я действительно должен был встать на их место, чтобы вспомнить и понять, почему я сам при изучении химии много лет назад не до конца понимал химические формулы. Я еще живо храню в памяти ту радость, которую я испытал в каникулы (летом 1856 г.— *Авт.*), целиком посвятив их подготовке моих лекций, обсуждая с учениками основы атомной и молекулярной теории в новой форме. Я видел, что мои ученики сейчас в первый раз ясно поняли значение химических формул»¹.

¹ A. Miolati. Stanislaò Cannizzaro.— Chem. Zeitung, 1910, Bd. 34, S. 593.

В дальнейшем Канниццаро на протяжении всей своей преподавательской деятельности поставил атомно-молекулярную теорию во главу угла при изложении проблем теоретической химии. Очень интересно основные принципы педагогической деятельности, разработанные Канниццаро в 1850—1860-х годах, были изложены им в Фарадеевской речи, прочитанной в Лондоне 30 мая 1872 г., на тему «О пределах и форме теоретического преподавания химии».

Особенный вес педагогическим воззрениям Канниццаро, высказанным им в Фарадеевской речи, придает то, что они явились плодом его преподавательской деятельности в Палермском университете в 1860-х годах. В то время он создал научную школу, его учениками были известные впоследствии химики Эмануэле Патерно (1847—1935), Адольф Либен (1836—1914) и Вильгельм Кёрнер (1839—1925). Э. Патерно, воспитанник Палермского университета, после отъезда Канниццаро в Рим стал его преемником на кафедре химии в Палермо. Через несколько лет после этого он переехал к Канниццаро в Рим, где стал профессором прикладной и органической химии. Его научные интересы, лежавшие вначале в области органической химии, затем переместились к проблемам физико-химического анализа. Вскоре после опубликования работ Рауля по криоскопии Патерно провел многочисленные исследования молекулярных весов в растворах (1886 г.). Так же как и его учитель, Патерно активно занимался общественно-политической деятельностью: он был сенатором и вице-президентом сената.

Вильгельм Кёрнер родился в Касселе, был ассистентом сначала Вилля в Гисене, затем у Кекуле в Генте. По рекомендации врачей переехал на юг и при содействии Кекуле получил место ассистента, работая у Канниццаро в Палермо с 1866 по 1870 г. После этого он был назначен профессором органической химии Высшей земледельческой школы в Милане, где работал до конца жизни. Научная деятельность Кёрнера была связана с разработкой теории ароматических соединений, особенно с вопросом об ориентации замещения в ароматических молекулах. Кёрнер, по инициативе Канниццаро, опубликовал статью, в которой сформулировал правила для определения «химического места» при введении заместителей в ароматические соединения.

Кроме того, Кёрнер первый предложил гипотезу о строении пиридина, высказанную им еще в 1869 г.

Адольф Либен, ученик Бунзена и Вюрца, короткое время работал на химическом предприятии «Кюльман» в Лилле, по приглашению Канниццаро приехал в 1863 г. в Палермо, в 1867 г. стал профессором органической химии в Турине, в 1871 г.— в Праге и в 1875 г.— в Вене. Его научные интересы лежали в области органической химии. Кроме того, в лаборатории Канниццаро в Палермо работал французский химик Альфред Накé (1834—1916), который из-за своих политических взглядов не мог занять университетской кафедры².

Вся деятельность Канниццаро в 1850—1860-х годах ясно показывает, с какой ответственностью относился Канниццаро к воспитанию молодого поколения химиков. Метод преподавания Канниццаро был глубоко историчен. Так, в 1871 г. в только что основанном Канниццаро журнале «Gazzetta chimica italiana» появилась часть большого исторического труда, предпринятого Канниццаро,— «Исторические заметки и соображения о применении атомной теории в химии и т. д.». Уже в следующем году это сочинение было опубликовано на русском языке в «Известиях университета св. Владимира» (Киев) [35]. Переводчик этой работы, профессор химии Киевского университета П. П. Алексеев, отмечал в предисловии: «Имя Канниццаро в первый раз появляется в русской переводной литературе, хотя он бесспорно принадлежит к числу знаменитейших современных химиков».

Изложение и анализ этой работы Канниццаро читатель найдет в главе II. Здесь же мы ограничимся лишь следующим указанием. Эта работа, явившаяся плодом преподавательской и научной деятельности Канниццаро в 1860-е годы, так же как и «Sunto», была предназначена для создания ясного представления об основных понятиях химии как у сложившихся исследователей, так и у молодежи, лишь постигающей премудрость этой бурно развивающейся науки; наиболее полно талант педагога проявился в прочитанной Канниццаро в Лондонском химическом обществе Фарадеевской речи.

² В 1865 г. во время извержения Этны Канниццаро, Либен, Накé и физик Блазерна поднимались на гору, чтобы наблюдать за этим грандиозным зрелищем.

Высоким признанием научного авторитета и научных заслуг ученого является приглашение его для прочтения Фарадеевской речи. До Канниццаро этой чести удостоился только Дюма. Самый момент приглашения Канниццаро нельзя считать случайным. Накануне, в конце 1860-х годов, в Англии прошла горячая дискуссия вокруг атомной теории, причем обнаружилось немало скептиков и даже прямых ее противников. Подробнее об этой дискуссии рассказано в главе III (стр. 136), и там же приведены те места из Фарадеевской речи Канниццаро, где он выступает в качестве защитника атомной теории.

Большая же часть речи Канниццаро посвящена изложению его педагогических взглядов и особенно тому, что хорошо выражает название речи: «О пределах и форме теоретического преподавания химии». Зная отношение Канниццаро к преподаванию химии, несмотря на все его оговорки о некоторой вынужденности выбора темы Фарадеевской речи (отсутствие новых экспериментальных данных, переезд из Палермо в Рим, политическая деятельность), его решение кажется отнюдь не случайным. Недаром в начале лекции он напоминает об обещании Дюма Французской академии наук еще в 1847 г. «проверить форму, в которой теоретическое обучение химии должно находиться при настоящем состоянии науки»³.

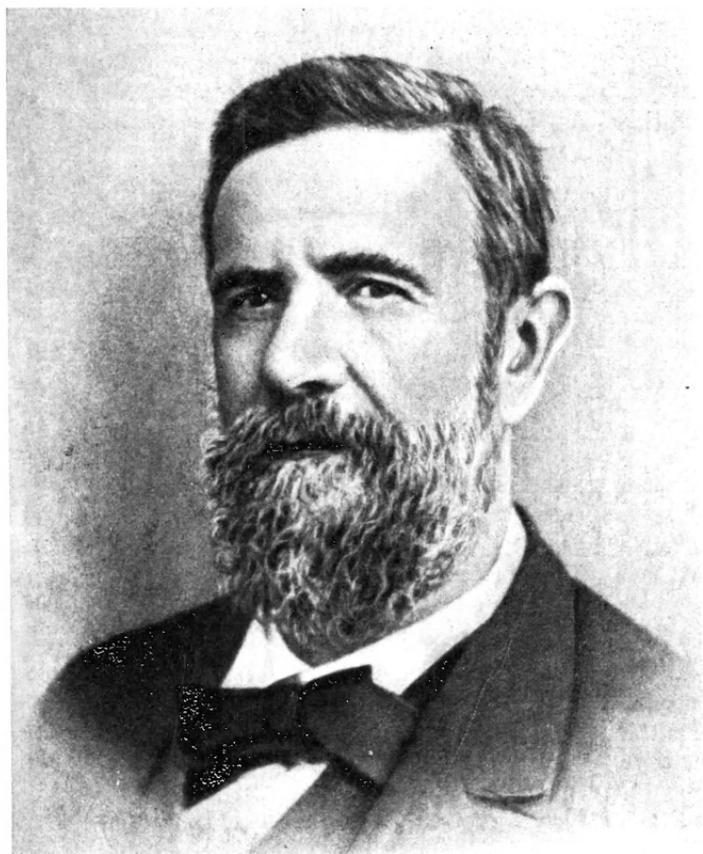
В своей лекции Канниццаро очень обоснованно отвечает на вопрос: «Следует ли при преподавании всего того, что относится к значению, смыслу и употреблению химических знаков, формул и уравнений, обходиться без атомной и молекулярной теории как излишней и даже вредной спекуляции и ограничиться только эмпирическими законами, на которых основан вывод формулы. После многих опытов в течение моей преподавательской деятельности,— отвечает Канниццаро,— я пришел к убеждению, что не только невозможно совершенно устранить атомную теорию, но что не следует также проходить снова длинный и утомительный путь индукции для того, чтобы подняться до нее» [82, стр. 296]. Канниццаро объясняет, что «так называемые законы определенных и кратных пропорций, законы простых и сложных эквивалентов и объемов газов без помощи атомной и молекулярной теории недостаточно проникают в умы большей части сту-

³ Nature, 1872, vol. 6, p. 143.

дентов, не запоминаются и остаются разрозненными, шаткими, взаимно никак не связанными» [82, стр. 287].

Правда, Канниццаро в 1872 г. еще не мог ответить однозначно на вопрос, обязательна ли интерпретация эмпирических законов химии при помощи фундаментальных теоретических представлений: «...обуславливается ли это природою самих химических явлений или же несовершенством науки в теперешнем ее состоянии». Невозможность выразить эмпирические законы химии так же точно, как опирающиеся на давно разработанные фундаментальные представления законы небесной механики (например, законы Кеплера), для Канниццаро совершенно очевидна. Тем не менее Канниццаро делает абсолютно правильные методические выводы: «Теория эта (атомная.— *Авт.*) представляет наиболее сжатое, наиболее точное, наиболее ясное и в большей степени подходящее к различным умственным способностям поступающих в наши школы резюме всего того, что относится к происхождению, смыслу, значению и употреблению эмпирических формул и уравнений. Поэтому-то при преподавании химии ее следует вводить с самого начала даже и тогда, когда, если хотите, мы будем рассматривать ее лишь как особую уловку, фикцию, помогающую уму отыскивать отношения между фактами.

Нет ничего удивительного в этой необходимости гипотезы для понимания законов. Весьма часто случается, что ум начинающего заниматься изучением какой-либо науки должен пройти через все те фазы, через которые прошла сама наука при своем историческом развитии» [там же]. Именно поэтому Канниццаро строит изложение курса химии сугубо в историческом аспекте. «Я ввожу учащихся в изучение химии,— говорит Канниццаро,— стараясь с помощью хорошо выбранных опытов привести их на тот уровень, на котором находились современники Лавуазье, и спешу изложить им, как этот знаменитый химик продолжил и завершил дело, начатое Блэком, признав и провозгласив господствующим в нашей науке принцип неизменяемости веса при химических превращениях, то есть, говоря с большей научной строгостью, принцип неизменяемости массы. Не могу не обратить внимания на то, что как Блэк, так и Лавуазье, проникнутые, скажу даже, бессознательно этим принципом при изучении физических превращений тел, распространили его и на



С. Канницаро — профессор Римского университета

химические превращения; не упускаю также случая, чтобы напомнить о значительном прогрессе, которому обязано сближение двух наук, физики и химии, в уме одних и тех же исследователей» [82, стр. 308].

В преподавании Канницаро сочетал исторический и индуктивный методы работы со студентами. «Я прочно стою на том,— продолжает Канницаро,— чтобы приводить начинающим простейшие соображения в наиболее простых выражениях так, чтобы они почти произвольно усвоили значение принципа Лавуазье и чтобы нередко он зарождался бы у них незаметно для них самих, становясь тесно связанным с нашим разумом и проникая до мозга костей.

Таким путем студенты приходят к понятию о веществе только в том смысле, что он весомо, то есть что оно имеет массу, и превращения его объясняют ее чем иным, как прибавлением или отделением чего-то весомого... Естественно, что, когда в уме начинающих хорошо утвердятся та истина, что основной и неизменный признак вещества состоит в том, что оно весомо, то есть обладает массой, тогда внимание их при изучении химических реакций будет обращено на вес реагирующих веществ и получающихся продуктов, каково бы ни было их физическое состояние и объемы, которые они будут считать предметами второстепенными. Нет необходимости уклонять их от этого направления, так как оно и есть именно то, по которому шла сама наука; напротив, надо следовать и вести учащихся по этому пути» [82, стр. 309].

Так Канницаро на примере изложения атомной теории все более проясняет основные принципы, лежащие в основе его преподавательской деятельности: исторический анализ проблемы, выделение наиболее рельефных ее частей, использование наиболее простых примеров для доказательства выдвигаемых положений. При переходе от представления о весе вещества, как его основной характеристики, к введению в химию ряда эмпирических количественных законов Канницаро видит основную трудность для понимания материала студентами в том, что они «должны верить на слово численным результатам опытов, из которых выводятся постоянные отношения». Для преодоления этого, по мнению Канницаро, «надо, по крайней мере, стараться с помощью хорошо выбранных примеров дать точное представление о методах получе-

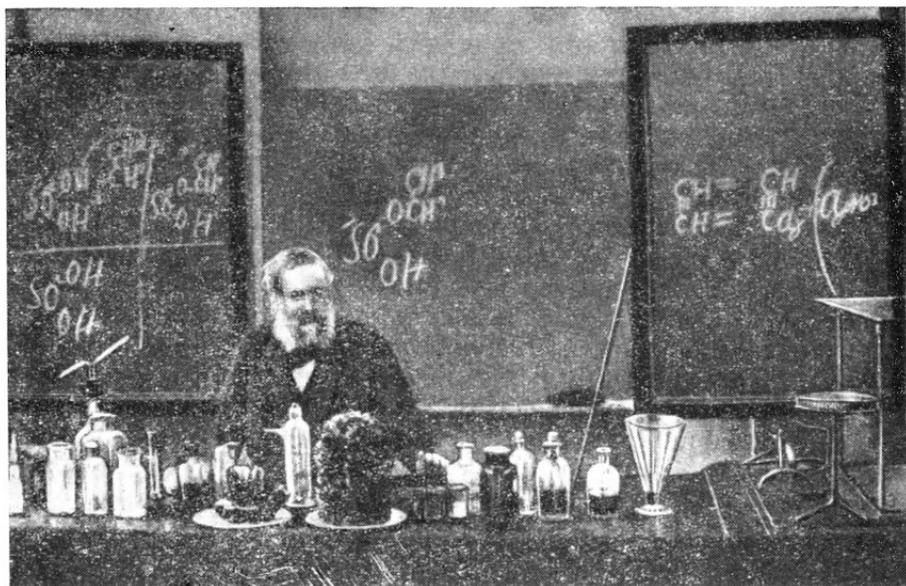
ния экспериментальных данных и приучить к различным формам выражения выводимых из них отношений, то есть к способу сравнения состава тел с различных точек зрения» [там же].

«Таким образом,— отмечает Канниццаро,— идя шаг за шагом, при изложении химических фактов я быстро перевозжу студентов от эпохи Лавуазье к эпохе Пруста и сразу же к эпохе Берцелиуса, к тому моменту, когда он, рассматривая числа с разных сторон, стал видеть в них некоторые новые отношения. В этом месте я даю уму моих учеников такой же толчок, какой получил Берцелиус, узнав о гипотезе Дальтона» [82, стр. 310].

Канниццаро в 1872 г. уже отчетливо представляет себе то положение, в спорах о правильности которого и сегодня еще ломают копыя многие преподаватели: как учить студента, к памяти или к уму взывать в процессе его образования. Из наблюдений Канниццаро видно, с каким уважением он относится к способности студентов мыслить, считая их достойными оппонентами при выявлении истины. «Будьте уверены,— говорит Канниццаро,— студенты перегонят своего наставника в выводе заключений из теории, и сами предугадают методы, пригодные для проверки их с помощью опыта, если только прежде они достаточно приучены к сравнению анализов с разных точек зрения, как это я только что рекомендовал» [там же].

Одной из характерных черт преподавательской деятельности Канниццаро являлось его требование к ясности и наглядности изложения материала. Поэтому он считал, что «Гофман оказал весьма большие услуги преподаванию своими остроумными приборами, благодаря которым на глазах весьма большого числа слушателей может быть производимо измерение объемов газов, по крайней мере, относительно этого предмета они не будут уже в необходимости верить на слово» [82, стр. 311]. Логично считая, что наглядный экспериментальный показ существования простых отношений между объемами различных газов вызовет у активно воспринимающих материал студентов «желание объяснить эти простые отношения», Канниццаро тем самым подводит своих слушателей к необходимости восприятия физической теории газов.

Для лучшего понимания этой теории нужно оперировать не столько с конкретными экспериментальными результатами, сколько с уже более общими, в значительной



С. Каниццаро в лекционной аудитории

степени «очищенными» от реальных флуктуаций, соотношениями. «Экспериментальные доказательства и примеры,— отмечает Каниццаро,— приводимые для показания хода вычисления, должны служить единственно для вывода тех чисел, которые выражают отношения; с этими-то последними и нужно приучить свободно обращаться; над этими-то последними и предстоит умственная работа» [82, стр. 313]. Однако для перехода к этим довольно абстрактным отношениям необходимо ввести понятие о единице измерения. При этом Каниццаро опирается на свой собственный опыт изучения химии, когда он не мог обращаться с числами, «не имея понятия о единице, к которой они отнесены».

Более того, Каниццаро специально подчеркивает близительность полученных таким образом атомных и молекулярных весов. «Какова бы ни была будущность, для какой себя предназначают студенты-химики, не следует поселять в их уме иллюзий относительно значения этих чисел, выведенных из опыта; напротив, нужно при помощи хорошо выбранных примеров обсудить пределы при-

ближения, какого они могут достигнуть, так чтобы они могли понять, до какого пункта могут быть разрешаемы вопросы простых отношений между атомными весами элементов» [82, стр. 322—323]. Говоря о невозможности в 1870-х годах «нахождения значений газообразной плотности» большей части неорганических соединений, Канниццаро отрицательно относится к отвлечению внимания студентов от нерешенных вопросов. «Если иногда,— говорил Канниццаро,— при преподавании приходится употреблять формулы, еще не оправданные, то не следует заканчивать преподавание, не заполнив этот пробел... Я считаю, господа, порчей интеллектуального воспитания юношества — приписывание формулам всех соединений одинаковой степени вероятности... Оставление во мраке этих вопросов не озарит ума; напротив, я думаю, что в уме учащихся будет гораздо больше ясности, когда, не скрывая ничего, каждая вещь будет выдаваться за то, что она есть, и когда им будет показано, что не все части нашей науки заслуживают одинаковой степени доверия» [82, стр. 324].

