

ЗНАНИЕ

НОВОЕ
В ЖИЗНИ,
НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

СЕРИЯ
ХИМИЯ

А. Н. Зелинский
АКАДЕМИК
Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

11'81

5424

3-49 sc

K 958382



НОВОЕ
В ЖИЗНИ,
НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

Серия
«Химия»
№ 11, 1981 г.

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

А. Н. Зелинский,
кандидат исторических наук

АКАДЕМИК
Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

958382

Издательство
«Знание»
Москва
1981

Рецензенты: академик С. И. Вольфович, доктор химических наук В. И. Кузнецов.

Андрей Николаевич Зелинский — заведующий Мемориальным кабинетом Н. Д. Зелинского при Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АИ СССР, кандидат исторических наук, автор более сорока статей по проблемам истории науки и культуры, составитель издания «Н. Д. Зелинский. Избранные труды» в серии «Классики науки» и один из авторов биографического очерка о жизни и деятельности Н. Д. Зелинского.

Зелинский А. Н.

349 Академик Н. Д. Зелинский. — М.: Знание, 1981. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; № 11).

11 коп.

В брошюре рассказывается о жизни и деятельности академика Николая Дмитриевича Зелинского. Основное внимание уделено не столько биографическим данным, сколько эволюции мышления ученого и связи его исследований с задачами химии сегодняшнего дня. Автор стремился показать творчество Н. Д. Зелинского не изолированно, а в широком контексте научно-общественной жизни нашей Родины первой половины XX столетия. Особо отмечена роль Н. Д. Зелинского как ученого-патриота во время создания им угольного противогаза (1915 г.), а также в период гражданской и Великой Отечественной войны. Брошюра рассчитана на химиков-производственников, преподавателей вузов и школ, студентов химических факультетов и всех тех, кто интересуется историей отечественной науки в лице ее выдающихся представителей.

20501 1801000000

ББК 24 г
54 (09)

© Издательство «Знание», 1981 г.

Знание — действительно сила, но только, если оно служит благородным целям.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

С именем Николая Дмитриевича Зелинского связана целая эпоха в истории отечественной химии. Если XIX век заложил основы современного химического мышления, основанного на методах точного опытного исследования, то он же породил и новый тип ученого: на смену натуралистам с энциклопедическим охватом, переводящим свой взгляд с микроскопа на телескоп и с минерала на растение, пришел ученый-специалист, фиксирующий интерес в определенной области знания и охватывающий всю теорию и практику данной области, весь ее исторический опыт. Принадлежа к этому последнему типу ученого, Н. Д. Зелинский тем не менее сохранил в себе те черты натуралиста, ведь он начинал свою научную деятельность во второй половине XIX века.

Николай Дмитриевич Зелинский родился 6 февраля (25 января) 1861 г., за несколько дней до отмены крепостного права, в уездном городе бывшей Херсонской губернии Тирасполе.

На крутом и высоком берегу Днестра, рядом с бывшим дворянским собранием, сохранился одноэтажный дом, где провел свои детские годы будущий ученый. Со стороны двора был сад, который кончался у самого спуска к реке. Здесь, у края обрыва, ребенок мог подолгу лежать на траве, не отводя глаз от излучины бурного Днестра, берега которого утопали в садах и виноградниках. А дальше все тонуло в синеватой дымке бескрайних просторов Приднестровья. Впервые здесь научился мальчик дышать полной грудью, и это ощущение приволья детских лет, овеванных теплым южным ветром, он пронес через всю свою жизнь; подобно тому как Днестр, постепенно расширяясь, несет свои воды навстречу стихии моря, так и всю творческую жизнь Н. Д. Зелинского можно представить как кипучую реку, несшую волны в океан общечеловеческого знания.

Отца Николай Дмитриевич не помнил, так как он умер от скоротечной чахотки в 1863 г. в возрасте 31 года, когда ребенку еще не исполнилось и двух лет. Два года спустя от

той же болезни в возрасте 25 лет скончалась его мать. Осиротевший мальчик остался целиком на попечении своей бабушки, Марии Петровны Васильевой, роль которой в формировании духовного и физического облика внука была чрезвычайно велика. Сознвая возможность наследственного предрасположения к туберкулезу у ребенка, она сделала все необходимое, чтобы закалить его. В юности Николай Зелинский много занимался физическим трудом, ездил верхом, мальчиком не раз переплывал стремительный Днестр. Подобное спартанское воспитание дало свои результаты. Н. Д. Зелинский до преклонных лет отличался крепким сложением, замечательным здоровьем и неутомимой трудоспособностью.

Первоначальное образование Николай Дмитриевич получил в уездном училище города Тирасполя, а затем в известной Ришельевской гимназии в Одессе, которая отличалась высоким уровнем преподавательского состава и давала ученикам широкие гуманитарные знания. Преподавание же естественных наук было поставлено там слабо. «Химия как предмет, — вспоминал об этих годах Николай Дмитриевич, — тогда в гимназиях не преподавалась вообще. Физику мы проходили, и в учебнике физики химии была уделена всего-навсего одна страница» [9]. Но, несмотря на это, интерес к химии возник у будущего ученого очень рано. «Мне было десять лет, когда я пробовал добывать хлор, действуя соляной кислотой на перекись марганца», — рассказывал он впоследствии.

Переломным моментом в выборе жизненного пути было для будущего химика знакомство с И. М. Сеченовым. В середине 70-х годов И. М. Сеченов читал публичные лекции в Большой химической аудитории Новороссийского (Одесского) университета. Вот как рассказывал Николай Дмитриевич о своем первом знакомстве с выдающимся ученым: «Лекции Ивана Михайловича по физиологии посещала моя бабушка и брала меня с собой. Мне было тогда 14—15 лет. Первая лекция была «О кровообращении в организме человека», тогда я и увидел впервые Ивана Михайловича. Я был ошеломлен. Впервые за все гимназические годы, когда голова была забита изучением древних языков — греческого и латинского, — я получил яркое, живое впечатление от совершенно новой области знания, открывшей новое понимание закономерностей в живой природе, в человеческом организме... Ряд лекций, который мне удалось прослушать, оставил во мне неизгладимый след и послу-

жил основанием к тому, что я твердо остановил свой выбор на естественных науках и по окончании гимназии — в 1880 году — поступил на естественноисторическое отделение физико-математического факультета университета» [29].

