**Станислао Канниццаро
13.VII.1826–10.V.1910**



В течение почти полувека С.Канниццаро был главой итальянской школы химиков.
Ему принадлежит множество работ в области теоретической и органической химии, с его именем связана реформа атомно-молекулярной теории. Он считается одним из основоположников химии производных группы бензила, а его знаменитая именная реакция («реакция Канниццаро») завоевала популярность не только в среде химиков-органиков, но и биохимиков.

Станислао Канниццаро родился в г. Палермо (о. Сицилия) в семье королевского судьи Мариано Канниццаро. Его отец, принадлежа к элите неаполитанской королевской администрации, до самой своей смерти в 1836 г. успешно продвигался по карьерной лестнице: судья, начальник полиции Сицилии, председатель контрольной палаты в Палермо. Одна из сестер Станислао после своего замужества стала невесткой премьер-министра королевского правительства. Мальчик рос и воспитывался в состоятельной, респектабельной семье, одним из ценностных жизненных ориентиров которой, вопреки общепринятым в то время нормам, было получение хорошего образования1.

В 1836 г. мальчика направили для обучения в привилегированную школу-пансионат «Garolino calasanzio». Школа славилась преподаванием наук гуманитарного направления (философия, риторика, поэзия и пр.), меньшее значение придавалось, к сожалению, изучению естественных наук. Возможно, поэтому, решив все-таки поближе познакомиться с естественными дисциплинами, по окончании школы (1841) Канниццаро поступил на медицинский факультет Палермского университета.

**Годы учебы**

Уже на первом курсе, не без влияния известного в научном мире профессора физиологии Микеле Фодера (1792–1848), Канниццаро увлекся проблемами общей физиологии, и в частности физиологической химии. Он много занимался под руководством профессора не только в университетской лаборатории, но и в домашней лаборатории своего учителя. В результате в 1845 г. молодой ученый выступил на физиологической секции Седьмого конгресса итальянских естествоиспытателей в Неаполе с тремя сообщениями, вызвавшими оживленный интерес ученой аудитории. Эти исследования, а также интересные лекции профессора химии Казорио способствовали увлечению Канниццаро химией.

В своих «Автобиографических заметках» по этому поводу он высказался следующим образом: «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».

Однако успешно начавшиеся занятия химией пришлось неожиданно прервать в связи с конфликтной ситуацией, возникшей в стенах университета (столкновения юноши с одним из преподавателей), из-за чего Канниццаро пришлось покинуть Палермский университет. Но покровительство профессора Фодера позволило Канниццаро продолжить свое образование, причем наилучшим образом.

Фодера представил юношу известному в то время физику Мачедонио Меллони (1798–1854). Последний принял его в свою лабораторию в Неаполе, где Канниццаро приступил к исследованиям в области тепловых явлений. В свою очередь Меллони тесно сотрудничал с учеными Пизанского университета. Одним из его коллег в Пизе был химик Рафаэле Пириа (1814–1865), постоянно привлекавший в свою лабораторию для участия в исследованиях талантливую молодежь. После соответствующей рекомендации Меллони Канниццаро был зачислен в ассистенты Пириа (1846), у которого он одновременно обучался и работал: Канниццаро слушал лекции и посещал занятия Пириа по органической и неорганической химии, во время лекций ассистировал профессору при демонстрации опытов.

Канниццаро вспоминал о своей работе у Пириа: «Вечера часто проходили в очень содержательных разговорах с Пириа, и только в это время он мне объяснял суть его исследований, за которыми я жадно наблюдал днем (во время лекций. – Е.З.) лишь как зритель...» Пириа был действительно его «настоящим учителем в химии», по словам Канниццаро.

**Сицилия в борьбе с Бурбонами**

Занятия химией занимали все свободное время Канниццаро. Но, несмотря на свою поглощенность наукой, молодой ученый находил время для участия в политических акциях либерального движения Сицилии. Под влиянием своего учителя Микеле Фодера, сторонника теории утопического социализма, молодой человек постепенно становится убежденным борцом против неаполитанской монархии.