Для правильного преподавания столь непростой для восприятия студентов и драматической в принятии ее научным миром атомной теории Канниццаро советует преподающим «иметь постоянно в виду историческое происхождение и развитие этого учения, для того чтобы дать себе точный отчет о той фазе, какой оно достигло в своем развитии в настоящее время» [82, стр. 325]. Но в то же время «ученый, посвятивший себя исследованиям, совсем другое, нежели преподающий профессор, который должен остерегаться, чтобы ум его слушателей не воспринимал бы изменчивых и временных гипотез за нечто непогрешимое, неизменное» [82, стр. 327]. Однако это никоим образом не исключало, с точки зрения Канниццаро, того, что знания, полученные студентами, должны позволять им «следить за последующим процессом науки и за ее превращениями; и притом такими должны выходить не только те студенты, которые намереваются заниматься химией *ex professio*, но и те, которые изучали основы этой науки как пособие для другой науки или другой профессии» [82, стр. 322].

За всеми этими детально изложенными соображениями Канниццаро стояла еще одна задача, которую он ставил перед преподаванием химии в университетах. «Цель

преподавания химии для студентов,— говорит Канниццаро,— заключается не только в сообщении их памяти известного числа положительных сведений, но еще и в содействии их здравому умственному воспитанию. Действительно, химия есть одна из тех наук, которые лучше всего соответствуют этой цели как при словесном, так и при практическом преподавании, она представляет наиболее удобные возможности для упражнения всех способностей человеческого ума и для регулирования их гармонического развития» [там же].

Фарадеевская речь явилась квинтэссенцией педагогических взглядов Канниццаро, который до конца своих дней занимался подготовкой нового поколения итальянских химиков. Но для суждения о его педагогических взглядах имеются и другие источники. Так, в письме к Рамзаю (от 14 ноября 1892 г.)⁴, отвечая, по-видимому, на вопрос о целях и задачах исследовательских лабораторий, Канниццаро так формулирует свои взгляды на взаимоотношения между научным исследованием и преподаванием химии в университете: «Лаборатории, в которых студенты и ревнители науки занимаются исследованиями различных тем, избранных по их собственной инициативе, обязательно должны входить как часть в школы высшего образования. Последнее, охватывая все области данной отрасли науки, указывает на пункты, в которых исследование может быть плодотворным и придает живую душу преподаванию. Об этом свидетельствует вся история экспериментальных наук и, в частности, химии.

В моем кратком слове памяти Гофмана я привел пример с руководимой им лабораторией, чтобы оспорить мнение Декандолья, утверждавшего, что преподавание наносит ущерб исследованию.

Специальные лаборатории, оторванные от преподавания, могут быть удобны для исследований или анализов, требуемых согласно определенной программе; лаборатории в некоторых институтах предназначены лишь для собирания данных, которые от них запрашивают, и для ответа на поставленные вопросы. Например, геофизическая и метеорологическая лаборатории предназначены для установления определенного вида явлений. Астроно-

⁴ Авторы признательны Ю. И. Соловьеву и Л. П. Петрову за предоставление копии ранее не опубликованного письма Канниццаро.

мическая обсерватория также может быть изолированной от преподавания, если она предназначена для собирания данных наблюдения.

В химии также можно было бы предусмотреть специальные лаборатории для определения физических констант известного вида продуктов, согласно заранее намеченной программе, но ни в коем случае не для разнообразных исследований, постепенно переходящих от одного предмета к другому и подсказываемых обсуждением, которому преподавание придает жизнь».

Именно поэтому Канниццаро столь живо интересовался научными успехами молодых сотрудников, работавших в его лаборатории. Как большой педагог, Канниццаро стремился, чтобы его ученики шли собственными путями в науке, постоянно овладевая новыми знаниями в процессе исследования. А. Миолати вспоминал впоследствии: «Канниццаро не требовал, чтобы его ассистенты работали на него, более того, они должны были, если они это могли, идти своим собственным путем; он готов был предоставить им помощь в работе и оживленно обсуждал с ними полученные результаты. Он был рад и горд, если его помощники имели собственные идеи, и предоставлял им охотно возможность экспериментально проверить и развивать эти идеи»⁵.

Как мы уже отмечали в главе I, совокупность многих качеств Канниццаро сделала его общепризнанным главой итальянской школы химиков в последней трети XIX — начала XX в.

Фарадеевская речь и письмо к Рамзаю показывают, с какой ответственностью Канниццаро относился к воспитанию молодого поколения химиков. Как вспоминал впоследствии Миолати о Канниццаро: «В любви к науке немного было равных ему, но никто не сравнился с ним в чувстве долга. Каждое утро он использовал несколько часов, чтобы подготовить свои лекции, и он был доволен, когда мы добровольно помогали ему в поисках «новинок» и численных данных. Он проводил свои лекции всегда со священной серьезностью, и часто я в начале иной лекции слышал, что его голос слегка дрожал»⁵.

Впоследствии американский химик Ньюэл, посетивший Канниццаро через три месяца после происшедшего

⁵ A. M i o l a t i. Там же, стр. 594.

в 1906 г. в Риме Международного конгресса прикладной химии, где 80-летний ученый был почетным президентом, писал: «Он показывал мне свои книги, свою лабораторию для занятий. Она была полна студентами, пришедшими к нему на консультацию»⁶.

Участие Канниццаро в воспитании молодого поколения химиков было многообразным до последних лет его жизни. Ньюэл с изумлением пишет: «Этот восьмидесятилетний человек читал двойной курс лекций (что совершенно необычно для итальянских университетов), наблюдал за работой нескольких дипломников, издавал итальянский химический журнал и выполнял многочисленные административные обязанности в большом университете».

Впоследствии А. Миолати вспоминал о работе со своим учителем в последние годы жизни Канниццаро: «Его ум остался по-юношески ясным, свежим и живым. В последнее время, когда я работал у него, мы вместе читали лекции Вант-Гоффа по теоретической и физической химии и так основательно, что я должен был пересчитывать численные значения величин во многих таблицах этой работы».

Обширные и разносторонние знания, выдающиеся педагогические способности и призвание к воспитанию юного поколения химиков, мировая слава и исключительное чувство долга сделали Канниццаро в римский период его жизни признанным главой итальянской школы химиков. В это время учениками и сотрудниками Канниццаро по исследованию физических и химических свойств, а также структуры сантонина, его производных и других органических соединений были Андреоччи, Францескони, Чамичан, Назини, Миолати, Амато, Карнелутти, Гоччи, Валенте и другие молодые итальянские химики.

Назовем наиболее известных из учеников и сотрудников Канниццаро в Риме. Луиджи Францескони (1864—1939) — впоследствии профессор в университетах Кальяри, Мессины и Генуи. Кроме исследований строения сантонина занимался изучением зависимости между флюоресценцией и химическим строением, конденсацией альдегидов и кетонов, анализами эфирных масел и итальян-

⁶ L. Newell. The Century of Cannizzaro.— J. Chem. Educ., 1926, vol. 3, p. 1361—1367.

Roma 14. Novembre 1892

Carissimo Collega

Lo stato dell'animo mio per
la recente perdita della
mia consorte non mi permette
di scrivervi in lingua
straniera e molto meno mi
permette di svilupparvi
colla conveniente ampiezza
il mio pensiero intorno
alla questione che si
agita costì sui laboratori
destinati alle ricerche.

Dirò soltanto per ora
succintamente il mio
parere, riservandomi a
svilupparlo e avvederlo
delle prove, se occorrerà,
quando sarò tornato in
una condizione morale
più calma.

Io sono completamente
del vostro avviso.

certo numero di prodotti
secondo un programma
prestabilito; ma non
mai per le svariate ricerche
o sopra l'uno o sopra l'altro
argomento ~~che~~ mano mano
che sono suggerite dalla
discussione che l'insegna-
mento mantiene viva
Coi saluti cordiali

Aff.^{re} Collega
Stanislao Cannizzaro

Письмо С. Канницаро к У. Рамзаю

ских минеральных вод. В 1904 г. опубликовал монографию «Сантонин и его производные».

Джакомо Чамичан (1857—1948) родился в армянской семье в Триесте, учился в Вене, защитил докторскую диссертацию в Гиссене (1880 г.), был ассистентом Канницаро в Риме, затем профессором в университетах Падуи и Болоньи. Основные его исследования были посвящены химии пиррола и химическому действию света. Кроме того, Чамичан занимался изучением свойств многоосновных фенолов и алкалоидов. Наиболее известной книгой Чамичана являются его «Лекции по физической химии».

Рафаэле Назини (1854—1931) был ассистентом Канницаро в Риме, с 1901 по 1906 г.— профессор общей химии в университете Падуи, с 1906 по 1929 г.— в Пизанском университете. В 1929 г. он был избран сенатором. Главным результатом научной деятельности Назини следует считать создание им первой школы физической химии в Италии; особенно известны его ранние работы по исследованию молекулярной рефракции органических соединений и электролитической диссоциации веществ в органических растворителях. Кроме того, Назини много сделал для изучения химического состава итальянских минеральных вод, создания производства борной кислоты и для развития некоторых других областей химической технологии.

Артуро Миолати (1869—1956)⁷ учился в Цюрихе, сначала был профессором электрохимии в Турине, затем ассистентом у Канницаро в Риме. С 1915 г. до конца жизни был профессором общей химии в университете Падуи.

Появлению талантливой молодежи среди итальянских химиков в немалой степени способствовало дружеское и заинтересованное отношение знаменитого профессора к работе своих ассистентов, поощрение и развитие их собственных научных интересов. Миолати вспоминает о такой только на первый взгляд не очень значительной подробности стиля работы Канницаро со своими учениками. В лабораторной библиотеке книжные шкафы всегда стояли открытыми, и каждый сотрудник мог взять беспрепятственно любую книгу. Канницаро считал, что

⁷ G. B. Kauffmann. Arturo Miolati (1869—1956).— Isis, 1970, vol. 61, p. 241—253.

всегда лучше пойти на риск потерять книгу, чем допустить, чтобы книги оставались неиспользованными⁸. Лаборатория для Канниццаро «была храмом, в котором никогда не гасло пламя науки». Каждый день он обсуждал свои идеи с сотрудниками, чем вызывал у них большой энтузиазм в исследованиях. Он находил также всегда слова поощрения и поддержки для каждого, был терпелив к допущенным его сотрудниками ошибкам и находил слова утешения для неудачников⁹. Канниццаро считал, что полная свобода инициативы необходима для развития научного исследования. Один из сподвижников Канниццаро П. Джакоса описывал лекции Канниццаро, как «незабываемые и изумительные». Многие его личные качества повышали интерес к преподаванию Канниццаро: глубокий голос, удивительно гармоничный, которым он без всякого усилия заполнял обширный амфитеатр. Его лекции вызывали особое воодушевление: в моменты максимального подъема на него, казалось, находило вдохновение; развивая свое рассуждение, он быстро писал на доске, зачеркивал, показывал на написанное, попеременно беря в руки мел, тряпку, длинную указку. Тогда он становился нетерпимым ко всякой помощи, ко всякому отвлечению, и очарованная аудитория не уставала его слушать. Часто в пылу рассказа он забывал что лекция давно уже должна была закончиться, и тогда, если некоторые студенты сообщали ему об этом легким топотом ног, Канниццаро, который любил молодых и нуждался всегда в их присутствии, останавливался, нахмурился брови, и затем отпускал группу, прибавляя со снисходительной улыбкой: «Однако рекомендую не пользоваться языком животных» [85, стр. 103—104].

«Его внешний вид алхимика, его обращение, совсем не фамильярное, скорее ворчливое и властное, тон его голоса, его энтузиазм при чтении лекций, сама труднодоступность материала и прежде всего нечто вроде легенды о его строгости заставляли видеть в нем учителя совсем необычного и вызывали в нас одновременно различные чувства: уважения, восхищения, страха, который во время экзаменов превращался в настоящий ужас. Но

⁸ A. Miolati. Там же, стр. 594.

⁹ D. Marotta. In «Great Chemists». N. Y.; 1961, p. 673.

когда судьба позволяла стать к нему ближе и узнать его, одно чувство брало верх — чувство уважения.

Он не был по характеру человеком мягким и добродушным, с которым можно было поговорить по душам. Его присутствие вызывало смущение; когда он был разгневан, не представляло удовольствия стоять перед ним и лучше было совсем уклониться от такой встречи. Но его гнев — это гнев океана: снова наступало спокойствие, и от гнева не оставалось и следа.

Во время экзаменов он много не спрашивал. Вопросов трудных и запутанных избегал, но требовал ясности в мыслях и твердого знания основных понятий. Иногда провалившиеся шли один за другим; иногда, когда он был в хорошем настроении, он заканчивал тем, что вместо экзаменуемого отвечал сам на все вопросы» [85, стр. 107].

Канницаро придавал большое значение эксперименту при изложении курса химии. Он требовал, чтобы аппараты, выставленные на лекции, работали все, «были живыми», как он говорил. Он проявлял заботу также и об эстетической стороне опытов. Опыты длинные, трудные и опасные должны были выполняться гладко и без хитростей. «Для нас, ассистентов, подготовка опытов всегда была сопряжена с трудностями, потому что Канницаро никогда нам не говорил, что для него надо подготовить. Нам он сообщал за день до лекции ее тему, и мы должны были предвидеть все и в должном порядке выполнять опыты пунктуально в должный момент. И если иногда опыт не удавался, упрек был тяжелый, и мы его принимали по заслугам, с опущенной головой.

Но даже во время выговора он не унижал; его слова, человека благородного сердца и изысканного воспитания, были суровыми, но сдержанными; иногда он мог сказать: «делаете глупость», но никогда не говорил: «вы глупец». И потому спустя момент сам утешал получившего нагоняй доброжелательным поощрением» [85, стр. 106].

Личные качества Канницаро как ученого и педагога в немалой степени способствовали тому резкому рывку вперед, который сделала Италия в конце XIX — начале XX в. в подготовке химиков. Давая оценку достижениям итальянской школы химиков, крупные зарубежные исследователи не могли не заметить влияния Канницаро на воспитание молодого поколения. Наиболее ярко охаракте-

ризовал его деятельность как главы итальянской школы химиков известный немецкий ученый Адольф фон Байер, который считал: «Если сегодня Италия имеет много отличных химиков и на поле битвы науки занимает наиболее передовое место, то это благодаря главным образом Канниццаро, который не только являлся признанным мастером и эталоном химика, но отеческим участием воодушевлял итальянскую молодежь для служения нашей прекрасной науке»¹⁰.

Этими словами мы и закончим рассмотрение педагогической деятельности главы итальянской школы химиков.

¹⁰ A. Miolati. Там же, стр. 594.

Работы по органической химии

Первая экспериментальная работа.— Химия группы бензила.— «Реакция Канниццаро».— Принятие структурной теории.— Химия сантонина

Если не считать случайных работ Канниццаро по экспериментальной химии, как, например, анализа минеральных вод, а также первой его работы, выполненной в Париже вместе с Клоэзом, то все остальное можно разбить на два больших цикла: 1) исследования производных группы бензила, начатые Канниццаро в Алессандрии в 1853 г., продолжавшиеся в Генуе и Палермо до конца его пребывания там, т. е. до 1871 г.; 2) исследования в области химии сантонина, приходящиеся на римский период жизни и деятельности Канниццаро и охватывающие почти три десятилетия.

Открытие цианамиды

Эту работу Канниццаро [4] еще нельзя считать самостоятельной. Она выполнена вместе с парижским химиком Клоэзом (фамилия которого стоит первой), уже имевшим опыт работы в этой области. Впрочем, результаты этой работы достаточно интересны и важны, чтобы на ней остановиться подробнее. Ей предшествовало обстоятельное исследование Вюрцем новых органических оснований — аминов и получение Бино «хлороцианата аммиака» взаимодействием газообразного хлористого циана с аммиаком. Клоэз и Канниццаро заинтересовались вопросом, что же получится, если повторить эту реакцию с основаниями Вюрца. Первые же результаты поставили под сомнение выводы Бино, а при повторении работы оказалось, что его «хлороцианат аммиака» $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)$ представляет собою смесь «хлоргидрата аммиака» (т. е. хло-

ристого аммония) и еще неизвестного соединения — цианамид, которому можно было придать формулу $C_2H_2N_2$ или Cy, NH_2 или же, пользуясь типом аммиака, $N \begin{pmatrix} H_2 \\ Cy \end{pmatrix}$. Клоэз и Канниццаро изучили свойства этого соединения, обнаружив, что оно около $150^\circ C$ застывает с выделением тепла. Авторы высказали предположение, что молекулы цианамиды при этом утраиваются, образуя цианурамид, или цианурамин (меламин). Основания Вюрца ведут себя с хлористым цианом аналогично аммиаку. Клоэз и Канниццаро получили производные метил-, этил- и амил-амина, а также исследовали реакции с «бромюром» и «иодюром цианогена». Авторы сообщают о намерении продолжать свои исследования, но, как мы уже говорили (стр. 21), Канниццаро вернулся в Италию, и тематика его работ изменилась.

В письмах к Бертаньини и Пириа алессандрийского периода Канниццаро не раз упоминает об этой своей работе и, в частности, о неприятных свойствах веществ, с которыми он имел дело, когда был вынужден «убегать из лаборатории с воспаленными глазами» [85, стр. 148]. В марте 1854 г. Бертаньини обратил внимание Канниццаро на только что появившееся сообщение Клоэза и Каура, которые проявили «отсутствие дружелюбия», описав свои опыты над производными цианамиды и не упомянув о сделанном в этой области Канниццаро. Именно после появления этой заметки Клоэза и Каура Канниццаро, как он пишет в своей автобиографии [85, стр. 7], прекратил изучение цианметиламида.