80-е годы в России характеризовались в сфере естественных наук большим подъемом. Одним из крупнейших естественнонаучных центров страны была тогда Одесса. Важный торговый порт страны, город с большим разноплеменным населением и международными связями, один из красивейших центров юга России, по праву прозванный Южной Пальмирой, Одесса была одновременно и центром интеллектуальной жизни. Средоточием ее был Новороссийский университет. То были годы расцвета естественных наук в стенах этого молодого университета, преобразованного в 1865 г. из Ришельевского лицея. Вспоминая годы своего поступления в университет, Николай Дмитриевич писал: «...Среди профессоров Одесского университета были и такие светочи естествознания, как Вериго, Ценковский, Сеченов, Ковалевский, Мечников, Заленский, Головкинский, Умов и ряд других достойнейших представителей русской науки. Я счастлив, что учился в Университете, где они преподавали, был их учеником, а впоследствии их более молодым товарищем и другом» [29]. Блестящая передовая мысль новороссийских естествоиспытателей 60—80-х годов определила во многом мировоззренческие позиции Н. Д. Зелинского на всю жизнь.

Уже с первого курса университета Н. Д. Зелинский решил посвятить себя органической химии, или, как тогда часто говорили, химии углеродистых соединений. «Углеродистые соединения, или, как их иначе называют, соединения органические, — писал он, — представляют большой интерес не только потому, что соединения углерода встречаются в виде продуктов метаморфоза растительной и животной жизни, но еще и потому, что углерод сам по себе, как элемент, обнаруживает такие свойства и особенности, которые не встречаются среди всех остальных элементов, из коих создана наша планета» [21, II]. Будучи основным материальным элементом жизни, углерод, вступая в соединения с водородом, кислородом и азотом, становится носителем колоссального энергетического потенциала, идущего на построение белковых тел — этих основных компонентов живого вещества. «Сильно выраженное динамическое состояние углеродистых соединений, — писал Н. Д. Зелин-

ский, — определяет их место и значение в природе: поддержание жизни растительных и животных организмов было бы невозможно, если бы органические соединения представляли химические системы атомов со слабо выраженным динамическим состоянием» [21, II].

До начала XIX века углеродистые вещества получали, как известно, исключительно из продуктов жизнедеятельности растительных и животных организмов. Однако, начиная с синтеза мочевины, проведенного Фридрихом Велевром в 1828 г., и исторического синтеза анилина, осуществленного Н. Н. Зинниным в 1842 г.; органический синтез стоял уже на пороге своего рождения. И он действительно завладел сознанием естествоиспытателей к середине XIX века, когда серия знаменитых эмпирических синтезов Марселена Бертелло, с одной стороны, и теория химического строения А. М. Бутлерова — с другой, изгнали из органической химии витализм и направили ее в естественное русло широкого и свободного развития.

Начиная с 60-х годов XIX века синтетическое направление стало превалирующим в органической химии, и оно сразу же привлекло внимание Н. Д. Зелинского (в ту пору он еще был студентом университета). Однако органический синтез, практически осуществляемый химиком в лаборатории, с неизбежностью требовал и теоретического обоснования, для которого теория химического строения А. М. Бутлерова, говорившая только о порядке связи атомов в молекулах, нуждалась в дальнейшем развитии. Важнейшей задачей было установление пространственного расположения атомов. Эту задачу решала молодая в то время наука стереохимия.

Когда Н. Д. Зелинский поступил в Новороссийский университет, стереохимическое направление еще только набирало свою силу. Выдвинутое в 1874 г. голландским химиком Вант-Гоффом и одновременно с ним французским исследователем Ле-Белем оно совершило целый переворот в теории химического строения. Следуя путями, проложенными еще юным Пастером, эти исследователи предложили рассматривать атомы и молекулы органических веществ не на двухмерной плоскости, а в трехмерном евклидовом пространстве. Так родилась знаменитая тетраэдрическая модель углеродного атома, идея которой была выдвинута А. М. Бутлеровым и А. Кекуле еще в 60-е годы. Будучи студентом, Н. Д. Зелинский был свидетелем обширной поле-

мики вокруг этой новой теории, которая не сразу сумела завоевать себе всеобщее признание.

В связи с этим интересно отметить, что именно в Новороссийском университете были начаты впервые в России экспериментальные стереохимические исследования. Заинитателем их был профессор Е. Ф. Клименко, один из первых учителей Н. Д. Зелинского; он-то и смог привить своему студенту интерес к стереохимии. Вслед за Е. Ф. Клименко стереохимическими исследованиями в Новороссийском университете занялся профессор П. Г. Меликов (Меликишвили), под руководством которого Н. Д. Зелинский выполнил и опубликовал в 1884 г. свою первую научную работу. «Память об этом человеке я храню как лучшее воспоминание о студенческих годах, проведенных мною в Новороссийском университете» [10, 546], — писал позднее Н. Д. Зелинский о своем учителе, возглавившем после революции школу ученых-химиков в Грузии, в Тбилиси.

В том же 1884 г. Николай Дмитриевич закончил университет, а на следующий год был командирован в качестве факультетского стипендиата за границу.

Главной целью командировки была работа в лабораториях Иоганна Вислиценуса в Лейпциге и Виктора Мейера в Геттингене для знакомства с вновь открытыми областями органической химии.

Вислиценус занимал одно из ведущих мест среди немецких химиков-теоретиков того времени. Работа в лаборатории одного из основоположников стереохимии, впервые объяснившего пространственную изомерию непредельных соединений, во многом предопределила направление работ Н. Д. Зелинского. Своим дальнейшим развитием в России стереохимическое направление было обязано в значительной степени его трудам.

Работа в лаборатории Виктора Мейера, в стенах знаменитого Геттингенского университета, также была важным этапом в становлении Н. Д. Зелинского как ученого. В. Мейер пользовался славой талантливого руководителя и принадлежал к числу выдающихся исследователей и лучших экспериментаторов Германии. Его лаборатория в Геттингене привлекала немало иностранцев, среди которых были и русские ученые. Так же как и Вислиценус, Мейер разделял идеи Бутлерова, но выделял как особую область химической науки стереохимию, изучающую зависимость физических и химических свойств веществ от пространственного расположения атомов.

По возвращении из-за границы Николай Дмитриевич выдержал в 1888 г. магистерский экзамен и был зачислен нештатным приват-доцентом Новороссийского университета. В этом же году по поручению физико-математического факультета он начал чтение лекций по общей химии для студентов математического отделения, а с 1890 г. читал обязательный курс для студентов-естественников «Избранные главы из органической химии». Одновременно благодаря содействию заведующего университетской лабораторией профессора А. А. Вериго он получил возможность начать самостоятельную научную работу.

С самого начала самостоятельной деятельности Николая Дмитриевича Зелинского отличала способность целеустремленно и последовательно решать те научные задачи, которые он себе ставил. Он смолоду обладал даром, как говорят сейчас, не только ученого, но и организатора науки. Его лекции, которые он начал читать с 27-летнего возраста, привлекали большое число слушателей.

Н. Д. Зелинский нашел ряд учеников и сотрудников, из которых многие стали потом известными учеными. К ним следует отнести А. М. Безредку (впоследствии вице-директора Института Пастера в Париже), А. А. Бычихина (позднее профессора Новороссийского университета), А. Г. Дорошевского, С. Г. Крапивина и др.