Особенно накаленная в политическом отношении обстановка в Сицилии сложилась в январе 1848 г. В течение одной январской недели в ряде городов Сицилии начались восстания народных демократических сил против королевской власти Бурбонов. Повстанцами была создана единая антибурбонская коалиция во главе с несколькими временными комитетами, возглавляемыми либералами. Восставшими был захвачен королевский дворец, свергнута власть монархии. В феврале Генеральный комитет Палермо взял на себя функции временного правительства Сицилии. В марте состоялось первое заседание парламента, которым было сформировано правительство нового сицилийского государства. Во всех политических изменениях, происходивших в Сицилии, Канниццаро принял самое активное участие: был командиром артиллерийской батареи во время вооруженного восстания, представителем одной из местностей в палате общин парламента.

В течение лета обстановка на острове продолжала оставаться нестабильной. Королевская семья не уступала своих позиций. В конце августа 1848 г. Бурбоны направили в Сицилию большой экспедиционный корпус солдат. Королевские войска теснили повстанцев. Тяжелая ситуация сложилась на подступах к ряду городов. В частности, долгую оборону выдерживал
г. Таормин, комиссаром правительства которого был назначен Канниццаро. Кровопролития вызвали негативную реакцию многих европейских государств. Пресса призывала королевскую семью прекратить военные действия. Благодаря посредничеству дипломатических представительств Англии и Франции осенью на острове было объявлено перемирие.

Но оно, увы, продолжалось недолго. В марте 1849 г. перемирие было отменено. Бурбоны возобновили военные действия. В ожесточенных боях перед превосходящими силами королевских войск один за другим сдались в апреле города восточного побережья Сицилии: сначала Таормин, затем Катания, Аугусти и пр. Возглавляемое Канниццаро воинское подразделение в Таормине в этих боях сражалось особенно стойко.

Овладев самым укрепленным восточным побережьем, королевские войска смогли беспрепятственно занять уже всю территорию острова. В конце апреля 1849 г. сицилийское правительство вынуждено было передать свою власть муниципалитету Палермо и вместе с другими деятелями революционного движения отбыло на корабле во Францию. Среди пассажиров этого корабля находился 22-летний Канниццаро.

Через непродолжительное время всем участникам революции была объявлена амнистия, из них лишь 12 «зачинщиков» были приговорены к смертной казни. Согласно королевскому указу они никогда не должны были быть помилованы. В этом списке значилось имя Канниццаро.

**Париж и Алессандрия**

На французской земле, распростившись со своей революционной деятельностью, Канниццаро вновь вспомнил о позабытой в военных сражениях страсти – химической науке. Первоначально его взор обратился к химическим производствам. Все лето 1849 г. он посещал химические заводы Марселя, Арля, Авиньона, Лиона и других городов. Его интересовали технологические схемы производства, организация их аналитических служб.

Однако, посетив Париж и познакомившись с местной академической публикой (А.А.Каур, Ж.-Б.Дюма, М.Шеврёль, Ф.Клоэз и др.), он неожиданно увлекся препаративной органической химией. В результате Канниццаро два года проработал в лаборатории Шеврёля в Музее естественной истории, занимаясь цианистыми соединениями совместно с Клоэзом. Одновременно он повышал свой образовательный уровень, посещая лекции и занятия известных французских профессоров в Коллеж де Франс. Результатом его совместных с Клоэзом исследований было открытие цианамида (публикация 1851 г. о действии хлорциана на амины).

В 1851 г. ученый был приглашен на должность профессора химии, физики и механики в Технический университет г. Алессандрии (Северная Италия). Канниццаро долго колебался, принимать ли это предложение. Как выяснилось, химическая лаборатория этого университета была совсем не приспособлена для исследовательской работы. К тому же не хватало необходимых для исследований и преподавания химических препаратов; в распоряжение профессора предоставлялся всего один сотрудник (фармацевт по специальности). Все это невозможно было сопоставить с хорошо поставленной экспериментальной работой в лаборатории Шеврёля. Однако конец раздумьям положило письмо Пириа, советовавшего согласиться на это предложение. «Я настоятельно прошу Вас принять это предложение, – писал Пириа, – 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...»

Прибытие Канниццаро в Алессандрию было восторженно встречено его жителями. Ученого восприняли как героя революции и всех призывали посетить его лекции.