Химия производных группы бензила

Этот цикл исследований особенно важен для развития органической химии. Как замечает Гребе¹, Канниццаро стал основоположником химии группы бензила.

Открытие и изучение бензильного спирта

В трех кратких сообщениях «О спирте, соответствующем бензойной кислоте», направленных в либиховские

¹ С. Граебе. Geschichte der organischen Chemie. Berlin, 1920, S. 209.

Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen, stark glänzenden Nadeln, die sich in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht lösen. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}N_2O_6$, HCl + $2\frac{1}{2}$ HO; bei 100° wird es wasserfrei und $C_{14}H_{24}N_2O_6$, HCl.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende Blättchen von blasser Orangefarbe. Es löst sich wenig in Alkohol und seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{24}N_2O_6$, HCl + $PtCl_2$.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol;

von S. Cannizzaro.

(Briefliche Mittheilung.)

Das Oel, welches man durch die Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Bittermandelöl erhält, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$; es ist farblos, specifisch schwerer als Wasser, bricht das Licht stark und siedet bei 204° . Obgleich die Zusammensetzung dieser Substanz der Formel der eigentlichen Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$ nicht entspricht, verhält dieselbe sich doch gegen Reagentien wie ein Alkohol, als dessen Aldehyd das reine Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ zu betrachten wäre.

Durch die Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure bei gelinder Wärme wird dieser neue Alkohol zu Benzoylwasserstoff, durch die Einwirkung von Chromsäure zu Benzoësäure. Läßt man den Dampf dieses Alkohols über rothglühenden Platinschwamm streichen, so entsteht ein Oel, welches specifisch leichter ist, als Wasser, vermuthlich $C_{14}H_6$.

*Начало первой статьи
«О спирте, соответствующем бензойной кислоте»
(1853 г.)*

«Анвалы», Канниццаро описывает свои первые самостоятельные работы, предпринятые в совершенно новом не только для него, но и для других химиков направлении.

Рассмотрим содержание этой работы подробнее, что позволит лучше характеризовать не только логику ее, но и технические средства и препараты, которые были в распоряжении Канниццаро в начале его научной деятельности. Как писал Канниццаро в одном из александрийских писем к Бертаньини в 1852 г., он имел в своей лаборатории: салицина — 1 кг, амигдалина (чистого) — 50 г, «довольно чистой» эссенции горьких миндалей — около 500 г, бензойную кислоту различного происхождения, янтарную кислоту, нафталин.

Работа по изучению действия едкого кали на масло горьких миндалей была предпринята вначале вместе с Бертаньини, потому что, как пишет ему Канниццаро в декабре 1852 г., «действие едкого кали на эссенцию надо вести дальше, чем это делали мы вместе» [85, стр. 168]. По-видимому, Бертаньини считал, что реакция во избежание вторичного разложения продуктов должна вестись на холоду, тогда как Канниццаро применил нагревание. В письме Канниццаро упомянуто новое соединение состава $C_{14}H_8O_4$ (если только это не опечатка при переиздании его писем), тогда как в ответном письме Бертаньини приведена формула $C_{14}H_8O_2$, отвечающая действительной формуле бензилового спирта C_7H_8O .

В первом сообщении Канниццаро лапидарно сообщает о превращении бензальдегида (горькоминдального масла) в новый спирт. «Масло, которое получают действием алкогольного раствора едкого кали на масло горьких миндалей, имеет состав $C_{14}H_8O_2$ » (Канниццаро употребляет гмелиновские эквивалентные веса: $C = 6$, $O = 8$). «Оно бесцветно, имеет удельный вес больший, чем вода, сильно преломляет свет и кипит при $204^\circ C$ (современные данные $205,8^\circ C$. — Авт.). Хотя состав этого вещества и не отвечает формуле настоящих спиртов $C_nH_{n+2}O$, по отношению к реагентам оно ведет себя как спирт, альдегидом которого надо считать чистое горькоминдальное масло $C_{14}H_6O_2$ ». В конце первого сообщения Канниццаро замечает уже: «Этот вид спирта, по-видимому, представляет собою тип целого класса новых спиртов».

«Чтобы оценить по достоинству это открытие,— писал впоследствии Чугаев²,— нужно вспомнить, что бензиловый спирт был первым представителем ароматических спиртов и что в то время, к которому относится первая публикация Канниццаро об этом предмете, было вообще известно только четыре спирта. Кроме винного спирта, еще метиловый спирт, изолированный Дюма и Пелиго, этиловый (Дюма), затем спирты амиловый (Кагур), изобутиловый (Вюрц). Открытие нового спирта, принадлежащего к неизвестному еще гомологическому ряду, представляло в то время целое событие, несколько не меньшее по значению, нежели открытие нового элемента».

Правда, как отметит сам Канниццаро позднее [7], бензиловый спирт, по-видимому, имели в своих руках впервые Либих и Вёлер в 1832 г., когда они действовали на горькоминдальное масло спиртовым раствором едкого кали и получили «маслянистое вещество», отличающееся от масла горьких миндаля. Однако это вещество они не исследовали. Затем почти таким же путем оно было получено Ферми (1839 г.), но что это продукт алкогольной природы, установил Пириа. Дюма предвидел существование бензинового спирта в своей теории химических типов. Тем не менее до работ Канниццаро не было установлено отношение его к бензальдегиду, бензойной кислоте, анисовому спирту и другим родственным соединениям, не были изучены его свойства, а тем более не было представления о своеобразии реакции его получения.

Бертаньини отвез образец бензинового спирта, полученного Канниццаро, в Германию к Либиху и писал своему другу из Мюнхена 5 августа 1853 г.: «Либих был чрезвычайно удивлен этим неожиданным новым спиртом с эфирным запахом. Либиху, а также Шенбейну и Петенкофферу, которые познакомились с его запахом, он напомнил запах грушевой эссенции» [85, стр. 176]. Парфюмерное применение бензинового спирта было еще впереди.

Несмотря на то что бензиловый спирт, как упоминалось, был в руках Либиха и других химиков раньше, сам Либих писал Канниццаро (15 мая 1854 г.): «Без сомнения, все химики будут такого же мнения, как и я, что предположение о существовании спиртов ряда $C_nH_{2n-6}O_2$

² Л. А. Чугаев. Избранные труды, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 422.

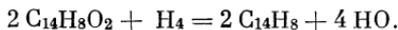
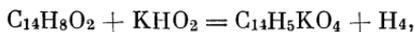
составляет целиком Вашу заслугу. Благодаря этой счастливой идее наука обогатилась большим числом новых и неожиданных соединений» [85, стр. 347].

Канниццаро, как это было обычным в те времена, подвергает полученное им вещество действию всех реагентов, которые у него были в лаборатории. Действуя азотной кислотой, он получил снова «бензоилводород», т. е. бензальдегид; серная кислота переводит спирт в бензойную кислоту, хлороводород — в «эфироподобное» соединение $C_{14}H_7Cl$. Это соединение Канниццаро также исследовал, причем указал температуру кипения между 180 и $185^{\circ}C$ (современное значение $179^{\circ}C$). При нагревании его на водяной бане со спиртовым раствором аммиака образуется кристаллическое основание, которое плавится при температуре выше точки плавления толуидина. Растворение в смеси уксусной и серной кислот дает эфир уксусной кислоты $C_{18}H_{10}O_4$, который кипит при $210^{\circ}C$; раствор едкого кали переводит его снова в уксусную кислоту и «спирт бензойной кислоты»³.

Заметим, что Канниццаро фактически нигде не пишет в этих статьях о том, что при получении нового спирта из бензальдегида образуется также бензойная кислота, так что связывать открытие реакции диспропорционирования



с этой первой статьей Канниццаро, строго говоря, не совсем правильно. В то же время он замечает, что при действии едкого кали на новый спирт образуется бензоат калия и углеводород («толуен»):



В современной записи:



Эта реакция упоминается затем у Кекуле, в его «Химии ароматических соединений»⁴. Канниццаро замечает, что

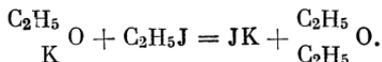
³ Кстати, название «бензиловый спирт» впервые появилось не в статье самого Канниццаро, а в реферате Вюрца (Ann. chim. phys., 1854, vol. 40, p. 235).

⁴ A. Kekulé. Chemie der Benzolderivate oder der aromatischen Substanzen, Bd. 2. Stuttgart, 1880, S. 16.

восстановители превращают спирт в углеводород, «который стоит к нему в таком же отношении, как болотный газ к древесному спирту». Бензоат нового спирта Канниццаро получил двумя способами: перегонкой его с бензоилхлоридом и перегонкой с «жераровой безводной бензойной кислотой», т. е. с ангидридом бензойной кислоты.

В третьем сообщении Канниццаро описывает взаимодействие нового спирта с более экзотическими веществами: фтористый кремний на него не действует, фтористый бор действует энергично; из смолистого вещества, которое при этом получается, применив различные методы очистки, Канниццаро выделил аморфное прозрачное янтарно-желтое соединение, элементарный анализ которого приводит к формуле $C_{14}H_6$, «но физические свойства показывают, что истинная формула этого вещества есть кратное $C_{14}H_6$, вероятно, $C_{28}H_{12}$, тогда бы оно было изомером стильбена». По-видимому, то же вещество можно получить, встряхивая спирт с «обыкновенной» серной кислотой, нагревая с хлористым цинком, безводной фосфорной кислотой или расплавленной борной кислотой. Последняя при температуре $100-120^\circ C$ переводит спирт в «соответствующий эфир» $C_{28}H_{14}O_2$. Канниццаро подробно описывает получение этого эфира, а также продукты, образующиеся в результате его термического разложения в запаянной трубке.

Разложение полученного эфира при нагревании не позволило Канниццаро определить плотность его паров, поэтому он собирался позднее подтвердить его формулу $C_{28}H_{14}O_2$ синтезом по методу Уилямсона, т. е. по реакции, которую тот открыл в 1850 г. и которая в записи самого Уилямсона выглядит так:



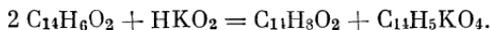
Канниццаро не удалось разобраться в составе углеводородного масла, получающегося при пропускании нового спирта над раскаленной губчатой платиной. Он установил только, что в состав смеси входит бензол.

Таким образом, в первой же своей самостоятельной экспериментальной работе Канниццаро открыл бензиловый спирт, а из него получил ряд его производных: дибензиловый эфир, бензилацетат и бензоат, а также бензилхлорид. Им были открыты реакции общего значения: превра-

щение ароматических альдегидов в спирты (пока еще это не «реакция Канниццаро»), превращение спиртов в соответствующие кислоты и углеводороды (истинная реакция диспропорционирования) и, наконец, превращение простых эфиров в углеводород с тем же числом атомов углерода, а также разложение на альдегид и углеводород. Правда, последние две реакции он описал как предположительные, опираясь, в частности, на результаты Либиха, которые он получил при термическом разложении диэтилового эфира.

По поводу этой работы Пириа писал Канниццаро (26 июня 1854 г.): «Самой интересной частью Вашей работы мне представляется своеобразное раздвоение Ваших соединений: эссенция (бензальдегид.— *Авт.*) превращается в $C_{14}H_6O_4$ и $C_{14}H_8O_2$, последний — в $C_{14}H_6O_4$ ⁵ и $C_{14}H_8$, одна часть того же самого тела окисляется за счет другого; это должно сделать нас более осторожными и не считать каждый раз предсуществующими продукты, получающиеся при расщеплении других тел под влиянием реагентов, которые, казалось бы на первый взгляд, не должны изменять конституцию органических веществ. Достаточно продолжительная обработка Вашего алкоголя едким кали должна бы дать в конечном итоге бензоен⁶ и бензоат. Кто знает, не даст ли обыкновенный алкоголь в тех же условиях ацетат и C_4H_6 ? Вот был бы повод для многих догадок. Но более чем что-либо другое, я рекомендую Вам публиковать работу, оставив для другого случая такие общие вопросы, которые не имеют непосредственной связи с главной темой. То, что произошло у Вас с Кауром и Клоэзом, должно послужить Вам уроком» [67, стр. 87—88].

По-видимому, это письмо повлияло на Канниццаро в том смысле, что он опубликовал в «*Nuovo Cimento*» [7] более пространное описание своих результатов и выводов из них. В первую очередь это относится к превращению бензальдегида одновременно в бензиловый спирт и бензойную кислоту, что он иллюстрирует уравнением⁷



Здесь же Канниццаро упоминает о чрезвычайной редкости в органической химии реакций «прямой гидрогени-

⁵ В оригинале ошибочно $C_{14}H_6O_2$.

⁶ То есть толуол.

⁷ C = 6, O = 8.

зации» (превращение хинона в гидрохинон, синего индиго в белое) и замечает, что реакция гидрогенизации одной части вещества, происходящая за счет окисления его второй части, встречается вообще впервые. Поэтому 1855-м годом и надо датировать первое упоминание о реакции, названной потом «реакцией Канниццаро».

Галоидирование толуола и дальнейшие превращения галоидбензолов

Вторая очень важная работа Канниццаро заключалась в осуществлении перехода от толуола к бензиловому спирту и «толуоловой» кислоте. К постановке опытов он пришел путем такого рассуждения. До сих пор не удавалось от ряда углеводородов C_nH_{n+2} ($C = 6$), т. е. от ряда предельных углеводородов, через их «хлорюры» перейти к соответствующим спиртам и кислотам, содержащим на один атом углерода больше. Бензилхлорид в то время был известен под названием «хлорюр бензэтила», хотя и не было ясно, что это именно бензилхлорид, а не его изомер, один из хлортолуолов. Была известна также толуоловая кислота (фактически метилбензойная), бензиловый спирт Канниццаро получил, переход от него к бензилхлориду также был осуществлен. Таким образом, оставалось осуществить с толуолом те превращения, которые не удавалось провести с предельными углеводородами (в частности, с метаном).

Перегонкой сырого толуола (т. кип. $108-115^\circ C$) в токе сухого хлора Канниццаро получил продукт, оказавшийся тождественным с «хлорюром бензэтила» (доказательство: одинаковый эмпирический состав, одна и та же точка кипения ($175-176^\circ C$), та же плотность в жидком состоянии при 0° (1,117), оба дают одинаковые смешанные эфиры формулы $\left. \begin{matrix} C_8H_5 \\ C_{14}H_7 \end{matrix} \right\} O_2$; с ацетатом калия оба хлорюра дают сложные эфиры, которые при нагревании со спиртовым раствором едкого кали распадаются на уксусную кислоту и бензиловый спирт).

Открытие способа хлорирования толуола воодушевило современников Канниццаро на поиски аналогичной реакции, применимой к алифатическим углеводородам. И через два года таким же путем Бертелло перевел метан в метилхлорид, а последний — в метиловый спирт, и это было

первым синтезом спирта из элементов, потому что сам метан Бертло получил пропусканьем смеси паров сероводорода и сероуглерода над раскаленной медью⁸.

Параллельно с бензилхлоридом для получения бензилового спирта и его производных Канниццаро пользовался также бензилбромидом. Последний он приготавливал аналогичным способом. Однако в 1865 г. появилось сообщение Фиттига и Глинцера о получении монобромированного производного толуола, которое, как им представляется, не тождественно бромюру бензола, соответствующего хлорюру бензила, открытому Канниццаро. В следующем году Кекуле подтвердил это предположение, показав, что полученное им бромпроизводное толуола должно быть бромюром крезила $C_6H_4BrCH_3$. Кекуле даже высказал сомнение в правильности формулы, приписываемой хлорпроизводному толуола, полученному Канниццаро.

Однако недоразумение отчасти разрешилось в том же 1866 г., когда Бейльштейн показал, что при хлорировании толуола при нагревании образуется хлористый бензил, на холоду — хлористый крезил, а чаще всего смесь их обоих в разных соотношениях. Поэтому Канниццаро [31] тщательно изучил продукты бромирования толуола и действительно, как и предполагалось, обнаружил, что в условиях, применявшихся в его лаборатории, образуется как бромистый бензил, так и бромистый крезил. «Остается теперь, — писал он, — изучить особые условия, при которых можно получить отдельно каждый из обоих бромюров и, таким образом, объяснить причины, почему Кекуле получил только бромюр крезила». Хотя Канниццаро и намеревался потом продолжить свою работу в этом направлении, но никакого сообщения об этом больше не публиковал.

Несмотря на то что в статьях самого Канниццаро не сообщалось о получении им бензилиодида, однако в литературе можно встретить упоминание о том, что первые сведения об этом соединении также идут от Канниццаро⁹.

Канниццаро и Росси [24] показали, что действие щелочных металлов на «хлороводородные эфиры бензойного и куминового спиртов» аналогично действию на такие

⁸ С. Граебе. Там же, стр. 202.

⁹ А. Кекулé. Там же, стр. 17.

же эфиры предельного ряда и что получаются при этом «бензэтил» или «бензил» (C_7H_7)₂ в первом случае и куминил или «куминэтил» ($C_{10}H_{13}$)₂ во втором.

Альфатолуиловая кислота

Уже в начале 50-х годов XIX в. был известен метод перехода от хлоропроизводных через нитрилы к кислотам. Канницаро в 1855 г. получил таким путем из своего хлорированного толуола кислоту. Правда, он не решался утверждать, что эта кислота тождественна толуиловой кислоте, образующейся при действии азотной кислоты на цимол, поскольку полученная им кислота обладает значительно более низкой точкой плавления, хотя это различие можно, по Канницаро, отнести за счет примесей. Но как бы там ни было, пишет Канницаро, «карбюр водорода, такой, как толуол, может присоединять углерод и кислород, превращаясь в кислоту следующего, более высокого ряда — факт, которому до сих пор не было аналогии в науке».