В 1889 г. Николай Дмитриевич защитил свою магистерскую диссертацию «К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду» [14], само название работы говорит о том, что его интересы были направлены в сторону стереохимии.

В следующем году он вновь получил заграничную командировку на этот раз в Лейпцигский университет и в лабораторию Вильгельма Оствальда. Проработав здесь весь летний семестр, Николай Дмитриевич не только в короткий срок овладел новой тогда методикой определения электропроводности растворов, но и глубоко ощутил на себе дух широких натурфилософских исканий, царящий в лаборатории выдающегося ученого.

10 ноября 1891 г. приват-доцент Николай Дмитриевич Зелинский, выступая перед членами ученого совета Новороссийского университета, блестяще защитил свою докторскую диссертацию «Исследование явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений». Эпиграфом к этой работе он взял известные слова Гумбольдта из его «Космоса»: «Законы природы должны быть не изобретаемы, *a priori*, но открываемы наблюдением». Практической ба-

зой докторской диссертации Н. Д. Зелинского явились проведенные им одним из первых исследования по синтезу стереоизомерных двухосновных кислот. Эти работы были начаты им в Геттингене в 1888 г., продолжены в Одессе и получили затем свое дальнейшее развитие.

Исследования, проведенные Н. Д. Зелинским и его первыми учениками, позволили молодому ученому вплотную подойти к алициклическим соединениям, что и было осуществлено им вскоре уже в Москве. Для того чтобы суммировать результаты докторской диссертации Николая Дмитриевича, лучше всего обратиться к его собственным словам. Вот что сам он писал об этом: «На основании всего изложенного в работе мы смеем думать, что явления стереоизомерии среди углеродистых соединений должны быть признаны фактом действительно существующим и теми учеными, которые относились с сомнением и враждебно к возможности существования изомеров, структурно идентичных... Асимметрия молекулы представляет одно из таких важных свойств материи, которые оказывают свое влияние и на кристаллосложение оптически деятельных веществ, а потому здесь отчетливо видна связь между формой молекулы и силами, в ней действующими» [13, 277].

Докторская диссертация Н. Д. Зелинского явилась крупным событием в истории развития органической химии в России. Надо было обладать незаурядной научной прозорливостью, чтобы в те годы понять, что успехи и достижения органической химии отныне должны быть тесно и неразрывно связаны в сознании химика-органика с новым стереохимическим видением строения вещества.

В заключение своей работы Н. Д. Зелинский писал: «Итак, состав, масса, кристаллическая форма и взаимное расположение в пространстве различных атомов и атомных групп, асимметрическую частицу составляющих, — с одной стороны, оптическая деятельность этих частиц и реакция на них микроорганизмов — с другой, послужат основанием, как мы думаем, развитию одной из интереснейших областей химической механики». Заканчивается она четкой формулировкой, что «развитие асимметричности химических соединений откроет широкие горизонты более глубокому пониманию наших представлений о химической частице и ее динамике, а теории строения с ее статическими представлениями будет постепенно придан истинный динамический смысл» [13, 278]. Такое понимание стереохимии свидетельствует о глубокой научной оценке Николаем

Дмитриевичем представлений Ле-Беля, зачастую заслоняемых более наглядной картиной, нарисованной Вант-Гоффом. Понадобилось без малого три четверти века, чтобы эти динамические представления развились в современную конформационную химию, учитывающую и количественно оценивающую относительную подвижность атомов и групп, слагающих молекулы химического вещества.

В 1893 г. освободилась кафедра органической и аналитической химии в Московском университете, занимаемая учеником А. М. Бутлерова профессором В. В. Марковниковым в связи с уходом его на пенсию по выслуге лет. «Еще до назначения меня в Московский университет, — рассказывал Николай Дмитриевич, — я написал профессору В. В. Марковникову, что меня имеют в виду назначить на занимаемую им кафедру за выслугой им 25 лет, и просил его принять меры в вопросе о сохранении им кафедры для себя на следующее пятилетие. В этом же письме я уведомил Марковникова о том, что в случае моего назначения на занимаемую им кафедру я буду очень рад работать одновременно с ним в Московском университете». О том, насколько важным и значительным событием в жизни ученого было его назначение в Московский университет, можно судить по его письму по этому поводу в Петербург Д. И. Менделееву:

«Глубокоуважаемый, дорогой Дмитрий Иванович. Получил известие о назначении меня в Москву. Невыразимо счастлив такому исходу дела и делюсь с Вами своею радостью. Никогда не забуду той нравственной поддержки, которую Вы оказали мне в Петербурге предложением работать под Вашим руководством в Палате мер и весов.

Искренне Вам преданный и всегда Вас уважающий —
Н. Д. Зелинский» [28].

4 июля 1893. Одесса.

В МОСКОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Микрокосм химических молекул и строение атомов не могут не отражать в себе элементов строения мироздания.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

Переезд из Одессы в Москву был переломной вехой в жизни ученого. С Одессой были связаны юность и первая

пора научной зрелости. Николай Дмитриевич покидал Одессу, уже будучи известным ученым, автором 38 научных работ. Н. Д. Зелинский принес с собой в Московский университет высокий творческий подъем, о котором всегда вспоминали его соратники того времени, неиссякаемый родник плодотворных идей и тот дух новой — пространственной — химии, который веял в прославленных лабораториях Лейпцига и Геттингена.

12 октября 1893 г. Николай Дмитриевич выступил в Большой химической аудитории Московского университета со своей первой вступительной лекцией «Научное значение химических работ Пастера». Первую лекцию ученого нужно рассматривать как программу, рассчитанную на многие годы вперед. С какой же программой выступил 32-летний профессор перед слушателями старейшего Московского университета и почему именно химические работы Пастера привлекли столь пристальное его внимание? Для того чтобы ответить на этот вопрос, надо мысленно вернуться к середине прошлого века, когда гением Пастера была открыта молекулярная дисимметрия органических веществ и тем самым заложены основы стереохимии, т. е. учения о структуре химических соединений в трехмерном пространстве¹.

Явление оптической изомерии, открытое Пастером, чрезвычайно привлекало внимание Н. Д. Зелинского не только чисто химическим аспектом вопроса. «Действие асимметрических сил природы, — писал он по этому поводу, — сказывается, по Пастеру, и в форме тела низших (среди которых многие построены по асимметрическому плану) и высших организмов; так, тело человека построено из двух равных асимметрических несовместимых между собою половин, комбинацией которых и обуславливается тот идеальный тип симметрии высших животных, который можно было бы сравнить с асимметрическим двойником какому-нибудь химического индивидуума...» [21, VII].

¹ Как известно, в 1848 г. Пастер, изучая оптические изомеры виноградной кислоты, пришел к заключению, что каждому оптически деятельному веществу должен отвечать изомер, противоположный по знаку оптической деятельности, и недеятельный изомер, представляющий смесь обоих деятельных изомеров. С этого момента стало ясным, что свойства кристаллов, в частности их форма, и отношение растворов кристаллических веществ к поляризованному лучу являются весьма существенным моментом в суждении о внутреннем строении материи.