В Алессандрии Канниццаро проявил себя как талантливый педагог, сумев наладить работу кафедры химии практически с нуля. Одновременно он много занимался исследовательской работой по теме «реакции альдегидов», предложенной Пириа. В процессе этих работ он открыл бензиловый спирт, из которого были получены его производные: дибензиловый эфир, бензилацетат и бензоат, а также бензилхлорид. Но прежде всего им была открыта очень важная реакция одновременного окисления и восстановления бензилового альдегида до бензилового спирта и бензойной кислоты (впоследствии именная реакция Канниццаро)2.

**Генуя. Реформа атомно-молекулярной теории**

В 1855 г. Канниццаро был приглашен на должность заведующего кафедрой химии в Генуэзском университете.

Исходя из задач своей педагогической практики, летом 1856 г. ученый занялся изложением проблем фундаментальной химии для своего лекционного курса. Основными вопросами, на которые он пытался ответить в своих лекциях для лучшего усвоения и понимания материала студентами, были определения понятий атома и молекулы.

Как известно, к концу первой половины XIX в. химики еще смешивали понятия атома и молекулы простых тел. Известный химик Й.Берцелиус в своих работах отождествлял понятия «атом» и «молекула».

Многие исследователи, путаясь в терминах, использовали такие понятия, как «сложный атом», «составные молекулы» и т. п. Кроме того, не существовало надежных критериев для определения молекулярного веса, а значит, не было способов установления формул химических соединений, даже если бы химики и располагали таблицами достоверных значений атомных весов.

В этой обстановке противоречий и разночтений в области теоретической химии необходимо было разработать платформу для унификации основных химических понятий. «Состояние путаницы и двойственности, – писал Канниццаро, – ...было для меня источником такого импульса в том году, когда я возобновил свои лекции (имеются в виду лекции 1856 г. в Генуэ. – Е.З.). Я поставил себя на место моих слушателей... чтобы вспомнить и понять, почему я сам при изучении химии много лет назад не до конца понимал химические формулы».

В 1840–1850-х гг. большую известность приобрело учение французских исследователей Ш.Жерара и О.Лорана о молекуле как единой целостной системе атомов (унитарная система). Многих ученых-естествоиспытателей привлекали сформулированные ими идеи о двухатомности молекул простых газов и паров, подтвержденные также и другими исследователями экспериментально. К последователям унитарной теории Жерара примкнул и Канниццаро. Изучив работы А.Авогадро и А.Ампера, касающиеся проблем определения веса молекул3, выполненные ими на основе «приложения термодинамики к конституции воздухообразных флюидов», Канниццаро «посчитал тогда момент подходящим, чтобы привести систему Жерара в полное соответствие с физической теорией конституции упругих флюидов» (так писал об этом сам ученый в изданных им в 1896 г. «Избранных сочинениях»).

Исходя из гипотезы Авогадро и пользуясь при определении молекулярных весов простых тел методом плотности пара, Канниццаро пришел к выводу о существовании молекул простых тел, состоящих из различного числа атомов. Сходные идеи, как было сказано выше, выдвигали уже упомянутые Лоран и Жерар, но в их интерпретации получалось, что «протоокиси» металлов (оксиды их низших степеней окисления) обязательно должны были иметь конституцию воды (М2О), а хлористые соединения металлов – конституцию хлорида ртути (МСl), что по многим параметрам не соответствовало экспериментальным данным.

Согласившись со взглядами Жерара и Лорана на двухатомное строение молекул элементарных газов (N2, O2, Сl2 и пр.), Канниццаро «доработал» систему Жерара, пересмотрев в первую очередь атомные веса многих металлов, предлагаемые системой последнего. Определяющим критерием установления атомных весов была теория Авогадро. Полученные данные должны были согласовываться с законом Дюлонга и Пти (1819 г., закон теплоемкости твердых тел) и законом изоморфизма (1819 г., Э.Митчерлих). Основываясь на определениях плотности паров ртути и ее соединений, а также на данных по удельной теплоемкости, он в соответствии с законом изоморфизма предложил удвоить атомный вес ртути по сравнению с принятым Жераром. Одновременно с учетом собственных экспериментальных результатов по определению плотности паров органических и металлорганических соединений других металлов Канниццаро пришел к выводу о необходимости удвоить атомные веса большинства других металлов (медь, цинк, олово, хром и др.) в системе Жерара. При этом он подчеркивал, что полученные им новые атомные веса соответствовали законам теплоемкости, изоморфизма и химической аналогии. Он писал: «Приняв эти атомные веса, мы избавились полностью от [...] 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».