Только в 1861 г. [23] на вопрос о соотношении двух кислот удалось пролить некоторый свет. К этому времени Штреккер расщеплением «вульпиновой кислоты»¹⁰ получает «альфатолуиловую» кислоту, которую он считал тождественной с толуиловой кислотой Канницаро (из цианбензила), но изомерной толуиловой кислоте, полученной Ноадам действием азотной кислоты на цимол. Канницаро подтвердил это предположение Штреккера, но оспаривал его мнение о том, что из двух изомерных кислот именно альфатолуиловая есть настоящий гомолог бензойной кислоты. По мнению Канницаро, это не так. Он получает по методу Пириа альдегид, соответствующий альфатолуиловой кислоте, и обнаруживает, что при его окислении альфатолуиловая кислота снова не образуется, т. е. отношение между бензальдегидом и бензойной кислотой не повторяется.

Канницаро намечает себе задачу получить толуиловую кислоту Ноада, «чтобы сравнить ее с кислотой, образующейся при окислении альдегида альфатолуиловой

¹⁰ Получена экстракцией хлороформом из лишайника *Certaria vulpina*. Эмпирическая формула $C_{10}H_{14}O_5$ (Д. И. Менделеев. Органическая химия. Соч., т. 8. Л.—М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 260).

кислоты, а также получить из нее альдегид, который действительно был бы гомологичен с альдегидом бензойной кислоты». Таким образом, Канниццаро надеется прояснить отношения, существующие между обеими изомерными толуиловыми кислотами.

Позднее [25] Канниццаро исследовал толуиловую кислоту Ноада и пришел к выводу, что она сама, а также соответствующие ей альдегиды и спирт являются гомологами бензойной кислоты, бензальдегида и бензилового спирта, что надо решить еще проблему перехода от низшего к высшему гомологу, потому что «метод цианюров» здесь оказывается непригодным, поскольку он приводит к альфатолуиловой кислоте, а если его применять к производным толуиловой кислоты Ноада, то — к высшему гомологу альфатолуиловой кислоты.

Канниццаро продолжает и дальше изучать вопрос о том, является ли альфатолуиловая кислота настоящим гомологом бензойной. На основании того, что окислением азотной кислоты он получил из альфатолуиловой кислоты (предположительно) смесь бензойной и нитробензойной кислот, а Штреккер — даже бензальдегид, Канниццаро заключает, что альфатолуиловая кислота не принадлежит к бензойному ряду. По сходству же кислот, альдегидов и спиртов к настоящим гомологам бензойной кислоты Канниццаро относит кислоту Ноада. Насколько было тогда все запутано, видно из того, что, получив по методу Пириа из толуиловой кислоты Ноада альдегид, а из него по своему методу «толуат калия» и толуиловый спирт, Канниццаро нашел, что толуиловая кислота из толуата калия несколько отличается от собственно толуиловой кислоты Ноада в кристаллографическом отношении, хотя они обе обладают одинаковым составом и одинаковыми точками плавления и кипения.

Анисовый спирт и его производные

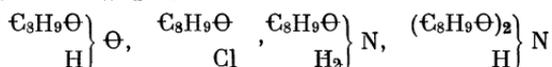
В 1856 г. Канниццаро вместе с Бертаньини [10] осуществляет превращения анисового альдегида в анисовый спирт и анисовую кислоту той же реакцией, которая была применена к бензальдегиду.

Анисовый спирт после установления его формулы $C_{16}H_{16}O_4$ ($C = 6$, $O = 8$) подвергался действию обычного набора реактивов того времени (кислород воздуха, азот-

ная и серная кислоты, безводная фосфорная кислота, хлористый цинк, хлороводород, спиртовой раствор аммиака, карбонаты щелочных металлов, металлический калий, платиновая чернь). Кратко описываются результаты: «При контакте с платиновой чернью тотчас появляется запах гидрюра анизила (анисового альдегида); в течение нескольких дней происходит полное превращение в анисовую кислоту».

Попытка применить ту же реакцию к «гидрюру салицила» $C_{14}H_{10}O_4$, т. е. к салициловому альдегиду, успехом не увенчалась — салицилового спирта не получилось (это и составляет, наверное, часть работы, принадлежащей Бертаньини).

Прошло почти четыре года, прежде чем Канниццаро вернулся к тематике своих работ по органической химии. К этому времени появились работы Бертло и особенно Вюрца (на последние Канниццаро ссылался и в своем «Sunto») по многоатомным спиртам. Уже в работе с Бертаньини авторы подчеркнули, что анисовый спирт — первый пример нового класса спиртов, содержащих в своем составе вдвое больше кислорода, чем обычные спирты. Это навело Канниццаро на мысль, что анисовый спирт принадлежит к классу гликолей, изученных Вюрцем, и что, может быть, его радикалом, т. е. исходным углеводородом, является стирол, что, как мы знаем теперь, совершенно неверно. Планируя на будущее проверку этого предположения, а также решение вопроса, ведет ли себя анисовый спирт по отношению к кислотам как двухатомный, Канниццаро не испробовал пока его отношение к аммиаку, а только перевел действием хлороводорода в соответствующее хлоропроизводное. Полученным «кислотосодержащим основаниям», а также исходным продуктам он придает формулы:



(перечеркнутые знаки применяются для удвоенных, по сравнению с эквивалентными, атомных весов углерода и кислорода, о чем шла речь на Конгрессе в Карлсруэ). Не будем останавливаться на описании способа получения и свойств новых оснований, но отметим, что Канниццаро относит их к алкалоидам и пишет в заключение: «Среди искусственных алкалоидов, полученных до сих

пор, на мой взгляд, описанные мною в наибольшей степени приближаются к природным». Поэтому он намечает пополнить ряд оснований, которые можно получать из анисового спирта.

Имея в руках «анисохлороводородный эфир» $C_8H_9O Cl$ Канниццаро очень легко было перейти к соответствующей гомоанисовой кислоте C_8H_9O, ClO , которую он и описывает в 1860 г. [19]. Но эта заметка очень хорошо показывает, в каком темном лесу блуждали химики, в том числе и сам Канниццаро, до создания теории строения ароматических соединений. Так, Канниццаро уже склоняется к совершенно верному мнению Кольбе о том, что анисовый спирт не аналогичен гликолям Вюрца, но в то же время Канниццаро, не считая фенол спиртом, полагает, что низший гомолог бензилового спирта будет не тождествен, а изомерен с фенолом. Это подтверждается, по Канниццаро, тем, что как в описанных ранее основаниях, так и в гомоанисовой кислоте кислородосодержащий остаток C_8H_9O играет роль одноатомного радикала. Это подтверждается и свойствами (ссылка на работу Каура) анизола и его гомолога. Канниццаро надеется, что, исходя из гомологов фенола, можно получить гомологи анисовой кислоты и соответствующие им спирты. Вся проблема их конституции «сводится к изучению конституции фенола, служащей отправной точкой для этой серии спиртов».

Впервые полученный Канниццаро и Бертаньини анисовый спирт представлял собою новый класс спиртов с кислородосодержащим радикалом. Высказанное ранее предположение о его аналогии с гликолями и о том, что истинным радикалом анисового спирта является стирол, не подтвердилось, так как из двубромированного стирола анисовый спирт получить не удалось. После того как различными путями было установлено, что в анисовом спирте имеется лишь одна оксигидрильная группа HO , необходимо было установить, как и с чем связан второй атом кислорода в анисовом спирте. Так ставит вопрос Канниццаро в статье, посвященной изучению конституции анисового спирта [30]. Из различных предположений осталось одно, когда обнаружилось, что анисовая кислота распадается на углекислоту и метилфениловый эфир. Формула анисового спирта будет, по Канниццаро, $C_7H_7(C_6H_5O)O$. Для проверки этой формулы Канниццаро (при участии Росси) провел еще изучение различных

эфиров, получаемых из «двуохлоренных бензола и толуола». Первоначальная «надежда перейти от бензойного ряда к анисовому оказалась неосуществимой».

Анисовому спирту посвящается и последняя работа Канниццаро (1872 г.), принадлежащая к бензильному циклу [39]. Цель этой работы, выполненной совместно с Кёрнером, — «умножить экспериментальные данные, относящиеся к двузамещенным производным бензола», и провести для этого подробное изучение свойств спиртов, соответствующих анисовой, метилсалициловой и метилоксибензойной кислотам (иными словами, речь идет о пара-, орто- и мета-метоксибензиловых спиртах, хотя об их строении Канниццаро и Кёрнер не упоминают). Авторам пришлось ограничиться описанием получения в чистом виде и результатом изучения физических свойств только первых двух спиртов, так как они встретились с большими трудностями при синтезе «метилоксибензойного спирта». Работа эта относится скорее к области интересов Кёрнера, — ему, очевидно, принадлежит часть ее, посвященная метилсалициловому спирту, которым Канниццаро никогда не занимался.

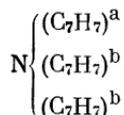
Аминопроизводные

В 1856 г. [7] Канниццаро описал третичный бензил-амин. Впоследствии [29] он объяснил, что в результате несчастного случая был разбит сосуд, в котором содержался продукт реакции хлорюра бензила со спиртовым раствором аммиака, причем была потеряна вся жидкая часть, и он смог собрать только твердую, т. е. трибензил-амин. Мы уже упоминали выше о полученных Канниццаро аминопроизводных из анисового спирта. Позднее, в 1865 г., он обратился снова к более обстоятельному изучению аминопроизводных радикала бензила, причем он продолжает именовать амины алкалоидами. Сначала Канниццаро кратко сообщает [27], что довольно общее мнение о том, что толуидин C_7H_9N одно и то же, что и первичный бензиламин, не верно¹¹. Затем он уже более подробно [28] сравнивает свойства обоих соединений и подтверждает свою точку зрения.

Большие трудности для него представляло получение именно первичного бензиламина, так как и действие ам-

¹¹ В предшествующие годы Канниццаро сам придерживался этого мнения.

миака на бензилхлорид, и восстановление бензилцианида приводило к образованию смеси бензиламинов. Исходя из предположения о том, что отношение бензиламина к толуиду аналогично отношению бензильного спирта к «крезильному фенолу», Канниццаро наметил сравнение с трибензиламином амина, получаемого введением двух бензильных остатков в толуидин:



где $(C_7H_7)^a$ — крезил, а $(C_7H_7)^b$ — бензил.

Разумеется, Канниццаро без труда удалось показать, что сравниваемые им третичные амины различны. И снова аналогия: точно так же, как фенолы представляют по своим свойствам вещества, промежуточные между спиртами и кислотами, анилин и аналогичные алкалоиды (но не бензиламин) представляют вещества, промежуточные между аминами в собственном смысле слова и амидами.

Эта работа Канниццаро относится уже к 1865 г., а в самом начале года появилась первая статья Кекуле с изложением его гипотезы о строении ароматических соединений. И вот в заключение Канниццаро пишет [27]: «Я принял эти опыты без всякой предварительной идеи, но теперь убежден, что они могут быть использованы при обсуждении остроумной и плодотворной гипотезы Кекуле относительно конституции ароматического ряда». В статье 1866 г. «Об алкалоидных производных бензилового спирта» [28] Канниццаро сообщает, что ему удалось, наконец, после больших трудов выделить из реакционной смеси бензиламинов первичный амин и сравнить его с толуидином. Он показал, «что монобензиламин обладает физическими и химическими свойствами, совершенно отличными от толуидина, и что первый гораздо больше, чем второй, напоминает алкогольные амины Вюрца», то есть амины алифатического ряда [28, стр. 81]. На основании же того, что, как было упомянуто, свойства двух третичных аминов, которые сравнивал Канниццаро, также различны, он заключает, что и «радикал крезил C_7H_7 , содержащийся в толуидине, в производных обладает иной конституцией, чем бензил C_7H_7 ». Обращает внимание оговорка: «в производных» — «nei derivati». Видимо, здесь

можно провести аналогию с тем, что Канниццаро считал «конституцию» гидроксила одинаковой в спиртах, феноле и кислотах, а различие в его свойствах приписывал влиянию остальных составных частей молекул (стр. 183).

Наводящие указания на возможность объяснения изомерии amino- и других производных Канниццаро видит в результатах Фиттига и Толленса, которые нашли, что толуол представляет собою соединение двух радикалов — метила и фенила: бензил отсюда, по Канниццаро, — фенилированный метил, а крезил, наоборот, метилированный фенил и т. д. Азотная кислота действует преимущественно на водород фенила, хлор на водород метила — отсюда два ряда производных.

Пытаясь синтезировать первичный бензиламин методом Вюрца (переходя от алкилхлорида к цианату, а от него — действием едкого кали — к аминам), Канниццаро получил дибензилмочевину $\text{CO} \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7\text{NH} \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{NH} \end{matrix}$ (т. кип. 166—167° C); позднее он сообщил [37], что в этих же условиях образуется также и монобензилмочевина.

На появившееся в 1870 г. сообщение Гофмана и Ольсхаузена об изучении изомеров циануровых эфиров Канниццаро откликнулся заметкой [34] о том, что давно уже исследовал действие твердого хлорциана Cu_3Cl_3 на бензиловый спирт и что из трех получаемых при этом продуктов ему удалось установить природу только одного, который оказался бензилуретаном $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_7\text{H}_7 \end{cases}$. В более обстоятельной статье [36] он сообщает об изучении действия на бензиловый спирт, кроме твердого, также и жидкого хлорциана CuCl . В обоих случаях получается бензилуретан, подробно, с физической и химической точек зрения, исследованный Канниццаро. Он сообщает также, что напрашивающаяся замена в этой реакции бензилового спирта на его натриевое производное $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONa}$ оказалась невозможной, потому что это производное не удавалось выделить в чистом виде.

Переход к структурной теории

Для тех химиков, которые, как Канниццаро, занимались химией ароматических соединений, гипотеза Кекуле была, конечно, спасительным откровением, поскольку она

сразу давала ответы почти на всю совокупность вопросов, довольно элементарных с точки зрения этой теории. Например, отношения между двумя толуиловыми кислотами или между толуидином и бензиламином, или конституция радикала, входящего в анисовый спирт, и даже конституция фенола, над которыми бился Канниццаро, сразу получили правильное освещение в теории Кекуле, и Канниццаро, подходя к ней совершенно непредвзято, тотчас же оценил ее значение. Мы уже видели, что при первом же знакомстве с гипотезой Кекуле Канниццаро называет ее «остроумной и плодотворной». Первое применение этой гипотезы Канниццаро делает в цитированной выше пространной статье 1866 г. [29], где он касается истории изучения «алкалоидов», начиная с метода их получения по реакции Зинина, и где проводит много различных параллелей. Так, Канниццаро обращает внимание на то, что «оксигдрилы» (название, которое он дал остатку воды, «следуя совету своего друга и учителя Пириа») в кислотах, феноле и спиртах находятся в различном состоянии. Это не означает, по Канниццаро, что они различны по конституции,— они различно ведут себя в превращениях, а это зависит от способа их связи с различными другими частями молекул. Оксигдрил кислотный связан с углеродом, наполовину насыщенным кислородом, оксигдрил спиртовый связан с углеродом, насыщенным либо на $\frac{3}{4}$ водородом, либо на $\frac{2}{4}$ водородом и на $\frac{1}{4}$ углеродом, и далее, для того чтобы пояснить особенности фенольного оксигдрила, Канниццаро обращается к гипотезе Кекуле, согласно которой в феноле гидроксил «соединен с углеродом, насыщенным на $\frac{3}{4}$ своего средства другим углеродом, что представляло бы способ связи, отличающийся от того, который свойствен оксигдрилу кислотному и спиртовому»¹². Канниццаро добавляет: «Однако прежде, чем окончательно принять гипотезу Кекуле, надо подождать других экспериментов, ее подтверждающих» [29, стр. 81].

Но в конце статьи Канниццаро, упоминая о том, что Кекуле уже применил свою гипотезу для объяснения изо-

¹² Возможность соединения гидроксила с третичным атомом углерода Канниццаро не рассматривает, хотя сообщение Бутлерова о получении им триметилкарбинола появилось двумя годами раньше.

мерии толуидина и бензиламина, надеется, что сравнение всех превращений аминов обоих рядов бросит свет на конституцию ароматических соединений «и, может быть, будет способствовать превращению гипотезы Кекуле в теорию».

Канниццаро косвенно сам способствовал развитию этой теории. В предыдущей главе уже шла речь об ассистенте Канниццаро В. Кёрнере. В соответствии со своей манерой помогать сотрудникам развивать собственные идеи, о чем также говорилось в главе IV, Канниццаро побудил Кёрнера к публикации его важнейшей работы по теории строения ароматических соединений «Данные для определения химического места в ароматических веществах» — работы, в которой намечались пути для установления места заместителей в ядре. Приведем выдержку из предисловия Канниццаро к статье Кёрнера [33].

Канниццаро замечает, что после появления гипотезы Кекуле многие химики принялись за экспериментальную ее проверку, но лишь немногие хорошо ее поняли и ясно представили все вытекающие из нее следствия. Среди этих немногих были Байер и Кёрнер — ассистент Кекуле во время разработки им этой теории. «Кёрнер, — говорит Канниццаро, — подтвердил экспериментально один из важнейших выводов из теории Кекуле, а именно, что, замещая в бензоле два атома водорода двумя одинаковыми¹³ телами или остатками, можно получить три изомера ... Кёрнер не только подтвердил теорию Кекуле, но и сделал важный шаг в ее развитии, поставив и исследовав, насколько это было возможно решить посредством эксперимента, две проблемы: 1) открыть между производными бензола такие, в которых группы находятся в соответственных местах, и таким образом распределить ароматические тела по рядам со сходной конституцией; 2) определить относительное положение атомов водорода, подвергающихся замещению, т. е. найти число атомов водорода, разделяющих их друг от друга. Он назвал эту проблему *определением химических мест замещающих атомов или остатков*.

Кёрнер с прошлого года продолжал свои работы в химической лаборатории этого университета (т. е. университета в Палермо.— Авт.), открыв много самих по себе важных фактов, но которые он не хотел публиковать,

¹³ Разумеется, эта оговорка не обязательна.