Проблема симметрии и диссимметрии, рассмотренная на молекулярном уровне, неизбежно превращалась, таким образом, в проблему общих свойств материи и с необходимостью требовала естественнонаучного осмысления. Здесь универсализм Пастера был необычайно близок и созвучен умонастроению самого Николая Дмитриевича, о чем лучше всего говорят его собственные слова: «Идеи Пастера представляют глубокий научный интерес как по самой сущности своей, так и по последовательности их развития. Вот почему я и считал бы уместным в мою первую лекцию в Московском университете, этой старейшей *Alma mater* русской молодежи, перед лицом глубокоуважаемых товарищей и Вашим, господа студенты, возобновить в памяти значение научной деятельности человека, оказавшего громадное влияние на развитие не только сложных областей химии и биологии, но неотразимое влияние которого сказывается и в современном прогрессе химических теорий, заставляющих все настойчивей и настойчивей переносить наше представление о химических молекулах в пространство, придавая им геометрическое построение» [19, 458].

Ученый подчеркнул, что диссимметрия внутреннего строения молекул привела Пастера к высшей степени важному открытию — найденному соотношению между определенно выраженной асимметрией химического соединения и жизнедеятельностью организма: «Эти открытия еще более убеждают Пастера, что руководящая им до сих пор предвзятая идея о молекулярной диссимметрии и асимметричных силах действительно должна играть громадную роль и иметь реальное выражение во многих явлениях жизни нашей планеты» [19, 463].

Одним из таких реальных выражений явилась для Н. Д. Зелинского оптическая деятельность нефти, то есть способность нефтяных погонцов вращать плоскость поляризации света. Это явление было открыто французским физиком Жаном Батистом Био еще в 1835 г. Отдельные наблюдения оптической активности нефтей, проведенные в последующие десятилетия, не были долгое время осмыслены и оказались почти забытыми к концу XIX века. В. В. Марковников, П. И. Вальден, а затем Н. Д. Зелинский и М. А. Чугаев вновь напомнили об этих работах. Однако только после обширных исследований М. А. Ракузина, друга, а впоследствии и сотрудника Н. Д. Зелинского, была впервые установлена общность указанного явления для большинства известных в то время нефтей. Результаты

этих исследований были восторженно встречены на Западе знаменитым геологом Э. Зюссом, а в России получили горячую поддержку В. И. Вернадского и А. П. Карпинского. Эта особенность нефти явилась важнейшим аргументом в пользу ее органического происхождения, о чем неоднократно говорил Николай Дмитриевич.

«Характерным и примечательным свойством нефти, — утверждал Н. Д. Зелинский, — является ее оптическая деятельность, т. е. та особенность, которая проявляется в огромном количестве тел, какие синтезирует природа. Химический синтез не дает непосредственно оптически активных веществ. Только природа, законы которой не вполне еще нами постигнуты, строит в большинстве случаев продукты с определенно выраженной дисимметрией, почему они и являются оптически деятельными. Таким образом, в нефти сохраняется тот признак, каким обладало ее материнское вещество» [22, 553]. В этом аспекте нефть предстает перед нами своего рода концентратом жизненной энергии, которая была присуща напластованиям органической жизни, формировавшим когда-то биосферу нашей планеты. По этой нефтяной летописи былых биосфер, как по нетленным папирусам самой природы, ученый может воссоздавать картину ее былой жизни. «Таким нетленным документом в истории вопроса о происхождении нефти, — как неоднократно высказывался Н. Д. Зелинский, — является ее оптическая деятельность» [12, 522]. Отсюда уникальность и совершенно особое место нефти среди всех других продуктов, созданных когда-либо природой. Из этих высказываний очевидно, что Н. Д. Зелинский как и в ранние годы своей научной деятельности, так и позднее твердо стоял на позиции органического происхождения нефти вопреки карбидной теории Д. И. Менделеева.

Нефть и ее углеводороды ученый любил называть продуктами «высшей химической ценности». «Химик не может спокойно смотреть, — писал он, — как безжалостно стирают в различных топках молекулы углеводородов, удивительное строение которых становится ему известным и которые достойны лучшей участи» [22, 554]. Если воспользоваться известным выражением Альберта Швейцера, в этих словах выразилось все то «благоговение перед жизнью», которое позволяет ученому в осколке живого вещества, именуемого нефтью, прозревать прошлое и будущее биосферы Земли в космическом круговороте природы. И именно Н. Д. Зелинский был одним из первых ученых, который

практически показал пути использования нефтяных углеводородов для целей, куда более экономичных и эффективных, чем сжигание.

Здесь мы должны также вспомнить, что четверть века спустя после первой лекции Н. Д. Зелинского в Московском университете связь между асимметрией химического соединения и жизнедеятельностью организма привлечет пристальное внимание его друга и единомышленника академика В. И. Вернадского, почти одновременно с Николаем Дмитриевичем начавшего работать в Московском университете по приглашению передового геолога того времени, известного ученого А. П. Павлова. Глубина и широта естественнонаучного мышления В. И. Вернадского выразились в том, что он впервые сделал попытку связать проблему дисимметрии Пастера (т. е. явления правизны — левизны на молекулярном уровне) с особым состоянием пространства-времени живого вещества [5, 201 — 202]. Подобно Н. Д. Зелинскому, развивая идеи Пастера, В. И. Вернадский выдвинул принципиально новое фундаментальное положение о том, что это неравенство правизны — левизны является исключительным свойством живого [4, 57]. И хотя в настоящее время асимметрические распределения правых $[D]$ и левых $[L]$ форм обнаружены и в неживой природе, это положение В. И. Вернадского действительно и поныне. В самом деле, в состав живого тела входят только левые изомеры. Правые изомеры белков и кристаллические продукты их распада получаются только в лабораторных условиях. Следовательно, такой абсолютный асимметрический синтез, который связан с биохимическими процессами, характерными для возникновения и существования жизни, осуществляется пока лишь в «лаборатории природы». Вопрос же о том, почему все необходимые для жизни природные соединения как в животных, так и в растениях обладают ярко выраженным левым вращением плоскости поляризации света, остается, как и во времена Пастера, одной из наиболее таинственных загадок жизни².

Вот почему такое внимание уделил Н. Д. Зелинский тому, что можно назвать «космической дисимметричностью жизни», в своей вступительной лекции. «Совместное влия-

² В этой связи чрезвычайно важным представляется замечание В. И. Вернадского о том, что в случае нарушения обмена веществ, а также в патологических случаях (раковые опухоли) мы имеем дело с появлением в организме правых изомеров аминокислот [5, 200].