Канниццаро предложил также и общее правило определения атомных весов (правило иногда называют «законом атомов» Канниццаро): «Различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в различных молекулах, являются целыми кратными одной и той же величины, которая входит неделимо в эти соединения и по праву называется атомом».

Все это Канниццаро изложил в опубликованном в 1858 г. «Кратком очерке курса химической философии» (журнал «Nuovo Cimento»).

В системе Жерара атом выступал наименьшей частицей, входящей в состав молекулы. Определив верно атомные веса металлов, Канниццаро смог окончательно различить понятия «атом» и «молекула» на конкретных примерах. Им был предложен метод определения атомных весов, исходя из определения молекулярных весов летучих соединений элементов. Канниццаро показал, что однородные молекулы простых веществ могут быть одно-, двух- и многоатомными. Своими исследованиями ученый также придал завершение системе эквивалентов для всех веществ, основы которой были разработаны Жераром.

Работа ученого «Краткий очерк курса химической философии» не сразу получила признание. По-видимому, недостаточная известность недавно основанного журнала, а также языковый барьер (итальянский язык) стали причиной того, что она была по достоинству оценена научным сообществом лишь во время проведения Международного конгресса химиков в Карлсруэ (1860). Именно на этом конгрессе Канниццаро подробно обосновал свои основные выводы в дискуссиях с Ф.А.Кекуле и Ж.-Б.Дюма и раздал химикам оттиски своей работы. С этого времени благодаря осуществленной им реформе атомно-молекулярного учения в химии были устранены разночтения в терминологии, четко сформулированы и определены основные химические понятия.

После выступления на конгрессе в Карлсруэ Канниццаро приобрел авторитет в научном мире. Сформулированные им идеи постепенно вошли в учебные пособия. Для того чтобы их обсудить, к нему в Геную наведывались коллеги. Так, А.П.Бородин в своем отчете о заграничной командировке в 1861 г. писал: «В октябре 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».

Уже в начале 1860-х гг. английские химики Э.Франкланд и У.Одлинг стали широко использовать во многих своих работах метод определения атомных и молекулярных весов, предложенный Канниццаро. Известный немецкий химик-органик Л.Мейер сразу же после конгресса в своих письмах к коллегам рекомендовал активно внедрять взгляды Канниццаро в теоретические публикации по химии. Спустя четыре года Мейер развил концепции Канниццаро в своей книге «Современные теории химии».

**Канниццаро – глава научной школы и член сената Итальянского королевства**

В 1860 г. Канниццаро, примкнув к движению Гарибальди, наконец-то после 11 лет политического изгнания смог приехать на родину, в Палермо. В июне 1860 г. между Гарибальди и Бурбонами после очередного народного восстания было заключено соглашение, согласно которому королевская семья теряла Палермо. Гарибальдийское правительство пригласило ученого занять кафедру органической химии в местном университете. Но предложение было принято Канниццаро лишь осенью 1861 г., когда последовало приглашение и от университета Палермо.

Заслуженный авторитет Канниццаро в химическом сообществе содействовал превращению провинциального университета в признанный центр химического образования Италии. К нему в лабораторию в Палермо съезжались стажеры не только со всей Италии, но и из других стран. Среди них известные впоследствии химики – Э.Патерно (1847–1935 гг., Италия), А.Либен (1836–1914 гг., Германия), В.Кёрнер (1839–1925 гг., Германия), А.Накэ (1834–1916 гг., Франция) и др.

В 1865 г. ученый был избран ректором Палермского университета. Во время вспышки холеры в 1867 г. Канниццаро много сил отдал борьбе с эпидемией, занимая пост уполномоченного городского отдела здравоохранения.

В 1871 г. завершилось создание объединенной Италии со столицей в Риме, где был открыт новый университет, кафедру химии которого правительство предложило занять Канниццаро. Воодушевленный открывшимися возможностями, Канниццаро охотно принял это предложение и в том же году переехал в Рим.