не находя их достаточными для того, чтобы дать определенное и полное решение проблемы. Как и следовало ожидать, Кёрнер не остался одиноким на пути, который он проложил...» Канниццаро перечисляет далее несколько работ, в которых были повторены его открытия, и продолжает: «При таком состоянии вещей было бы неблагоприятным для Кёрнера задержать публикацию до сих пор полученных результатов и уже созревших идей, ожидая состояния совершенства, для достижения которого потребуется много лет. Поэтому я побудил сеньора Кёрнера поторопиться с публикацией восьми глав его статьи... Я посоветовал ему начать свою статью с изложения теории Кекуле — отправного пункта его работы, потому что я знаю, что эта важная теория еще недостаточно известна и не была еще ни разу изложена ни в одной итальянской книге».

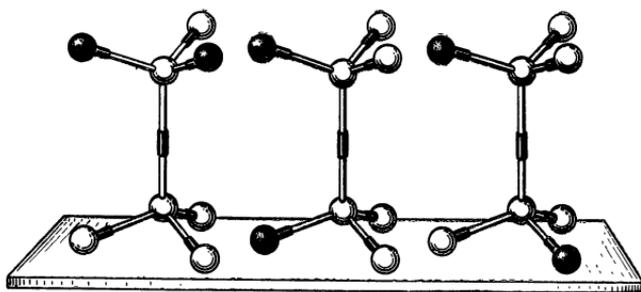
Вряд ли надо комментировать эти слова Канниццаро. Может быть, только следует высказать предположение о том, что пребывание Кёрнера в Палермо способствовало и тому, что сам Канниццаро быстрее и глубже познакомился с теорией Кекуле.

Позднее, в связи с 25-летием теории бензола, Канниццаро [73] назвал публикацию гипотезы Кекуле «одним из важнейших событий в науке этого века, ибо действие, которое оказала эта гипотеза на развитие органической химии за последние 25 лет, можно сравнить с тем плодотворным влиянием, которое оказала атомная гипотеза Дальтона на развитие общей химии в начале этого века».

Канниццаро способствовал развитию структурной теории еще в одном направлении. В 1869 г., несколько раньше статьи Кёрнера, из печати вышли сообщения Патерно, в то время препаратора в лаборатории Канниццаро, в одном из которых была с полной ясностью изложена идея тетраэдрического атома углерода¹⁴. Суть дела в том, что, как объясняет Канниццаро, не исключена возможность, что в результате различного относительного положения атомов, например в 1,1-дихлорэтане

$\begin{array}{l} | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ может возникнуть изомерия. Для решения во-

¹⁴ См. Г. В. Быков. История стереохимии органических соединений. М., «Наука», 1966, стр. 35.



Пространственные модели производных этана (1869 г.)

проса о ней Патерно и собирает экспериментальный материал. Разумеется, здесь речь идет, говоря современным языком, о поворотной изомерии в производных этана, установление которой, однако, выходит за рамки чисто химических методов, хотя сама идея, как и модель, безусловно верны. Заметим еще, что рисунок, которым иллюстрировали свою мысль Канниццаро и Патерно, явно сделан с механической модели, стоящей на подставке¹⁵. Можно поэтому предположить, что подобные модели применялись при преподавании химии в Палермском университете. О применении таких моделей есть намек и в Фарадеевской речи Канниццаро: «Если иногда мы бываем вынуждены применять выражение «относительное положение атомов в молекуле» и даже представлять такое положение схематической фигурой, надо немедленно предупредить, что это лишь искусственный прием, предназначенный для наглядного представления о том, что постигается лишь через превращения» [82, стр. 327].

Таким образом, Канниццаро к началу 1870-х годов был уже полностью на рельсах структурной теории, и именно с ее позиций он мог приступить к одной из труднейших задач того времени — расшифровке химического строения сантонина.

Химия сантонина

О работах Канниццаро в этой области Чугаев писал в 1910 г.¹⁶: «Вторую, большую часть своей научной деятельности (с 1873 г.) Канниццаро вместе со своими уче-

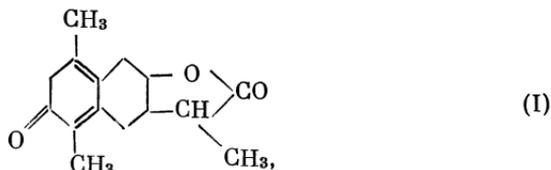
¹⁵ Там же, стр. 36.

¹⁶ Л. А. Чугаев. Там же, стр. 422, 423.

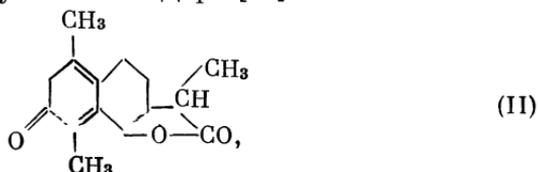
никами посвятил разработке одного частного вопроса или, точнее, изучению одной группы органических соединений — производных сантонина...

Достаточно взглянуть на структурную формулу сантонина, строение которого ныне хорошо установлено, чтобы стало ясным, какое огромное количество труда и остроумия было затрачено на дешифрирование этой необычно сложной и причудливой комбинации атомов. Задача, которую представляет для исследования сантонин, ничуть не легче, а может быть даже труднее, нежели та, которая была связана с камфарным вопросом. Но над разработкой последнего в течение всего XIX столетия трудились химики почти всех культурных стран, в том числе корифеи нашей науки. Определение конституции сантонина вынесла на своих плечах исключительно школа Канниццаро. Всякий, кто имел случай работать в подобных областях, знает, какая заманчивая прелесть связана с их изучением. А потому не мудрено, что знаменитый ученый, воспитавшийся в физико-химических традициях, не задумался, однако же, посвятить этой задаче добрую половину своей жизни».

Вряд ли можно дать более сжатую и в то же время высокую оценку работам Канниццаро в этой области. Но в одном Чугаев ошибся. Ни та формула сантонина, которую приводит Чугаев,

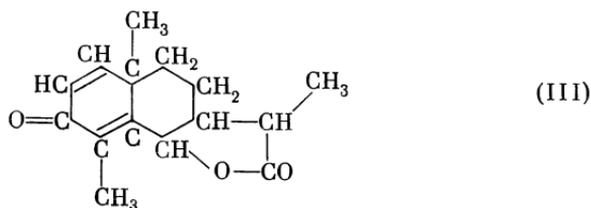


ни последняя формула Канниццаро [76]

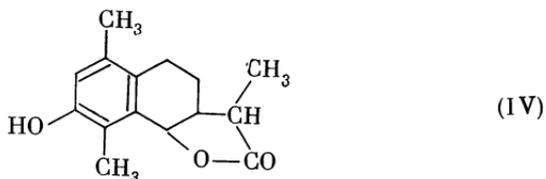


которая долгие годы так и именовалась «формулой Канниццаро», не отвечают действительности. Чугаев ошибся в утверждении, что строение сантонина «ныне хорошо установлено». Однако «формула Канниццаро» очень близ-

ка к истинной структурной формуле сантонина



и отличается от нее местоположением лишь одной метильной группы, но это местоположение отвечает десмо-тропосантону



в который сантонин изомеризуется при нагревании с HCl и под воздействием некоторых других реагентов.

Окончательно формула сантонина (III) была установлена только в 1930 г. группой химиков, в которую вошел и такой мастер в области химии алициклических соединений, как Ружичка. По этому поводу Вальден писал: «Сантонин и его производные представляют разительный пример того, как в результате чисто научного интереса какая-то химическая проблема может в течение целого столетия служить предметом химического исследования и как решение такой строптивной проблемы оказывается сравнительно нетрудным, когда экспериментальное искусство химиков достигает соответствующего уровня развития»¹⁷.

Кроме трудности в установлении строения природного сантонина, связанной с его легкой изомеризацией, большие осложнения вызывало параллельное образование его производных в виде нескольких изомеров. Происходит это потому, что в самом сантонине имеются четыре асимметрических атома углерода, а это приводит к различным оптически активным и неактивным (рацемическим) фор-

¹⁷ P. Walden. Geschichte der organischen Chemie seit 1880. Berlin, 1941, S. 475.

мам продуктов его превращения. При обратном переходе к сантонину по той же причине образуются изомерные ему вещества. Поэтому задача, которую поставил перед собой Канниццаро, оказалась в известной степени похожей на математические задачи с избыточными условиями. Конечно, пробиться через массу таким образом получаемых соединений, когда стереохимия только еще возникала, оказалось нелегкой задачей. У Канниццаро встречались и ошибочные заключения, от которых приходилось потом отказываться, но все же он выбрал единственно возможный путь — путь перехода от сантонина к менее сложным продуктам (содержащим меньшее число функциональных групп или более простой углеродный скелет) — пока не получил соединений известного строения.

Другие сотрудники руководимого им Института химии в Риме и даже химики в других городах¹⁸, так сказать, кооперировались в этой работе, ведя ее самостоятельно, параллельно с Канниццаро, объединяясь с ним или друг с другом. Далее мы рассмотрим работы Канниццаро, а при необходимости — и других итальянских химиков, только в связи с тем направлением, которое относится к установлению строения природного сантонина, тогда как вывод формул его производных будет затронут лишь постольку, поскольку это необходимо для лучшего описания движения к основной цели.

Но сначала несколько слов об изучении сантонина до Канниццаро. Сантонин был выделен из цитварного семени в 1830 г., вскоре были обнаружены его глистогонные свойства; в 1847 г. была правильно установлена его эмпирическая формула и обнаружена его оптическая активность. Тогда же было подмечено его изменение, в частности, изменение в окраске под влиянием солнечного света. Берцелиус по этому поводу высказался в том смысле, что при облучении происходит перемещение (*transposition*) элементов.

В начале 60-х годов исследование сантонина для выяснения его «химической конституции» предпринял итальян-

¹⁸ Например, Сестини и Данези, работавшие в Пизе, писали, что они признательны Канниццаро «за многократные побуждения к продолжению исследований изомера сантониновой кислоты, открытого одним из нас» (F. Sestini, L. Danesi. Gazz. chim. ital., 1882, vol. 12, p. 82—83).

янский химик Сестини¹⁹. Ему удалось только изолировать продукт, образующийся в результате облучения солнечным светом раствора сантонина в этиловом спирте; этот продукт он назвал фотосантонином. Как затем выяснилось, Сестини не удалось правильно определить его состав, и у него не было верного представления о его природе. Спустя много лет Сестини объяснил²⁰, что он вынужден был прервать свои работы над сантонином из-за трудностей в получении этого продукта в достаточно чистом виде и в количествах, необходимых для определения его свойств и состава, а также в результате различных превратностей служебного и семейного плана.

И как раз первая работа Канниццаро по изучению сантонина была совместной с Сестини [41]. Мотивы объединения их усилий авторы объясняют так: «Давно уже каждый из нас двоих по своей инициативе предпринимал бесполезные попытки установить конституцию сантонина²¹; оказавшись в Риме вместе и намереваясь продолжать исследования в том же направлении, мы объединились, чтобы еще раз взяться за то, что кажется столь трудным предприятием. Мы далеки от того, чтобы собрать плоды, соответствующие всем нашим усилиям, но мы смогли обнаружить некоторые факты и выделить большое количество кислоты, производного сантонина, изучение которой обещает лучшие результаты, чем непосредственно самого сантонина. Ныне мы даем очерк первых обнаруженных фактов только для того, чтобы оставить за собой эту область и иметь постоянную возможность в будущем спокойно ее разрабатывать».

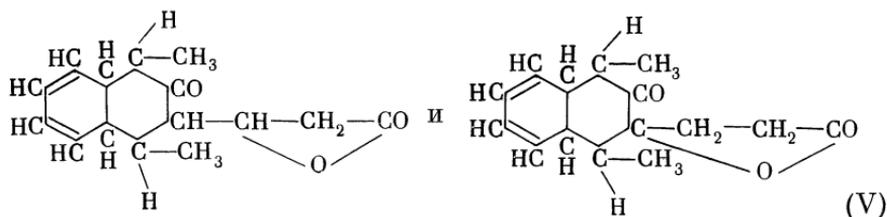
Авторы изучали сантониновую кислоту, получаемую при действии на сантонин растворов щелочей, ее соли, а также продукты действия на сантонин брома и водорода в момент выделения и вывели эмпирические формулы продуктов реакций. Таким образом, очевидно, что Канниццаро начал изучение строения сантонина, так сказать, от нуля.

¹⁹ F. Sestini. Bull. Soc. chim., 1864, t. 2, p. 21—27; 1865, t. 3, p. 271—274; 1866, t. 5, p. 202—206.

²⁰ F. Sestini. Gazz. chim. ital., 1876, vol. 6, p. 357.

²¹ Однако если о попытках Сестини известно из его печатных работ, то о попытках Канниццаро становится известно только из этого сообщения.

Впервые структурную формулу для природного сантонина Канниццаро предложил лишь в 1885 г. [70]. Точнее он остановился на двух альтернативных формулах:



Однако эти формулы только предположительные, потому что оставалось неустановленным: 1) находятся ли обе метильные группы в одном и том же кольце с остатком пропионовой кислоты или в разных; 2) как распределены между этими кольцами атомы водорода (поскольку сантонин, по Канниццаро, представляет собою производное гексагидронафталина) и 3) в котором из колец находится кетонная группа.

К выводам же о том, что сантонин — производное диметилнафталина и содержит лактон оксипропионовой кислоты и кетонную группу, Канниццаро пришел следующим путем.

Сантониновая кислота $C_{15}H_{20}O_4$, полученная Канниццаро и Сестини в результате, как это выяснилось позднее, расщепления лактонного кольца, присоединяя водород в момент выделения, переходит в гидросантониновую кислоту $C_{15}H_{22}O_4$. Этот результат был получен Канниццаро в 1876 г. [46], а спустя три года он и Карнелутти [56] при обработке гидросантониновой кислоты иодистоводородной кислотой и фосфором получили одноосновную кислоту $C_{15}H_{20}O_3$, названную ими сантониистой. Сплавлением с баритом сантониистую кислоту оказалось возможным перевести в «фенол». Согласно Канниццаро и Карнелутти, этой реакции соответствует уравнение:

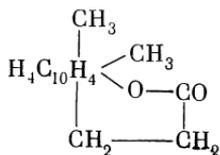


«Новый фенол имеет состав этилового или диметилового нафтола». Для проверки этого предположения Канниццаро и Карнелутти [59] восстановили «фенол» цинковой

пылью до углеводорода $C_{12}H_{12}$. Последний оказался тождественным диметилнафталину, синтезированному студентом Мора действием CH_3J в присутствии натрия на уже известный дибромнафталин (однако в то время строение этого соединения, по-видимому, не было еще установлено, потому что он именовался либо как дибромнафталин Глязера, либо как дибромнафталин с т. пл. 80—81° С). Существование связи между сантонином и нафталином для Канниццаро было неожиданным²². Полученные результаты настолько воодушевили Канниццаро, что он в 1881 г. считал себя уже недалеко от поставленной им цели — выяснения «химической структуры этого пестрого ряда соединений с 15-ю атомами углерода».

На основании реакции превращения сантонинистой кислоты в гидроксидиметилнафталин Канниццаро из трех возможных структурных формул, которые он ей дал [62] «как предварительное выражение фактов» и которые отличались лишь строением боковой цепи, содержащей карбоксил, остановился в 1883 г. [66] на формуле, в которой боковая цепь имела вид — $CH_2-CH_2-CO_2H$.

Отсюда «внутреннему ангидриду» сантонинистой кислоты, согласно Канниццаро, отвечает формула

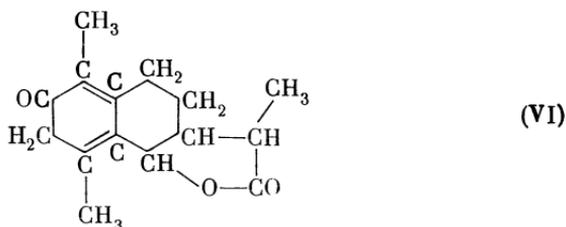


Так как сантонинистая кислота получается, очевидно, замещением в сантониновой кислоте одного атома кислорода на два атома водорода и так как применение различных реакций на альдегидную и гидроксильную группу (спиртовую или фенольную) показало, что третий атом кислорода в сантонине может находиться только в виде кетогруппы, что подтверждалось также и образованием оксима, Канниццаро смог, сведя вместе все полученные до сих пор результаты, предложить приведенные выше формулы сантонина (V).

²² Как отмечает Гребе (*Geschichte der organischen Chemie*, S. 333), это было также первое указание на существование в растениях производных нафталина.

Некоторое время мысли Канниццаро занимало строение боковой цепи, получающейся после расщепления «внутреннего ангидрида» в сантонине [71]. Здесь ему не удалось выйти на правильный путь.

Успех был достигнут благодаря работам двух сотрудников Химического института в Риме — Гуччи и Грасси-Кристалди, которые в 1892 г. пришли к следующей формуле сантонина ²³:



Эта формула наилучшим образом выражала результаты их опытов. По сравнению с формулой Канниццаро, она показывает, что метильные группы, как было теперь установлено, в пара-положении друг к другу, так же как и кетонная, находятся в одном ядре, а остаток пропионовой кислоты — в другом. Однако вопрос о местоположении остатка кислоты (в α- или β-положении) и соответствующего ему местоположения кетонной группы Гуччи и Грасси-Кристалди вынуждены были оставить открытым. Шагом вперед в их работе было и установление строения лактонной боковой цепи.

Путь, которым шли Гуччи и Грасси-Кристалди в своем исследовании сантонина, очень напоминает тот, который прошел перед этим Канниццаро. В своих предварительных работах и Гуччи ²⁴, и Грасси-Кристалди ²⁵ получили два вещества, имеющие на один атом кислорода меньше, чем в сантонине, и названные поэтому гипосантонином и изогипосантонином. Оба автора столкнулись с реакцией их получения неожиданно: Гуччи синтезировал вслед за Канниццаро сантониноксим, тем самым еще раз подтвердив присутствие в сантонине кетонной группы,

²³ P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi. Gazz. chim. ital., 1892, vol. 22/1, p. 1—55.

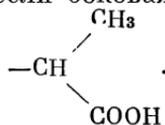
²⁴ P. Gucci. Gazz. chim. ital., 1889, vol. 19, p. 367—381.

²⁵ G. Grassi-Cristaldi. Ibid., p. 382—395.