ние сил асимметрических, так широко распространенное в природе, является главным и существенным деятелем в созидании тех сложных органических веществ, которые столь необходимы для существования каждой организованной материи; являясь продуктом асимметрических сил природы, эти органические вещества должны быть построены по асимметрическому плану, и этим объясняется преобладание асимметрических соединений в составе организма» [19, 463].

В качестве отступления заметим, что позднее Пьер Кюри, как известно, расширил понятие дисимметрии Пастера, перенес его в мир физических явлений и показал, что оно является частным случаем общего закона, который выражается в определенном дисимметрическом состоянии самого космического пространства. Кюри вообще полагал, что дисимметрия есть не что иное, как *etat de l'espace* — состояние пространства [39].

Развивая идеи Пастера — Кюри, В. И. Вернадский высказывал далеко идущую мысль о том, что правизна-левизна есть, по-видимому, свойство не только пространства, но и времени, которое течет различно в живом и мертвом веществе³. «Энантиоморфность выражена в мыслительном аппарате — в мозге» [4, 45], — писал он, задавая себе вопрос о том, что же представляет собой мысль человека и не является ли она какой-либо неизвестной нам формой энергии, проявляющей себя в ноосфере. Так ученый подошел к проблеме сознания, антиэнтропийная природа которого на уровне современного естественнонаучного мышления была впервые вскрыта в известном монографическом исследовании Н. И. Кобозева, коллеги и современника В. И. Вернадского и Н. Д. Зелинского⁴. И если Н. Д. Зелинский, еще начинающий тогда ученый, в конце прошлого столетия высказывал мысль о «синтезирующей деятельности асимметрических сил природы [...], обуславливающей в противовес общему стремлению материи рассеять энергию и перейти из более подвижного состояния равновесия в более покойное» [19, 470], то на исходе XX века научная мысль как явление планетарного масштаба уже осознанно подошла к проблеме антиэнтропийных и, воз-

³ Проблема асимметрии в связи с многовременностью химических процессов рассмотрена в интересной работе С. А. Кутолина [40].

⁴ Рассмотренная им с термодинамических позиций проблема Порядка и Хаоса в мышлении [35] может быть, в свою очередь, интерпретирована в терминах Пастера — Кюри как представление об асимметрических силах самого сознания.

можно, асимметрических сил самого сознания как определяющего фактора космической эволюции человечества.

Слова ученого, которыми он завершил свою первую лекцию в Московском университете в 1894 г., актуально звучат и для нас, людей сегодняшнего дня: «Не существует ли во Вселенной другой солнечной системы, также построенной по асимметрическому плану и представляющей как бы космический изомер (антипод) нашей системы. Если да, то органическая жизнь на одной из планет такой системы, соответствующей в космическом распределении планетных систем нашей Земле, должна поддерживаться созданием и разрушением левого сахара (углевода) и правого белка. Вот вопросы и соображения, которые невольно возникают при сравнении невидимого мира химических молекул с космическим молекулярным миром» [19, 471].

Лекция эта положила начало основанию одной из крупнейших школ в истории отечественной химической науки — школы Н. Д. Зелинского. Одной из важнейших сторон этой школы было то, что работа в университете никогда не мыслилась Николаем Дмитриевичем в отрыве от передовой химической технологии. Дух научного исследования пронизывал даже студенческие учебные лаборатории, начиная с качественного анализа, изгоняя рутину и привлекая к руководителю кафедры талантливую научную молодежь.

Андрей Белый так описывает занятия в лаборатории Николая Дмитриевича: «Проходя качественный анализ у Н. Д. Зелинского, мы ходили настоящими химиками пусть хоть месяц; вне этого не могли сдать зачета; он мягко, но твердо гнал нас сквозь химический строй; в воспитании умения хоть немного понюхать научного пороха огромная заслуга профессора... Строгий, мягкий, приятный, нелюбезный, высоко держащий преподавание, — таким видится Николай Дмитриевич.

Высокий, прямой, с закинутой головой, от чего над спиной сияла почтенная лысина, с длинными мягкими вьющимися каштановыми волосами почти до плеч и с окладистой бородой (после — стриженной, удлиненной эспаньолкой), прямоносый, с мягкими усами, с большими, умными глазами, весьма обведенными синевой, приятно бледный, неслышно он шел коридорами или между рядом приборов, порой останавливаясь и разговаривая очень тихо, точно шел он пространствами древнего храма; но в оттенке торжественности позы не было; это была торжественность про

себя: от сознания культурного дела, творимого здесь» [5, 434, 437].

В Московском университете Николай Дмитриевич принял на себя чтение основного курса органической химии для студентов естественного отделения (химического факультета как такового тогда еще не существовало), общее руководство их практическими занятиями по аналитической и органической химии и непосредственное руководство работами студентов-дипломников. Ряд лет (1899—1904 гг.) он читал также курс органической химии для студентов медицинского факультета будучи приглашен туда по представлению И. М. Сеченова. Вспоминая роль И. М. Сеченова в первые годы своего становления в Московском университете, он писал: «В Москву я явился совершенным чужаком, так как здесь у меня не было не только друзей, но и даже знакомых. Тем драгоценнее для меня была дружба И. М. Сеченова, знавшего меня по Одессе и имевшего отзывы обо мне от А. С. Ковалевского. Этот великий ученый и несравненный преподаватель, давно стоявший уже на вершине своей славы, встретил меня, молодого, начинавшего жизнь 32-летнего профессора, как друг и как равный, не допускавший в наших отношениях никакого намека на расстояние, разделявшее меня, начинающего работника, от его собственного положения, признанного главы огромной научной школы и крупнейшего авторитета в глазах всего ученого мира» [17].

В 900-е годы в лабораторию Николая Дмитриевича приходят учиться С. С. Наметкин, В. П. Кравец и Г. Л. Стадников. Вот как описывает свою первую встречу с ученым В. П. Кравец: «Впервые я увидел Н. Д. Зелинского в 1900 году, когда студентом первого курса естественного отделения физико-математического факультета я начал посещать химический корпус, где нам читался курс неорганической химии... В коридоре, по пути в аудиторию, наша группа студентов встретилась с проходящим Николаем Дмитриевичем; мы невольно посторонились и поклонились ему — он поразил нас своим необыкновенным обликом — благородными чертами лица, большими, вдумчивыми, выразительными глазами. Мы узнали, что это был профессор Зелинский» [38].

Из первой когорты его учеников вышел ряд крупных русских химиков, причем не только химиков-органиков, как С. С. Наметкин, Г. Л. Стадников, В. В. Челинцев, А. Е. Успенский, И. В. Куликов, И. Ф. Гутт и др.,

но также неоргаников и физико-химиков: Н. А. Шил'ов, А. А. Чугаев, А. Э. Мозер, А. В. Раковский, Н. А. Изгарышев, Н. А. Шлезингер, А. Н. Реформатский, С. Г. Крапивин.