Здесь ученый получил прекрасные возможности для исследований. Старый женский монастырь Сан-Лоренцо был реконструирован правительством и переоборудован в первый в Италии Институт химии, который он и возглавил. Одновременно в Риме ученый укрепил и свои позиции на политическом поприще, став членом сената Итальянского королевства.

В Риме Канниццаро занялся химией сантонина. О работе ученого в этой области писал Л.А.Чугаев в 1910 г.: «Вторую, большую часть своей научной деятельности (с 1873 г.) Канниццаро вместе со своими учениками 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 дешифрование этой необычно сложной и причудливой комбинации атомов. Задача, которую представляет для исследования сантонин, ничуть не легче, а, может быть, труднее, нежели та, которая была связана с камфорным вопросом. Но над разработкой последнего в течение всего XIX столетия трудились химики почти всех культурных стран... Определение же конституции сантонина вынесла на своих плечах исключительно школа Канниццаро...»

Лишь в одном Чугаев ошибался – та формула, которую установил Канниццаро, именовавшаяся даже длительное время «формулой Канниццаро» (а), все-таки оказалась неверной. Окончательная формула этого соединения (б) была установлена в 1930 г. швейцарским ученым Л.С.Ружичкой с коллегами.



Впоследствии П.Вальден писал по этому поводу: «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 строптивой проблемы оказывается сравнительно нетрудным, когда экспериментальное искусство химиков достигает соответствующего уровня развития». Сложности в установлении строения этого соединения оказались связанными с его легкой изомеризацией (образует несколько изомеров). Дело в том, что в сантонине, как видно из его структурной формулы, имеются четыре асимметрических атома углерода. Их наличие и приводит к образованию различных активных и неактивных (рацемических) форм продуктов его превращения. Следует отметить, что окончательная структура сантонина, предложенная Канниццаро, все же была близка к его истинной структурной формуле (сравните формулы а и б).

**Эпилог**

Сразу же после конгресса в Карлсруэ Канниццаро, как упоминалось выше, стал признанным авторитетом в научном химическом сообществе. В 1862 г. он был избран почетным членом Лондонского королевского общества, в 1873 г. – Немецкого химического общества. С 1889 г. Канниццаро – иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук. Ему было присвоено звание почетного члена Казанского университета (1896). Лондонское королевское общество наградило Канниццаро медалью Коплея (1891), одной из высших своих наград.

Прах Канниццаро покоится в Национальном пантеоне Палермо, где находятся захоронения наиболее известных общественных и научных деятелей Италии.

**Л и т е р а т у р а**

Быков Г.В., Крицман В.А. Станислао Канниццаро. М.: Наука, 1972, 215 с.; Джуа М. История химии. М.: Мир, 1966, 452 с.

***Е.А.Зайцева***

1В первой половине XIX в. образование в Сицилии, как и во всем Неаполитанском королевстве, не было широко распространено и не было престижным. Так, согласно статистике, в 1830-х гг. в Южной Италии умели читать лишь 2% сельских жителей и немногим более – городских жителей.
2Реакция Канниццаро – окислительно-восстановительное диспропорционирование двух молекул ароматического альдегида в соответствующий спирт и кислоту под действием щелочей:



В качестве щелочи можно использовать NaOH, Ca(OH)2; вместо спирта – Н2О, водный диоксан.
В реакцию вступают также гетероциклические и алифатические альдегиды, не содержащие a-водородные атомы.
3Итальянский физик и химик А.Авогадро в 1811 г. открыл закон, согласно которому в одинаковых объемах газов при одинаковых температурах и давлениях содержится одинаковое количество молекул (закон Авогадро), и создал метод определения молекулярных масс, с помощью которого по экспериментальным данным других исследователей в 1811–1820 гг. он правильно установил атомные массы кислорода, углерода, азота и других элементов.
Французский физик, математик и химик А.Ампер в 1814 г. высказал соображение о том, что, сравнивая объемы (при одинаковых условиях), занятые газообразными телами, реагирующими между собой и получающимися в результате реакции, можно получить относительные числа их молекул, поскольку эти числа пропорциональны объему газов.