восстанавливал оксим с целью получить сантонинамин, а Грасси-Кристалди синтезировал фенилгидразин и также пытался его восстановить до сантонинамина. Образование двух гипосантонинов было связано, как авторы думали вначале, с перемещением в молекуле сантонина атомов водорода и образованием группы CH_2 вместо CO . Но в следующей совместной работе они уже нашли, что превращение сантониноксима в гипосантонин идет через стадии образования сантонинамина, замещения в последнем группы $-\text{NH}_2$ на $-\text{OH}$ и, наконец, отщепления элементов воды с образованием двойной связи и превращением кольца, в котором была группа CO , в ароматическое.

Исследование гипосантонинов позволяет решить вопрос о природе лактонного кольца. Расщепление этого кольца обычными методами приводит к гипосантониновой кислоте. Действием на нее HCl можно заместить гидроксил OH на Cl . То, что после этого замещения элементы HCl отщепляются так же легко, как в соединениях насыщенного ряда, говорит, что этот гидроксил не фенольный, следовательно, находится либо в боковой цепи, что соответствует формуле Канниццаро (V), либо в гидрированном кольце тетрагидронафталина. Первое опровергается, по мнению Гуччи и Грасси-Кристалди, тем, что двойная связь в образовавшейся (после отщепления HCl) кислоте $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ способна присоединять не два, а только один атом брома.

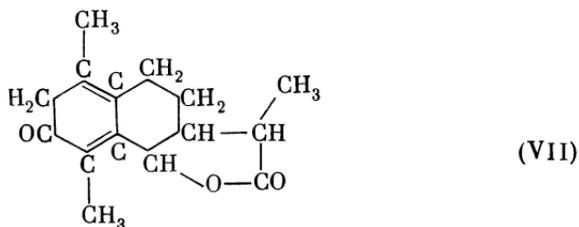
От полученной кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ при действии иода можно отнять еще два атома водорода, причем образуется кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ с нафталиновым ядром. Оптическая активность этой кислоты говорит о том, что в ней имеется асимметрический атом углерода, а это может быть только в том случае, если боковая цепь имеет строение



При сухой перегонке новой кислоты с баритом образуется углеводород $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ — предположительно диметилэтилнафталин. Так как такой углеводород не был известен, а сам он не поддавался окислению, то о его природе пришлось заключить по продукту окисления азотной кислотой гипосантонинов; окисление их приводило к од-

ному и тому же продукту -- ангидриду одного из гомологов фталевой кислоты $C_{10}H_8O_3$. Снова сухая перегонка с баритом, и, наконец, получено знакомое соединение C_8H_8 -- пара-диметилбензол. Отсюда был сделан вывод о том, что в сантонине метильные группы и кетонный кислород связаны с одним кольцом, а лактонный цикл -- с другим, гидрогенизированным, который поэтому в гипосантоне легче подвергается окислению. Оставалось, однако, выяснить, к каким атомам углерода в метилированном кольце сантонина присоединены атом кислорода и два атома водорода, а также место присоединения боковой цепи во втором кольце.

Частично на этот вопрос смогли дать ответ Канниццаро и Гуччи в их совместной работе [75]. Им удалось уточнить положение кетонной группы, и формула сантонина приобрела у них вид:

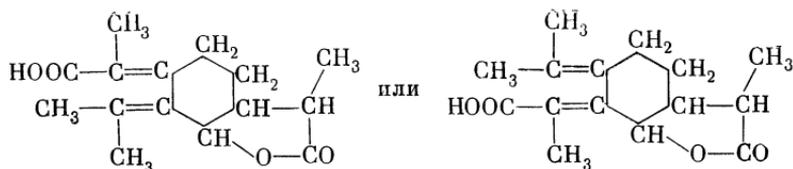


Путь, который избрали теперь Канниццаро и Гуччи, был в некотором смысле противоположным тому, каким шли Гуччи и Грасси-Кристалди, потому что для нахождения местоположения кетонной группы надо было расщепить и окислить кольцо, в котором она находится. Расщепление его достигается при образовании фотосантониновой кислоты. (Это было установлено не Сестини, впервые исследовавшим эту кислоту, а после него Виллавецchia²⁶.)

В зависимости от положения кетонной группы фотосантониновая кислота, согласно Канниццаро и Гуччи, должна обладать следующим строением (см. формулу на стр. 196).

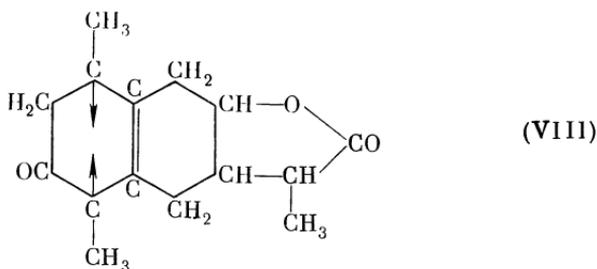
После предварительного дегидрирования (что, очевидно, должно было способствовать образованию ароматического ядра) Канниццаро и Гуччи получили три дегидрофотосантониновые кислоты $C_{15}H_{20}O_4$, которые, однако, при

²⁶ V. Villavecchia. Atti Accad. Lincei. Rendiconti, 1885, p. 722.



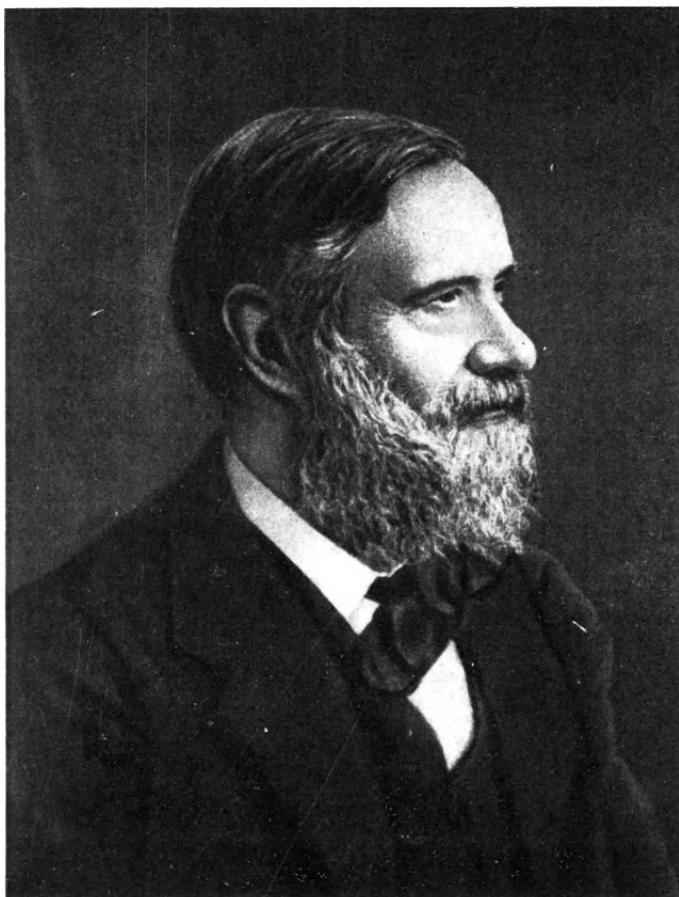
окисления приводили к одной и той же кислоте $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$, а затем после отщепления ацетона — к изофталевой кислоте. Отсюда можно было сделать вывод, что фотосантониновой кислоте отвечает вторая из приведенных выше формул, а сантонину — формула (VII). И опять-таки это было еще не окончательное распределение функциональных групп в сантонине, потому что, говоря словами Канниццаро и Гуччи, они определили в молекуле сантонина лишь «относительную дистанцию между кетонной [группой] CO и местом присоединения пропионовой боковой цепи» [если последняя, например, будет в α -положении, кетогруппа должна находиться, как показано в формуле (VI)]. Поэтому оставалось, как отмечали и сами авторы, определить «абсолютное» положение либо CO -группы в метилированном ядре, либо пропионовой боковой цепи в другом ядре.

Но была и еще одна неясность: если пропионовая боковая цепь присоединена в β -положении, то имеются две возможности для замыкания лактонного пятичленного цикла — в α -положение (как во всех приведенных



формулах) и в β -положение. И такую формулу Канниццаро приписывают, ссылаясь на его работу с Гуччи [75]. В действительности там такой формулы нет, а есть формула (VII). Впервые эту неточность допустил Андреоччи²⁷. Его формула (VIII) отличается от фор-

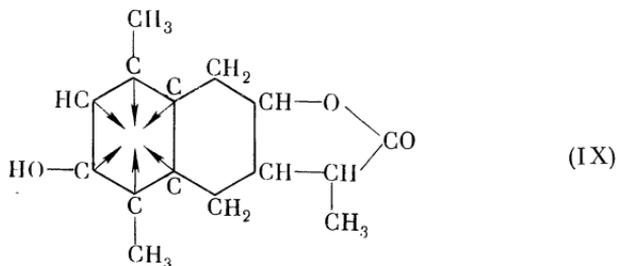
²⁷ A. Andreocci. Berichte, 1893, Jg. 26, S. 1373—1376.



Станислао Канниццаро в последние годы жизни

мул Канниццаро также и расположением «кратных» связей, поскольку написана в манере Бамбергера, предложившего изображать в формулах ароматических соединений центрические связи вместо кратных.

Исходя именно из формулы (VIII), Андреоччи, в 1893 г. открыв при кипячении сантонина с соляной кислотой десмотропосантонин, придал ему формулу



В том же 1893 г. Канниццаро [77] сообщает о дальнейших опытах Андреоччи, который обнаружил, что от десмотропосантонина через калиевую соль соответствующей ему кислоты можно перейти к изомерному лактону, названному изодесмотропосантонином. Очевидно, что два изомерных лактона могут образоваться лишь при положении остатка пропионовой кислоты в β -положении, хотя сам Канниццаро причину их различия сводит к стереоизомерии. Он пишет в заключение: «В настоящее время в результате всех этих работ можно считать доказанными структурные формулы различных сантониновых кислот, сантонина и его изомеров, как это сделано в сообщении Андреоччи. Сомнение остается лишь относительно места, в котором происходит образование лактона в сантонине, т. е. местоположения спиртового гидроксила в сантониновой кислоте и в ее десмотроп- и стереоизмерах, но и это, я надеюсь, будет выяснено при дальнейших исследованиях». В 1894 и 1895 гг. Канниццаро вместе с Андреоччи, «чтобы устранить всякое сомнение», провели еще исследование диметилнафтола, полученного из различных производных сантонина.

Таким образом, даже если учесть позднейшую поправку, о которой мы говорили в начале раздела, проблема химического строения сантонина была в основном решена — решена школой Канниццаро.

Эпилог

Жизнь и деятельность Канниццаро — крупнейшего ученого и не всегда тонкого политика, революционера и консерватора, преступника в глазах властей Неаполитанского королевства в юности и преданного монархии, одного из столпов итальянского королевства в зрелом возрасте — чрезвычайно своеобразна и многогранна. Как мы стремились показать, жизнь Канниццаро была богата не только научными открытиями. Несомненный ученый-романтик, по классификации В. Оствальда, вдруг обнаруживал необычайную силу воли и даже педантизм, когда речь шла о деле всей его жизни — преподавательской работе. Однако хотя талант Канниццаро-педагога, создавшего итальянскую школу химиков, был достаточно широко признан его современниками, в историю химии Канниццаро вошел в основном как химик-исследователь. Более того, свой громадный вклад в химию XIX в. Канниццаро сделал не в области органической химии, исследованиям в которой он посвятил большую часть своих работ¹, а в теоретической химии.

Уже вскоре после Конгресса в Карлсруэ Канниццаро стал признанным авторитетом среди химиков. Первым официальным актом этого признания было избрание

¹ По подсчетам Л. Ньюэлла, из более чем 80 опубликованных Канниццаро статей 56 касались проблем органической химии, 12 — теоретической и 4 — физической химии; 5 статей содержали сведения биографического характера, 2 были посвящены проблемам преподавания и 4 касались различных менее значительных вопросов (L. Newell. The Century of Cannizzaro.— J. Chem. Educ., 1926, vol. 3, p. 1361—1367).

довольно молодого итальянского химика в июне 1862 г. почетным членом Лондонского химического общества. Через десять лет он был приглашен в Лондон прочесть Фарадеевскую речь. В 1873 г. Канниццаро был избран почетным членом Немецкого химического общества.

Английское Королевское общество наградило Канниццаро в 1891 г. медалью Коплея, наивысшей наградой, которой может отметить это общество какого-либо ученого.

Однако лишь празднование семидесятилетнего юбилея Канниццаро ярко показало меру уважения и признательности, которыми пользовался глава итальянской школы среди химиков всего мира. Итальянское правительство наградило ветерана объединения страны и ее крупнейшего ученого медалью, на которой было вычеканено: «Ammiratori — Amici — Allievi Italiani e Stranieri», т. е. «почитатели — друзья — ученики итальянские и зарубежные». Было организовано пышное чествование Канниццаро, в Палермо было опубликовано юбилейное издание научных трудов Канниццаро. В изданной в 1896 г. в Риме книге «Onoranze al Stanislao Cannizzaro» приведен очень большой список химических обществ и отдельных химиков, принявших активное участие в праздновании юбилея крупнейшего ученого.

В сентябре 1896 г. группа профессоров Казанского университета обратилась в физико-математический факультет со следующим представлением: «С именем итальянского химика С. Канниццаро тесно связан тот прогресс в химии, который привел к современным представлениям о химических индивидуумах, т. е. о частицах и атомах. Только после строгой установки их величин могли явиться теории атомности и химического строения, а также периодический закон химических элементов. Всем этим обобщениям, определяющим состояние химии настоящего времени, положена основа трудами профессора Римского университета Станислао Канниццаро. Ввиду такого важного значения заслуг этого ученого, мы, нижеподписавшиеся, имеем честь просить факультет ходатайствовать о возведении его в звание почетного члена нашего университета, что особенно желательно ко времени чествования Канниццаро по поводу его юбилея 70-летнего возраста в предстоящем ноябре текущего 1896 г., именно 27 числа нов. стиля». Представление было под-

писано профессорами Ф. М. Флавицким, А. М. Зайцевым, И. И. Канонниковым².

Американское химическое общество направило юбиляру приветствие, в котором были следующие слова: «Все американские химики с благодарностью отмечают те услуги, которые Вы оказали химической науке, заложив один из ее краеугольных камней, и они выражают горячую надежду, что Вы будете еще долгие годы таким же деятельным и что в зрелые годы Ваши новые открытия явятся свидетельством великой мудрости и проницательности ума и смогут обогатить науку, в которой Вы уже сделали такую великую работу».

Канниццаро не прекратил работу после своего семидесятилетия. Через десять лет весь мир торжественно отмечал его восьмидесятилетний юбилей. В честь крупнейшего итальянского химика в Риме был проведен Юбилейный международный конгресс прикладной химии под председательством одного из наиболее талантливых учеников Канниццаро, крупного итальянского химика-органика Эмануэле Патерно. Почетным президентом Конгресса единодушно был избран Канниццаро. Канниццаро принимал участие в работе этого представительного международного форума химиков, прочтя несколько великолепных лекций для его участников.

А. Миолати вспоминал впоследствии: «Все немецкие коллеги, которые присутствовали на VI международном конгрессе прикладной химии в Риме, могут подтвердить, с какой живостью восьмидесятилетний юбиляр говорил о явлениях диссоциации и о химическом равновесии»³.

Устроители Конгресса очень оригинально выразили свой пиетет перед Канниццаро. Поскольку адреса, юбилейные тома, хвалебные речи, медали, премии и выборы в почетные члены различных обществ и академий уже не могли никого удивить, Канниццаро преподнесли прекрасно выполненную бронзовую копию статуи Меркурия — вестника истины, работы Джованни да Болонья.

Известный американский химик Л. Ньюэлл вспоминал впоследствии: «Когда я посетил дом Канниццаро через

² Б. Е. Нагирнер. Избрание Д. И. Менделеева и С. Канниццаро почетными членами Казанского университета.— Вопросы истории естествознания и техники, 1963, вып. 14, стр. 76.

³ A. M i o l a t i. Stanislao Cannizzaro.— Chem. Zeitung, 1910, Bd. 34, S. 593.

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

GENERALE ED APPLICATA

STANISLAO CANNIZZARO

SCRITTI VARI E LETTERE INEDITE

NEL CENTENARIO DELLA NASCITA



ROMA

TIP. "LEONARDO DA VINCI..

1926

*Титульный лист тома
«Разные сочинения и неизданные письма»
(Рим, 1926 г.)*

три месяца после Конгресса, я увидел эту статую на видном месте в его комнате. Он пригласил молодых химиков из Америки поговорить об изумительном прогрессе в промышленной химии, выразив сожаление, что Италия выделяет столь малые средства на высшее образование, но более всего он говорил о сделанном ему на Конгрессе подарке — статуе Меркурия... В беседе я сказал ему, что во Флоренции мне удалось увидеть оригинал этой статуи. «Это действительно прекрасно,— ответил Канниццаро,— но я могу видеть свою статую Меркурия каждый день».

После того как я вернулся в Америку,— вспоминал далее Л. Ньюэлл,— я получил большую гравюру Канниццаро, собственноручно им подписанную. На гравюре был изображен сидящий Канниццаро с выражением полного покоя на лице, но я, вспоминая Канниццаро, начал понимать, что статуя Меркурия для него была олицетворением той истины, которая так давно определила жизненный путь Канниццаро»⁴.

Утром 10 мая 1910 г. Канниццаро скончался.

На плечах своих ближайших учеников в последний раз покинул Канниццаро лекционную аудиторию Итальянского химического института, где еще совсем недавно звучала его взволнованная порывистая речь. В Итальянском химическом институте, где Канниццаро проработал около полувека, был установлен бюст великого химика.

На открытии этого монумента 10 мая 1911 г. первое слово от имени студентов было предоставлено химику-дипломнику Римского университета Микеле Джуа⁵, который с громадным уважением и очень образно говорил о своем великом учителе (см. далее).