Несмотря на очень напряженную работу в Московском университете, Н. Д. Зелинский успевал вести большую общественную работу. В конце 90-х годов прошлого столетия в Москве вновь открылись Высшие женские курсы, созданные еще в 1872 г. благодаря стараниям профессора В. И. Герье и преобразованные после 1917 г. во 2-й Московский государственный университет. Николай Дмитриевич организовал на курсах кафедру органической химии и стал первым ее руководителем, создал там прекрасную лабораторию и привлек к работе своих учеников — С. С. Наметкина и С. Г. Крапивина. Позднее, в начале 900-х годов, Николай Дмитриевич организует Центральную лабораторию Министерства финансов в Москве. Он участвует в организации в 1908 г. народного университета им. Шанявского. Большое участие принимал Николай Дмитриевич и в работе московских научных обществ. Еще в Одессе он был деятельным членом Новороссийского общества естествоиспытателей, а после переезда в Москву сразу же включился со всей своей энергией в научную жизнь тех двух добровольных обществ, которые в те годы были центрами, объединявшими натуралистов Москвы. Это были старейшее русское общество естествоиспытателей — Московское общество испытателей природы, основанное в 1805 г., и возникшее около полувека спустя Московское общество любителей естествознания, антропологии и этнографии. Николай Дмитриевич принимал большое участие в жизни химической секции Московского общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, на заседаниях которой он неоднократно выступал с интереснейшими докладами о своих работах. Тесно связан был Николай Дмитриевич и с Русским физико-химическим обществом, а также Обществом содействия успехам опытных наук и их практических применений имени Х. С. Леденцова. Но особенно тесно, на протяжении 60 лет, до самого конца своей жизни Николай Дмитриевич был связан с Московским обществом испытателей природы, среди членов которого мы встречаем Дарвина и Араго, Сеченова и Менделеева, Тимирязева и Павлова. В своей речи, посвященной памяти президента Общества М. А. Мензбира, Николай Дмитриевич так охарактеризовал деятельность Общества на рубеже XIX и XX веков:

«Вспоминая о плодотворной деятельности М. А. Мензбира в области естествознания, нельзя забывать его важной роли в жизни старейшего в России научного общества — Московского общества испытателей природы, существующего более 140 лет. Оно объединяло лучшие научные силы во всех областях естествознания, и полезную работу его можно было сравнить с деятельностью Академии наук в дореволюционное время в Петербурге» [20, 569].

В 1933 г. Николай Дмитриевич Зелинский был избран президентом общества, сменив в этом качестве своего друга и коллегу академика М. А. Мензбира, и оставался на этом посту до конца своей жизни.

Говоря о научно-общественной деятельности Николая Дмитриевича, следует сказать, что в течение многих лет он был активным членом Русского химического общества, основанного по инициативе Д. И. Менделеева в 1868 г. После преобразования этого Общества во Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева в 1934 г. на основе решения VI Всесоюзного менделеевского съезда Н. Д. Зелинский был избран председателем Московского отделения общества и пробыл на этом посту в течение многих лет. В 1937 г. в систему Всесоюзного химического общества вошел общественный Университет физико-химии и химической технологии имени академика Н. Д. Зелинского, возникший еще в 1934 г. во Всесоюзном совете научно-инженерно-технических обществ. Первым директором этого университета был профессор Н. П. Песков, а после его смерти — академик С. С. Наметкин. С 1942 по 1944 г. университетом руководил вице-президент Общества профессор В. С. Киселев, после чего обязанности директора Университета имени Н. Д. Зелинского (вплоть до его упразднения в 1949 г.) вновь исполнял академик С. С. Наметкин.

Основной целевой установкой деятельности университета было повышение квалификации членов Общества и инженерно-технических и научных работников. Кроме того, университет организовывал лекции и консультации для желающих защищать диссертации. Одновременно с этим в Университете имени Н. Д. Зелинского выполнялись научно-исследовательские работы по договорам с промышленностью, главным образом в области: а) изучения кинетики катализа и адсорбции; б) изучения физико-химических свойств технических материалов (область коррозии).

Работа университета получила большое развитие в период Отечественной войны. В 1942 г. университет выполнил и передал в промышленность ряд тем, имеющих значение для обороны страны. В этот же год было выполнено по заказам оборонных предприятий более тысячи анализов специальных сплавов и различных смесей, а также изготовлено несколько тысяч ампул важных реактивов. Ряд химически чистых реактивов был специально изготовлен для госпиталей и больниц. Эти работы оборонного значения проводились университетом вплоть до конца войны. Состоя почетным председателем ученого совета университета, Николай Дмитриевич принимал самое непосредственное участие в его деятельности.

СИНТЕЗ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Химия часто одаряла меня величайшими наслаждениями познания еще неразведенных тайн природы.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

Найдя в Московском университете должные масштабы для своей работы и талантливых сотрудников, Николай Дмитриевич встретился здесь и со сложившейся традицией химической науки, восходящей к А. М. Бутлерову и развиваемой его учеником, известным химиком В. В. Марковниковым. Предшественник Н. Д. Зелинского по университету В. В. Марковников одним из первых в России начал систематически изучать химический состав нефти. Однако Николай Дмитриевич в решении этой задачи пошел своими собственными путями, которые привели к тому, что имя Н. Д. Зелинского неразрывно связано с историей становления нефтехимии в нашей стране.

Когда он приступал к исследованию этой бесценной черной «крови земли», проблема которой так остра сейчас во всем мире, нефть еще оставалась «белым пятном» на химической карте планеты, некоей запечатанной сокровищницей, которая сулила химикам многое, но пока что не могла дать почти ничего. Надо было обладать большим даром научного предвидения, чтобы усмотреть в вязком и черном теле нефти радугу множества химических соедине-

ний будущего, которые Николай Дмитриевич любил называть продуктами «высшей химической ценности», и увидеть в нефти узел энергетических проблем нашего времени.

И действительно, в конце XIX века нефть еще не умели ни как следует добывать, ни рационально использовать. Пытливый взор крупных русских исследователей — Д. И. Менделеева, В. В. Марковникова, А. А. Летнего, В. Н. Оглоблина и других уже предвидел в нефти источник огромных сырьевых возможностей. Однако для того чтобы реализовать эти возможности, необходимо было точное знание химического состава нефти, а последнее было невозможно до тех пор, пока химики не научились получать в лабораторных условиях углеводороды нефти искусственным путем и сопоставлять их строение со структурой углеводородов природной нефти.

Для того чтобы исследовать и рационально использовать всевозможные пути превращения природных углеводородов нефти, понадобилась грандиозная программа, заключающая в себе создание искусственным путем тех же углеводородов в индивидуальном состоянии, а затем изучение путей преобразования этих индивидуальных углеводородов всеми доступными химии способами. Эта гигантская работа была задумана и начата Н. Д. Зелинским еще в конце прошлого века и ведется до настоящего времени как представителями его научной школы, так и многими учеными во всем мире. О том, насколько она сложна, можно судить хотя бы потому, что и сейчас, когда почти столетие отделяет нас от начала этих исследований, мы не можем сказать, что нам полностью известны состав и структура всех углеводородов, тем более множества других органических соединений, содержащих кислород, серу, азот и другие элементы, которые входят в существенных количествах в сложную природную систему, именуемую нефтью.

К концу прошлого века синтетическим путем было получено всего лишь семь углеводородов нефти, да и то с весьма ненадежными константами. Тем не менее к концу 90-х годов XIX века, главным образом благодаря трудам русских химиков, было уже известно, что нефть представляет собою сложный продукт, включающий углеводороды трех групп. Самый обширный класс представляли парафины (от латинского *parum affinus*), что значит «имеющий мало сродства» (т. е. мало активный), которые называют также насыщенными, или предельными, углеводородами. Предельные углеводороды построены, как известно, в виде

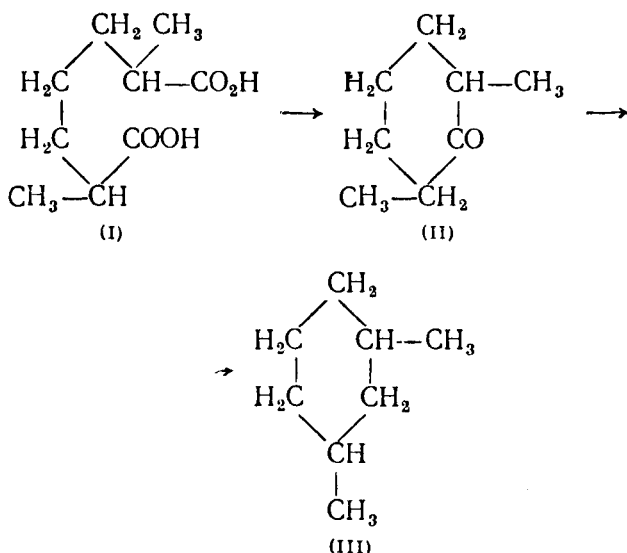
открытых цепей, звенья которых состоят из атомов углерода, связанных с водородом. В этих соединениях отсутствуют свободные связи, так как в их молекулах связующая способность углеродных атомов по отношению к водороду использована до предела⁵. Отсюда химическая инертность парафинов, которые В. В. Марковников любил называть «химическими мертвецами». И действительно, до работ Н. Д. Зелинского все попытки заставить их вступать в химические реакции оказывались малоуспешными. Низкокипящие фракции парафинов использовались как горючее (бензин, керосин), следующие фракции давали горючие и смазочные масла, после чего оставались уже не используемые твердые продукты.

В. В. Марковникову принадлежит заслуга открытия в нефти другого класса углеводородов с общей формулой C_nH_{2n} , названных им нафтенами. В молекулах нафтен, как и в молекулах парафиновых углеводородов, атомы углерода соединены простыми связями, но в отличие от последних замкнуты в кольца — циклы. Именно потому этот класс углеводородов был позднее назван циклопарафинами. Замечательным свойством нафтен (как показали исследования Н. Д. Зелинского) оказалась их способность превращаться при определенных условиях в так называемые ароматические соединения. Содержание в нефти этого последнего класса углеводородов, обедненных водородом, весьма невелико, однако именно они проявляют себя как химически активные соединения ввиду их высокой реакционной способности, объясняемой наличием в их молекулах особых типов химических связей. Ароматическими они были названы за присущий им приятный запах, а также за то, что представители этого ряда были впервые получены из некоторых природных ароматических веществ. Промышленное значение ароматических углеводородов настолько велико (от духов и медикаментов до компонентов ракетного топлива), что проблема их синтеза является одной из первоочередных задач химической индустрии. Спустя много лет проблема синтеза ароматических углеводородов нефти была принципиально решена работами Н. Д. Зелинского и его школы, однако решать ее он начал с синтеза нафтен.

⁵ Понятие о пределе органических соединений и возможность их выражения одной общей формулой C_nH_{2n+2} было сформулировано юным Д. И. Менделеевым еще в 1861 г. в «Записках Санкт-Петербургской академии наук» [41, 114, 534].

Уже в своей докторской диссертации по стереоизомерии двух основных кислот Зелинский вплотную подошел к осуществлению замечательной реакции перехода от ациклических соединений к алициклическим.

Получив в Москве в свое распоряжение необходимые материальные средства, Николай Дмитриевич смог наконец осуществить задуманное. Сначала им была вновь синтезирована диметилпимелиновая кислота (I), от которой по аналогии с синтезом циклогексана из пимелиновой кислоты (А. Ф. Байер) надо было ожидать перехода к замкнутой шестичленной системе. В самом деле, подвергнув кальциевую соль диметилпимелиновой кислоты сухой перегонке, ученый получил в 1895 г. соответствующий алициклический кетон, диметилциклогексанон (II), который был превращен затем обычным путем через спирт и галоидопроизводное в алициклический углеводород — диметилциклогексан (III):



Так в конце прошлого века был создан первый циклопарафин, входящий в состав нефти. «Ввиду интереса, который возбуждало в то время всякое новое алициклическое соединение, — писал С. С. Наметкин, — эта работа Н. Д. представляла серьезное значение уже сама по себе. Но совершенно особое значение и интерес она приобрела по своему

отношению к той теме, которая в то время уже около 15 лет привлекала внимание и силы Московской лаборатории, — к вопросу о химической природе бакинской нефти. Полученный Н. Д. диметилциклогексан представлял собою первый искусственно полученный углеводород кавказской нефти, первый химически чистый «нафтен» [42, 24]. Сопоставление свойств этого первого синтетического нафтена с общей формулой C_nH_{2n} с природным октанафтенном подтвердило их принципиальное тождество, что явилось поворотным моментом в истории развития органического синтеза алициклических углеводородов.

За синтезом диметилциклогексана последовал целый ряд оригинальных работ по синтезу эталонных нафтенных, проведенных в московской лаборатории Н. Д. Зелинского между 1895—1907 гг. и позднее (см. таблицу).

Значение этих исследований заключалось в том, что благодаря им впервые были определены основные физико-химические свойства (удельный вес, показатель преломления, температура кипения, температура плавления, оптическая активность и др.) целого класса алициклических углеводородов. Имеющаяся в настоящее время справочная литература по этим углеводородам как у нас, так и за рубежом до сих пор еще пользуется данными, установленными Н. Д. Зелинским.

В дальнейшем ученый не ограничивал себя синтезом только углеводородов пента- и гексаметиленового ряда⁶. Им были получены, например, представители моно- и бициклических углеводородов. Кроме того, совместно со своими учениками им были синтезированы и описаны циклические углеводороды с малыми циклами, не содержащиеся в природной нефти. Эти углеводороды относятся к напряженным системам с повышенным запасом энергии и усиленно изучаются в настоящее время.