Химики всего мира глубоко скорбили о смерти Канниццаро. В ряде химических обществ (итальянском, английском, немецком, русском) состоялись заседания, посвященные памяти великого итальянского химика. Многочисленные некрологи появились в журналах России

⁴ L. Newell. Там же, стр. 1366—1367.

⁵ Микеле Джуа (1889—1966) — крупный итальянский химик-органик и историк химии, директор Института промышленной органической химии Туринского университета; он был депутатом учредительного собрания и сенатором Итальянской республики после падения режима Муссолини, приговорившего Джуа к 15 годам тюремного заключения за антифашистскую деятельность.

(Л. А. Чугаев опубликовал статью в «Журнале Русского физико-химического общества»), США, Англии, Франции, Германии, Австрии. Многие из этих статей были написаны бывшими учениками или сотрудниками Канниццаро: А. Миолати, Р. Назини, Ад. Либеном. Наибольший интерес для оценки главным образом личности Канниццаро представляют из этих материалов воспоминания А. Миолати, работавшего вместе с Канниццаро до последних лет его жизни. Ряд оригинальных сведений о жизни и деятельности Канниццаро содержится также в мемориальной речи Тильдена о Канниццаро, опубликованной в 1912 г., а также в последующих мемориальных изданиях, из которых следует особенно выделить уже неоднократно цитированные нами работы американского профессора Ньюэлла (1926 г.)⁶.

Наиболее точно и кратко, по нашему мнению, оценил роль Канниццаро в развитии химии его ученик Рафаелло Назини, который считал, что роль Канниццаро не в открытии новых фактов, «он понял гораздо большее: как уже известные факты выстроить в ряд и на их основании объяснить наиболее общие законы химии»⁷.

В 1926 г. по случаю столетия со дня рождения Канниццаро был издан юбилейный однотомник [85] и состоялись большие торжества. В июне в Палермо, на родине великого сицилийца, был проведен Химический конгресс и открыт памятник Станислао Канниццаро. На торжестве открытия, где присутствовало много химиков из различных стран, В. Тильден прочитал в несколько измененном виде свою мемориальную речь. Прах Канниццаро из Рима был перенесен в Национальный пантеон в Палермо, где покоятся наиболее знаменитые сыны Италии.

Имя Канниццаро в наши дни стоит в одном ряду с именами великих итальянских ученых: Галилея, Торричелли, Вольты, Авогадро.

В декабре 1960 г. Итальянское химическое общество вместе с Национальной академией Сорокá отмечало сто-

⁶ Когда эта книга уже печаталась, авторы, благодаря Я. П. Страдыню, познакомились с еще одной работой о Канниццаро: A. Ogliastro e M. Bakunin. In memoria di Stanislao Cannizzaro. Napoli, 1910. М. Бакунина, в то время преподаватель прикладной химии в Высшей политехнической школе в Неаполе, а затем профессор органической химии Неапольского университета, — дочь М. А. Бакунина.

⁷ R. N a s i n i. Chem. Zeitung, 1911, Bd. 35, S. 841.

летие атомно-молекулярной теории, для окончательного утверждения которой так много сделал Канниццаро. Кроме членов правительства, парламента и итальянских ученых в праздновании приняли участие представители зарубежных научных организаций, в том числе впервые представитель Советского Союза (Н. А. Фигуровский).

Торжественное заседание открыл президент Итальянского химического общества и академик-секретарь Национальной академии. В своем кратком вступительном слове он подчеркнул дружбу Канниццаро «с великим русским химиком Менделеевым, который после уяснения (enunci-azione) закона атомов Канниццаро смог построить свою периодическую систему элементов. Ту периодическую систему... которая помогла Менделееву предвидеть существование некоторых элементов, тогда еще пребывавших в небытии, и открытых впоследствии со свойствами, предсказанными Менделеевым»⁸.

Вслед за ним с речью о научной деятельности Канниццаро выступил Микеле Джуа. Большая речь представителя Англии Александра Тодда была посвящена тому периоду в истории органической химии, на который падает деятельность Канниццаро в этой области. Жорж Шодрон, представлявший Парижскую академию наук, в своем кратком выступлении коснулся научных связей Канниццаро с французскими химиками, а также сопоставления двух имен — Авогадро и Канниццаро. Н. А. Фигуровский зачитал приветствие Академии наук СССР и ее Химического отделения, а затем посвятил свое выступление главным образом разработке Менделеевым периодического закона, отметив ту высокую оценку, которую неоднократно давал Менделеев научным заслугам Канниццаро.

Наиболее ярко охарактеризовал величие своего учителя Микеле Джуа еще в 1911 г., на открытии бюста Канниццаро в Итальянском химическом институте. Он сказал: «Год назад перед могилой Станислао Канниццаро мы ощущали всей душой, как велика и прекрасна была жертва, которую учитель всегда приносил нам.

И каждый из нас представлял, что жизнь его была отмечена тем очарованием, которое возвышало великих

⁸ D. Marotta. Gazz. chim. ital., 1961, vol. 91, p. 6.



*Бюст С. Канницаро
в Национальном пантеоне в Палермо*

людей итальянского Возрождения, ибо его душа и проявления его как ученого обнаруживали подлинные следы воспитания, которые должны были привести человека к великим делам.

Фигура Станислао Канниццаро, учителя и ученого,— это фигура из Возрождения.

И в самом деле, как Галилео Галилей утвердил на экспериментальной основе реальность современной науки,— Станислао Канниццаро в середине прошлого века утвердил на прочном экспериментальном основании введенную Дальтоном атомную теорию, которую он уточнил и для которой нашел правильное выражение.

Мы, молодые, хотели придать сегодняшней церемонии отпечаток молодости и торжественно открыть бюст Станислао Канниццаро, чтобы те, кто придет в эту аудиторию и начнет свои занятия химией, знали, что учитель, давший Италии собрать богатую жатву научных успехов, в этом зале воспитывал также сознание, воистину свободное и преданное науке»⁹. После этого Джуа опустил полотно, покрывавшее мраморный бюст Канниццаро работы скульптора Никколини.

Этими словами, полными любви и уважения, которые вызывал у всех своих коллег и учеников этот подлинно великий сын Италии, мы и хотим закончить книгу.

⁹ M. Giua. L'opera scientifica di Stanislao Cannizzaro. Torino, 1961, p. 3.

Библиография трудов С. Каниццаро

1. Osservazioni intorno alla teoria di Weber sulla contrazione muscolare.— Замечания относительно теории сокращения мускулов Вебера.— Atti della 7^a Adunanza degli Scienz. ital., Napoli, 1845, p. 715.
2. Quesiti intorno al sistema nervoso periferico e centrale degli animali vertebrati ed invertebrati.— Некоторые вопросы, относящиеся к периферической и центральной нервной системе позвоночных и беспозвоночных животных.— Ibid., p. 733.
3. Osservazioni intorno all'assorbimento.— Наблюдения относительно всасывания.— Ibid., p. 808.
4. Recherches sur les amides cyaniques (S. Cloëz & Cannizzaro).— Исследование цианистых амидов.— Comptes Rendus, 1851, vol. 32, p. 62—64; J. prakt. Chem., 1851, Bd. 52, S. 282—284; Ann. Chem. Pharm., 1851, Bd. 78, S. 228—231.
5. Azione del cloruro di cianogeno sulla metilammina.— Действие хлористого циана на метиламин.— Corso elementare di Chimica di V. Regnault, 1^a traduz. ital. sulla 2^a ediz. franç., di F. Selmi e G. Arpesani, 1852, vol. IV, p. 584 (In nota).
6. Ueber den der Benzoëssäure entsprechenden Alkohol.— Об алкоголе, соответствующем бензойной кислоте.— Ann. Chem. Pharm., 1853, Bd. 88, S. 129—130; 1854, Bd. 90, S. 252—254; Bd. 92, S. 113—117; Ann. de Chim., 1854, vol. 40, p. 234—235; 1855, vol. 43, p. 349—350; J. prakt. Chem., 1855, Bd. 64, S. 161—163.
7. Sull'alcole benzoico.— О бензойном алкоголе.— Nuovo Cimento, 1855, vol. 1, p. 84—99; 1856, vol. 3, p. 397—407.
8. La chimica e le scienze naturali, Prelezione al corso di chimica generale dell'anno scolastico 1855/56 nella R. Università di Genova.— Химия и естествознание. Вступительная лекция к курсу общей химии 1855/56 учебного года в К[оролевском] университете Генуи.— Liguria medica, giornale di scienze mediche e naturali, Genova, 1856.
9. Sulla trasformazione del tolueno in alcole benzoico ed acido toluico.— О превращении толуола в бензойный алкоголь и толуоловую кислоту.— Nuovo Cimento, 1855, vol. 2, p. 212—215; Comptes Rendus, 1855, vol. 41, p. 517—520; Ann. de Chim., 1855, vol. 45, p. 468—475; Ann. Chem. Pharm., 1855, Bd. 96, S. 246—247; J. prakt. Chem., 1856, Bd. 67, S. 270—274.

10. Sull'alcole anisico (Cannizzaro & C. Bertagnini).— Об анисовом алкоголе.— Nuovo Cimento, 1855, vol. 1, p. 99—105; Ann. de Chim., 1856, vol. 47, p. 285—288; Ann. Chem. Pharm., 1856, Bd. 98, S. 188—192.
11. Considerazioni [H. Sainte-Claire Deville]. Della dissociazione ossia scomposizione dei corpi sotto l'influenza del calore.— Замечания [А. Сент-Клар Девиля]. О диссоциации или же разложении тел под влиянием тепла.— Nuovo Cimento, 1857, vol. 6, p. 428—430; Scritti [82], p. 85—89; Ostwald's Klassiker, N 30, Leipzig, 1891, S. 44—46.
12. Lettera del Prof. Stanislaio Cannizzaro al Prof. S. de Luca. Sunto di un corso di Filosofia Chimica, fatto nella R. Università di Genova.— Письмо проф. С. де Луке. Краткое изложение курса химической философии, прочитанного в К[оролевском] университете Генуи.— Nuovo Cimento, 1858, vol. 7, p. 321—366; Répertoire de Chimie pure, 1858, t. 1, p. 201—205, Scritti [82], p. 1—54; Отдельные издания: Pisa, 1858; Roma, 1886. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften, N 30, Leipzig, 1891, S. 3—43, 2-te Aufl., 1913.
13. Osservazioni sul lavoro di Kopp: «Sulla spiegazione di alcune insolite condensazioni di vapori».— Замечания по поводу заметки Коппа «Об объяснении некоторых необычных случаев конденсации паров».— Nuovo Cimento, 1858, vol. 7, p. 375—378; Scritti [82], p. 91—97; Ostwald's Klassiker, N 30, Leipzig, 1891, S. 47—50.
14. Osservazioni sulla nota precedente [Dumas. Sugli equivalenti dei corpi semplici].— Замечания по поводу предшествующей заметки [Дюма. Об эквивалентах простых тел].— Nuovo Cimento, 1858, vol. 8, p. 16—17.
15. Spiegazione intorno la nota del Sig. H. Kopp accennata nel fascicolo di maggio.— Объяснение по поводу заметки г-на Коппа, упомянутой в майской книжке.— Nuovo Cimento, 1858, vol. 7, p. 71—72; Scritti [82], p. 99—101.
16. Lezioni sulla teoria atomica fatte nella R. Università di Genova nell'anno 1858.— Лекции по атомной теории в К[оролевском] университете Генуи в 1858 г.— Liguria Medica, Giornale di Scienze mediche e naturali, 1858, Genova, N 5 e 6; Scritti [82], p. 55—83.
17. Osservazioni sulle note precedenti [Wanklyn. «Intorno ad alcuni composti dell'etile coi metalli alcalini» e G. Buckton. «Nuove composti di metile e mercurio C_2H_3Hg »].— Замечания по поводу предшествующих сообщений [Ванклин. «О некоторых соединениях этила со щелочными металлами» и Бактон. «Новое соединение метила и ртути C_2H_3Hg »].— Nuovo Cimento, 1859, vol. 9, p. 172—173.
18. Sur l'alcool anisique et sur deux bases oxygénées qui en dérivent.— Об анисовом алкоголе и двух окисленных основаниях, из него полученных.— Comptes Rendus, 1860, vol. 50, p. 1100—1104; Ann. Chem. Pharm., 1861, Bd. 117, S. 238—243; J. prakt. Chem., 1861, Bd. 83, S. 229—232.
19. Sur l'alcool anisique et sur un nouvel acide homologue à l'acide anisique.— Об анисовом алкоголе и о новой кислоте — гомологе анисовой кислоты.— Comptes Rendus, 1860, vol. 51, p. 606—608; J. prakt. Chem., 1861, Bd. 83, S. 252—235; Ann. Chem. Pharm., 1861, Bd. 117, S. 243—247.

20. Comparazione del benzene ottenuto dall'acido salilico e di quello ottenuto dall'acido benzoico.— Сравнение бензола, полученного из салиловой кислоты, с бензолом, полученным из бензойной кислоты.— *Nuovo Cimento*, 1861, vol. 13, p. 384—385; *Ann. Chem. Pharm.*, 1861, Suppl., Bd. 1, S. 274; *Bull. Soc. chim.*, 1861, p. 61.
21. Sull'acido alfatoluico e sull'aldeide corrispondente; ricerche per servire all studio degli acidi isomeri.— Об альфатолуиловой кислоте и соответствующем альдегиде; к изучению изомерных кислот.— *Nuovo Cimento*, 1861, vol. 13, p. 385—391.
22. Note pour servir à l'étude des acides isomères.— К изучению изомерных кислот.— *Comptes Rendus*, 1861, vol. 52, p. 966—967; *Ann. Chem. Pharm.*, 1861, Bd. 119, S. 252—256; *Bull. Soc. chim.*, 1861, p. 68—70.
23. Sopra i radicali dell'alcol benzoico, dell'alcol cuminico e dell'alcol anisico (Cannizzaro & A. Rossi).— О радикалах бензойного, куминового и анисового алкоколей.— *Nuovo Cimento*, 1861, vol. 14, p. 103—106; *Comptes Rendus*, 1861, vol. 53, p. 541—543; *Ann. Chem. Pharm.*, 1862, Bd. 121, S. 250—253.
24. Sur la série toluïque.— О толуиловом ряде.— *Comptes Rendus*, 1862, vol. 54, p. 1225—1227; *Ann. Chem. Pharm.*, 1862, Bd. 124, S. 252—256.
25. L'emancipazione della ragione ed il nesso tra tutti i rami dello scibile quali effetti del metodo delle scienze fisiche.— Освобождение разума и связь между всеми областями знания, обязанные методу физических наук.— *Milano*, 1865, 53 pp.
26. Sur les amines de l'alcool benzylique.— Об аминах из бензилового алкоколя.— *Bull. Soc. chim.*, 1864, vol. 2, p. 126; *Ann. Chem. Pharm.*, 1865, Bd. 134, S. 128.
27. Sur les amines de l'alcool benzoïque.— Об аминах из бензойного алкоколя.— *Comptes Rendus*, 1865, vol. 60, p. 1207—1209, 1300—1302; *Ann. Chem. Pharm.*, 1865—1866, Suppl., Bd. 4, S. 24—27, 80—82; *J. prakt. Chem.*, 1866, Bd. 98, S. 504—507.
28. Intorno agli alcaloidi derivati dall'alcool benzilico.— Об алкалоидах — производных бензилового алкоколя.— *Giorn. Scienze natur. ed econom. di Palermo*, 1866, vol. 1, p. 77—91.
29. Ricerche sulla costituzione dell'alcool anisico.— Исследование конституции анисового алкоколя.— *Giorn. Scienze natur. ed econom. di Palermo*, 1866, vol. 1, p. 155—158; *Ann. Chem. Pharm.*, 1866, Bd. 137, S. 244—248.
30. Sul toluene monobromico.— О монобромтолуоле.— *Rendiconto della adunanza e de' lavori della R. Accademia delle Scienze di Napoli*, 1866, vol. 5, p. 213—215; *Giorn. Scienze natur. ed econom. di Palermo*, 1866, vol. 2, p. 61—65; *Ann. Chem. Pharm.*, 1867, Bd. 141, S. 198—205; *Ann. de Chim.*, 1867, vol. 10, p. 503—504; *Nuovo Cimento*, 1868, vol. 27, p. 149—155.
31. Sui vini.— О винах.— *Giorn. Scienze natur. et econom. di Palermo*, 1866, vol. 2, p. 80—81.
32. Considerazioni sui lavori di E. Paternò «Azione del percloruro di fosforo sul clorale» e «Azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata».— Обсуждение работ Э. Патерно «Действие перхлорида фосфора на хлораль» и «Действие перхлорида фосфора на двухлористый альдегид».— *Giorn. Scienze natur. ed econom. di Palermo*, 1869, vol. 5, p. 115—116; *Nuovo Cimento*, 1869, vol. 5, p. 207—211.

33. Rapporto sulla memoria di W. Koerner «Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche».— Доклад о статье В. Кёрнера «Данные для определения химического места в ароматических веществах».— Ciorn. Scienze natur. ed econom. di Palermo, 1869, vol. 5, p. 208—211.
34. Einwirkung des festen Chlorcyans auf Benzylalkohol.— Действие твердого хлористого циана на бензильный алкоголь.— Berichte (Berlin), 1870, Bd. 3, S. 517—518.
35. Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica e sui sistemi di formule esprimenti la costituzione dei composti.— Исторические заметки и соображения о применении атомной теории к химии и о системе формул, выражающих конституцию соединений.— Gazz. chim. ital., 1871, vol. 1, p. 1—33, 213—230, 293—314, 389—397, 567—586, 629—683; Scritti [82], p. 103—292; Перевод на русский язык П. П. Алексеева под названием «Исторический обзор применения атомистической теории к химии и систем формул, выражающих строение соединений». Университетские известия (Киев), 1873, № 1—6; перевод на немецкий язык Ванцетти (B. L. Vanzetti) и Шпетера (Max Speter): «Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge», Bd. 20, Stuttgart, 1914, S. 1—166.
36. Azione dei due cloruri di cianogeno, cioè del gassoso e del solido, sull'alcool benzoico.— Действие двух хлористых цианов, а именно, газообразного и твердого, на бензойный алкоголь.— Gazz. chim. ital., 1871, vol. 1, p. 33—38; J. Chem. Soc., 1871, vol. 9, p. 926—927.
37. Sulla monobenzilurea.— О монобензилмочевине.— Gazz. chim. ital., 1871, vol. 1, p. 41—42; J. Chem. Soc., 1871, vol. 9, p. 928; J. prakt. Chem., 1871, Bd. 112, S. 32—33.
38. Osservazioni sulla memoria di Kolbe «Sulle formule di struttura e sulla dottrina del collegamento degli atomi» e riassunto della polemica tra Kolbe, Heintz e Claus.— Замечания по поводу статьи Кольбе «О структурных формулах и об учении о соединении атомов» и краткое изложение полемики между Кольбе, Гейнцем и Клаусом.— Gazz. chim. ital., 1871, vol. 1, p. 407—421.
39. Sugli alcoolii anisico e metilsalicilico (Cannizzaro & W. Koerner).— Об анисовом и метилсалициловом спиртах.— Gazz. chim. ital., 1872, vol. 2, p. 65—68; J. Chem. Soc., 1872, vol. 10, p. 1095.
40. Sui limiti e sulla forma dell'insegnamento teorico della chimica. Discorso Faraday letto alla Società chimica di Londra.— О пределах и о форме теоретического преподавания химии. Фарадеевская речь, прочитанная в Лондонском химическом обществе (30 мая 1872 г.).— Gazz. chim. ital., 1872, vol. 2, p. 305—333; Scritti [82], p. 293—330; J. Chem. Soc., 1872, vol. 10, p. 941—967.— Университетские известия (Киев), 1873, № 6.
41. Ricerche sulla santonina (Cannizzaro & F. Sestini).— Исследование сантонины.— Gazz. chim. ital., 1873, vol. 3, p. 241—253; J. Chem. Soc., 1873, vol. 11, p. 1229—1232.
42. Azione dell'acido jodidrico sull'acido santonico (Cannizzaro & D. Amato).— Действие иодоводородной кислоты на сантониновую кислоту.— Gazz. chim. ital., 1874, vol. 4, p. 446—452.
43. Sulla metasantonina (Cannizzaro & D. Amato).— О метасанто-

- нине.— Gazz. chim. ital., 1874, vol. 4, p. 452—454; Berichte (Berlin), 1874, Bd. 7, S. 1103—1106.
44. Discorso di apertura della Classe III del 1° Congresso della Società italiana per il progresso delle scienze (XII Congresso degli Scienziati italiani).— Речь при открытии 3-го отделения I Конгресса Итальянского общества содействия прогрессу науки (XII конгресс итальянских ученых).— Gazz. chim. ital., 1875, vol. 5, p. 354—371; Scritti [82], p. 331—355.
 45. Sulle combinazioni molecolari.— О молекулярных соединениях.— Gazz. chim. ital., 1875, vol. 5, p. 352—353.
 46. Azione dell'idrogeno nascente sull'acido santonico; acido idrosantonico.— Действие водорода в момент выделения на сantonиную кислоту; гидросантониновая кислота.— Atti Accad. Lincei, Ser. 2, Memorie, 1875, vol. 2, p. 592—593.
 47. Del potere rotatorio sul piano di polarizzazione della luce degli acidi santonico, metasantonico ed idrosantonico, sciolti in vari solventi.— О способности кислот сantonиновой, метасантониновой и гидросантониновой, растворенных в различных растворителях, вращать плоскость поляризации света.— Atti Accad. Lincei, Ser. 2. Transunti, 1876, vol. 3 (Parte I), p. 113—114.
 48. Sul derivati dell'acido santonico.— О производных сantonиновой кислоты.— Atti Accad. Lincei, Ser. 2, Memorie, 1876, vol. 3 (Parte 2^a), p. 363—367; Gazz. chim. ital., 1876, vol. 6, p. 341—348; Association Française pour l'avancement des Sciences. Comptes Rendus, 1877, vol. 6, p. 354—355; J. Chem. Soc., 1877, vol. 1, p. 470—471.
 49. Sul santonato metilico.— О метилсantonнате.— Gazz. chim. ital., 1876, vol. 6, p. 355—356; J. Chem. Soc., 1877, vol. 1, p. 470.
 50. Sur les densités de vapeur anormales.— Об аномальных плотностях паров.— Assoc. Franç., Comptes Rendus, 1877, vol. 6, p. 355—356; Gazz. chim. ital., 1878, vol. 8, p. 31—32.
 51. Sul cloruro santonico (Cannizzaro & L. Valente).— О хлоруре (хлориде) сantonина.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1877, vol. 1, p. 27—28.
 52. Sul joduro e sul bromuro corrispondenti all'acido santonico (Cannizzaro & G. Carnelutti).— Об иодуре и о бромуре, соответствующих сantonиновой кислоте.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1877, vol. 1, p. 28—29.
 53. Sopra due altri isomeri della santonina (Cannizzaro & G. Carnelutti).— О двух других изомерах сantonина.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Memorie, 1878, vol. 2, p. 554—555; Gazz. chim. ital., 1878, p. 318—320.
 54. Sopra alcuni derivati della santonina (Cannizzaro & L. Valente).— О некоторых производных сantonина.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Memorie, 1878, vol. 2, p. 547—553; Gazz. chim. ital., 1878, vol. 8, p. 309—318, Assoc. Franç. Comptes Rendus, 1878, vol. 7, p. 407.
 55. Sopra un nuovo isomero della santonina (Cannizzaro & L. Valente).— О новом изомере сantonина.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1879, vol. 3, p. 242—243.
 56. Sopra alcuni derivati della santonina (Cannizzaro & G. Carnelutti).— О некоторых производных сantonина.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1879, vol. 3, p. 241—242; Berichte (Berlin), 1879, Bd. 12, S. 1574—1576; 1880, Bd. 13, S. 1516—1517.

57. Azione del pentacloruro di fosforo sull'acido santónico (Cannizzaro & G. Carnelutti).— Действие пентахлорюра фосфора на сантониновую кислоту.— Gazz. chim. ital., 1880, vol. 10, p. 459—460.
58. Sopra i due isomeri della santonina chiamati metasantonine (Cannizzaro & G. Carnelutti).— О двух изомерах сантонина, названных метасантонином.— Gazz. chim. ital., 1880, vol. 10, p. 461—465.
59. Sul fenol derivato dall'acido santonoso (Cannizzaro & G. Carnelutti).— О фенольном производном сантонинистой кислоты.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1880, vol. 4, p. 171—172.
60. Relazione sull'analisi di quattro acque di Torino.— Отчет об анализах четырех вод Турина.— Gazz. chim. ital., 1880, vol. 10, p. 115—118.
61. Sulla costituzione dei derivati della santonina.— О конституции производных сантонина.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1881, vol. 5, p. 283.
62. Sui due acidi isomeri santonoso e isosantonoso.— О двух изомерных кислотах, сантонинистой и изосантонинистой.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1882, vol. 6, p. 269—272.
63. Delle materie organiche nelle acque potabili e del giudizio della bontà delle acque medesime.— Об органических веществах в питьевых водах и о свидетельстве их доброкачественности.— Annali di Chimica applicata alla Medicina etc., (Milano), 1882 vol. 75, p. 193—219.
64. Sui due acidi isomeri santonoso ed isosantonoso. (Cannizzaro & G. Carnelutti).— О двух изомерных кислотах, сантонинистой и изосантонинистой.— Gazz. chim. ital., 1882, vol. 12, p. 393—416; Bull. Soc. chim., 1882, vol. 38, p. 632—656; J. Chem. Soc., 1883, vol. 44, p. 77—80.
65. Sulla memoria del Prof. R. Schiff «Sui volumi molecolari delle sostanze liquide» (Cannizzaro & P. Blaserna).— По поводу статьи проф. Р. Шиффа «О молекулярных объемах жидких веществ».— Gazz. chim. ital., 1882, vol. 12, p. 488—494.
66. Sui prodotti di decomposizione dell'acido santonoso.— О продуктах разложения сантонинистой кислоты.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Memorie, 1883, vol. 15, p. 291—299; Gazz. chim. ital., 1883, vol. 13, p. 385—395.
67. Sulla vita e sulle opere di Raffaele Piria. Discorso letto da Stanislao Cannizzaro il giorno 14 marzo 1883 nella Regia Università di Torino inaugurandosi un busto del Piria.— О жизни и о трудах Рафаэля Пириа. Речь Станислао Канниццаро 14 марта 1883 г. в Королевском университете в Турине по случаю установления бюста Пириа.— Torino, 1883, 88 pp.; Traduzione tedesca di A. Miolatti. Zürich, 1895.
68. Commemorazione di G. V. Dumas.— Памяти Ж. Б. Дюма.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1884, vol. 8, p. 251—258.
69. Commemorazione di A. Wurtz.— Памяти А. Вюрца.— Atti Accad. Lincei, Ser. 3, Trans., 1884, vol. 8, p. 289—290.
70. Sulla costituzione della santonina.— О конституции сантонина.— Atti Accad. Lincei, Ser. 4, Rendiconti, 1885, vol. 1, p. 703—708; Berichte (Berlin), 1885, Bd. 18, S. 2746—2751.
71. Sopra un nuovo acido derivato dalla santonina (acido isofotosantonico) (Cannizzaro & G. Fabris).— О новой кислоте — произ-

- водном сантонина (кислоте гидрофотосантониновой).— Atti Accad. Lincei, Ser. 4, Rend., 1886, vol. 2 (1° Sem.), p. 448—453; Berichte (Berlin), 1886, Bd. 19, S. 2260—2265.
72. Considerazioni sulla pubblicazione di Clausius «Examen des objections faites par M. Hirn à la théorie cinétique des gaz».— Соображения по поводу произведения Клаузиуса: «Обсуждение возражений г-на Хирна против кинетической теории газов».— Atti Accad. Lincei, Ser. 4, Rend., 1886, vol. 2 (1° Sem.), p. 539—541; Scritti [82], p. 357—362; Berichte (Berlin), 1886, Bd. 19, S. 734.
 73. Riassunto dei lavori di A. Kekulé esposto nella seduta dell'Accademia dei Lincei in occasione delle feste per il 25° anniversario della teoria sui composti aromatici.— Краткий обзор работ А. Кекуле, доложенный в заседании Академии Рьсей* по случаю празднования 25-летия теории ароматических соединений.— Atti Accad. Lincei, Ser. 4, Rend., 1890, vol. 6 (1° Sem.), p. 186—187.
 74. Commemorazione del Socio straniero von Hofmann.— Памяти иностранного члена [Академии] Гофмана.— Atti Accad. Lincei, Ser. 5, Rend., 1892, vol. 1 (1° Sem.), p. 367—373; Gazz. chim. ital., 1892, vol. 22/1, p. 453—460.
 75. Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico (Cannizzaro & P. Gucci).— О некоторых производных фотосантониновой кислоты.— Atti Accad. Lincei, Ser. 5, Rend., 1892, vol. 1 (2° Sem.), p. 149—155; Gazz. chim. ital., 1893, vol. 23/1, p. 286—294.
 76. Ueber eine Mittheilung von J. Klein betreffend Derivate des Santonins.— О сообщении И. Клейна относительно производных сантонина.— Berichte (Berlin), 1893, Bd. 26, S. 786—788.
 77. Ueber die Constitution der santonigen Säure.— О конституции сантонинистой кислоты.— Berichte (Berlin), 1893, Bd. 26, S. 2311—2312.
 78. Bemerkungen über die Abhandlungen des Hrn. Dr. Klein die Constitution des Santonins betreffend.— Замечания на статьи г-на д-ра Клейна относительно конституции сантонина.— Berichte (Berlin), 1894, Bd. 27, S. 530—536; Atti Accad. Lincei, Ser. 5, 1894, vol. 3 (1° Sem.), p. 150—156.
 79. Studio del dimetilnaftol. Nota preliminare (Cannizzaro & A. Andreocci).— Изучение диметилнафтола. Предварительное сообщение.— Atti Accad. Lincei, Ser. 5, Rend., 1894, vol. 3 (2° Sem.), p. 359—360; Gazz. chim. ital., 1895, vol. 25/1, p. 53—59.
 80. Sulla costituzione del dimetilnaftol proveniente dalla scomposizione degli acidi santonosi (Cannizzaro & A. Andreocci).— О конституции диметилнафтола, возникающего при разложении сантонинистых кислот.— Atti Accad. Lincei, Ser. 5, Memorie, 1895, vol. 2, p. 90—105; Gazz. chim. ital., 1896, vol. 26/1, p. 13—35.
 81. Sulla costituzione del dimetilnaftol proveniente dagli acidi santonosi (Cannizzaro & A. Andreocci).— О конституции диметилнафтола из сантонинистых кислот.— Atti Accad. Lincei Ser. 5, Rend., 1895, vol. 4 (1° Sem.), p. 287—290.

* Буквальный перевод, отвечающий истории этого названия. Смысловой перевод был бы: Академия островидящих.

82. Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica ed alla notazione chimica di S. Cannizzaro. Pubblicati nel 70° anniversario della sua nascita (13 Luglio 1896).— Сочинения С. Канниццаро, относящиеся к молекулярно-атомной теории и химическим условным обозначениям. Публикация в честь 70-летия со дня его рождения (13 июля 1896 г.).— Palermo, 1896.
83. Senno necrologico del Socio Friedel.— Заметка памяти [иностранного] члена [Академии] Фриделя.— Atti Accad. Lincei, Ser. 5, Rend., 1899, vol. 8 (1° Sem.), p. 474—479.
84. Commemorazione del Socio straniero R. G. Bunsen.— Памяти иностранного члена [Академии] Р. Г. Бунзена.— Atti Accad. Lincei, Ser. 5, Rend., 1899, vol. 8 (2° Sem.), p. 329—337.
85. Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita.— Разные сочинения и неизданная переписка. К столетию со дня рождения.— Roma, 1926.

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
I ЖИЗНЬ	9
II ИСТОРИЧЕСКИЙ МЕТОД В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	39
III РЕФОРМА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ	88
IV ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	148
V РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	166
VI ЭПИЛОГ	198
БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ С. КАННИЦАРО	207

*Георгий Владимирович Быков,
Виктор Абрамович Крицман*

Станислао Канницаро

Очерк жизни и деятельности

*Утверждено к печати
Институтом истории естествознания
и техники
Академии наук СССР*

Редакторы издательства *Р. А. Баранова, Е. А. Васильева*
Художественный редактор *В. Н. Тихунов*
Технические редакторы *Э. Л. Кунина, В. И. Зудина*

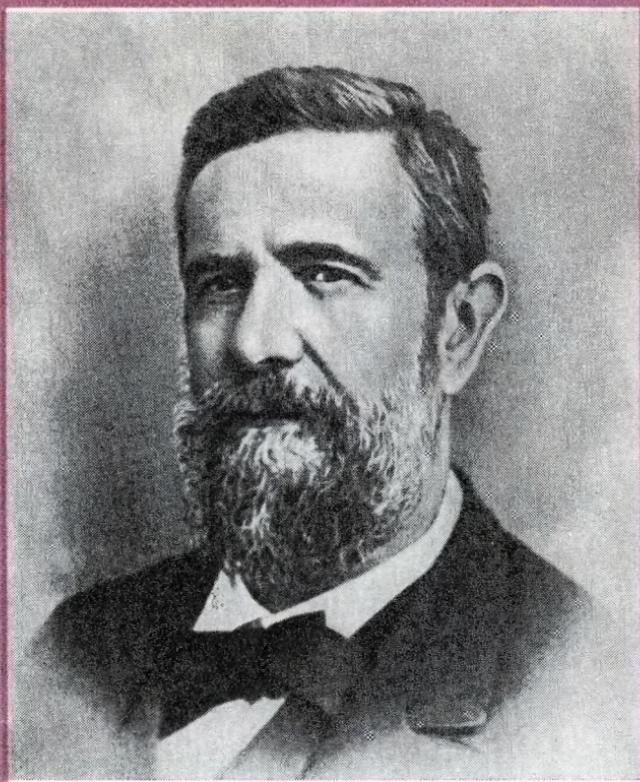
Сдано в набор 2/VI 1972 г. Подписано к печати 22/IX 1972 г.
Формат 84×108^{1/32}. Усл. печ. л. 11,65. Уч.-изд. л. 11,9
Тираж 2600. Тип. зак. 724. Бумага № 1. Т-12357
Цена 75 коп.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Станислао КАННИЦАРО

Г. В. Быков, В. А. Крицман



**Станислао
КАННИЦАРО**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»



ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА:

МАЛИНА И. К.

«ИСТОРИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АММИАКА»

8 л. 60 коп.

В книге показано развитие каталитического синтеза аммиака, рассмотрено возникновение проблемы и развитие различных способов связывания свободного азота. Синтез аммиака явился удобной моделью для исследования кинетики и катализа гетерогенных каталитических реакций вообще и на всем протяжении своего исторического развития играл первостепенную роль в апробировании новых теорий адсорбции, катализа и кинетики. Предлагаемая монография рассчитана на широкий круг химиков, особенно специалистов в области химии азота и катализа, преподавателей, аспирантов и студентов химических вузов.

Адреса магазинов «Академкнига»:

Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97; Баку, ул. Джапаридзе, 13; Днепропетровск, проспект Гагарина, 24; Душанбе, проспект Ленина, 95; Иркутск, 33, ул. Лермонтова, 303; Киев, ул. Ленина, 42; Кишинев, ул. Пушкина, 31; Куйбышев, проспект Ленина, 2; Ленинград, Д-120, Литейный проспект, 57; Ленинград, 9-линия, 16; Ленинград, Менделеевская линия, 1; Москва, ул. Горького, 8; Москва, ул. Вавилова, 55/7; Новосибирск, 91, Красный проспект, 51; Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; Ташкент, Л-29, ул. Ленина, 73; Ташкент, ул. Шота Руставели, 43; Уфа, Коммунистическая ул., 49; Уфа, проспект Октября, 129; Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; Харьков, Уфимский пер., 4/6.

Цена 75 коп.