На рубеже XIX и XX веков Н. Д. Зелинский занялся вопросом ароматизации нефти. Для химика ароматизация нефти была той дорогой, которая должна была привести к синтетическим красителям, фармацевтическим препаратам, взрывчатым веществам и другим продуктам высокой практической ценности.

⁶ О строении простейших из этих нафтенных шла длительная дискуссия, конец которой был положен другом Николая Дмитриевича Н. М. Кижнером путем тщательного синтеза и анализа гексаметиленов разного происхождения.

Основание технической переработки нефти на ароматические углеводороды положила работа А. А. Летнего, который в 1878 г. начал исследовать разложение нефтяного дегтя под влиянием высоких температур (пиролиз) и выделил из него целую группу углеводородов ароматического

| № п. п | Углеводороды | Годы | Авторы |
|--------|-------------------------------|------|-------------------------------------|
| 1 | 1,3-диметилциклогексан | 1895 | |
| 2 | Циклогексан | 1895 | Н. Д. Зелинский |
| 3 | Метилциклопентан | 1897 | |
| 4 | 1,3-диметилциклопентан | 1896 | Н. Д. Зелинский, Рузский |
| 5 | 1,2-диметилциклопентан | 1905 | Н. Д. Зелинский, Е. С. Пржевальский |
| 6 | Этил-циклопентан | 1905 | Н. Д. Зелинский, И. Паппе |
| 7 | Метил-циклогексан | 1896 | Н. Д. Зелинский, А. Г. Генерозов |
| 8 | 1,2,3-триметилциклопентан | 1902 | Н. Д. Зелинский, А. Теснер |
| 9 | 1,2,4-триметилциклопентан | 1903 | |
| 10 | 1,2-метилэтилциклопентан | 1906 | Н. Д. Зелинский |
| 11 | 1,3-метилэтилциклопентан | 1902 | |
| 12 | 1,2-диметилциклогексан | 1899 | Н. Д. Зелинский, А. Г. Генерозов |
| 13 | 1,4-диметилциклогексан | 1899 | Н. Д. Зелинский, С. Н. Наумов |
| 14 | 1,4,2-диметилэтилциклопентан | 1905 | Н. Д. Зелинский, И. Паппе |
| 15 | 1,3,2-диметилэтилциклопентан | 1907 | Н. Д. Зелинский, Н. А. Глинка |
| 16 | 1,2,3-триметилциклогексан | 1903 | Н. Д. Зелинский, С. Д. Дворжанчек |
| 17 | 1,2,4-триметилциклогексан | 1896 | Н. Д. Зелинский, А. Н. Реформатский |
| 18 | 1,3,5-триметилциклогексан | 1905 | Н. Д. Зелинский, С. С. Наметкин |
| 19 | 1,3-метилэтилциклогексан | 1899 | Н. Д. Зелинский, А. Осерлендер |
| 20 | 1,1,3,5-тетраметилциклогексан | 1905 | Н. Д. Зелинский, Е. С. Пржевальский |
| 21 | 1,3,5-диметилэтилциклогексан | 1905 | Н. Д. Зелинский, Е. С. Пржевальский |
| 22 | 1,3-диэтилциклогексан | 1895 | Н. Д. Зелинский, В. Б. Рудевич |
| 23 | Норм. гексилциклопентан | 1933 | |
| 24 | Норм. октилциклопентан | 1933 | Н. Д. Зелинский, С. Михлина |
| 25 | 1,2-дициклопентилэтан | 1933 | М. С. Эвентова |

ряда. В конце 90-х годов над улучшением методики процесса ароматизации нефти и повышением выходов в этом процессе занялся инженер-технолог А. Н. Никифоров, который сконструировал специальную реторту и взял на нее патент. Н. Д. Зелинский пригласил в свою московскую лабораторию этого талантливого изобретателя, сам принял деятельное участие в химической стороне его работы. Для того чтобы проверить в лабораторных условиях способ А. Н. Никифорова, применяемый в заводских условиях в городе Кинешме и привлекший внимание ученого большим выходом ароматических углеводородов, А. Н. Никифоров по просьбе Н. Д. Зелинского соорудил в его университетской лаборатории свою установку в небольшом масштабе. Этот аппарат позволял разлагать ежедневно до 10 л нефти и получать при этом бензол, ксилол и другие ароматические углеводороды. В своем письме Д. И. Менделееву, заинтересовавшемуся работой, Николай Дмитриевич Зелинский писал: «Бензол и толуол, полученные этим способом, не содержат совершенно тиофена⁷, легко нитрируются и дают анилин превосходного качества в выходах, близких к теоретическим. Не сомневаюсь, что выработка бензола из кавказской нефти, превращение последней в большие химические ценности сильно оживят наше химическое производство» [27].

КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Неосуществимых реакций нет, а если реакция не наступает, то еще не найден катализатор.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

В химии можно условно выделить два важнейших русла: химию структур и химию процессов, т. е. учение о строении вещества и учение о путях и законах его преобразования. Объединение обоих этих направлений Н. Д. Зелинский видел в том, что можно назвать «динамическим структурным процессом», т. е. главным образом в катализе. Под катализом в химии, как известно, подразумевается

⁷ Тиофен—постоянная в большинстве случаев вредная примесь к бензолу, полученному из каменного угля.

явление, заключающееся в способности многих веществ самой различной природы — металлов, окислов, солей, ионов, белковых тел, сложных металлорганических комплексов (вроде красящего пигмента крови), будучи прибавленными к реакционной смеси в весьма небольших количествах, во много раз ускорять или инициировать химические реакции, при этом не изменяясь и не расходуясь. Напомним, что все функции живых систем — дыхание, пищеварение, рост, размножение, мышечная работа и пр. — целиком держатся на системе особых биокатализаторов — ферментов, деятельность которых особо интересовала Н. Д. Зелинского. Что же касается химического производства, то практически почти вся современная химическая промышленность, как, например, получение серной, азотной кислоты, аммиака, уксусной кислоты, ацетона, формалина, метилового спирта, пластмасс, синтетического каучука, синтетического горючего, переработка нефти и углей и т. п., практически основана на каталитических реакциях. В известном смысле катализ обнаруживается даже в ядерных процессах, например, при превращении кванта в позитрон и электрон, причем здесь в роли катализатора выступает само атомное ядро.

Давая определение катализу, Н. Д. Зелинский писал: «Я думаю, что не ошибусь, если скажу, что одна из основных проблем, которые интересуют многих университетских химиков, физиков и отчасти биологов — это проблема химической активности, изыскание новых эффективных методов воздействия на химический процесс с целью нахождения средств управления этим процессом в промышленности и в живом организме. Я бы назвал это областью катализа, подразумевая под катализом *всякое направленное воздействие на скорость естественных природных процессов*» [25] (курсив наш. — А. З.). Интересно отметить, что на этих же позициях основывалась и создаваемая в те же годы идея биосферы и ноосферы В. И. Вернадского, где в роли катализатора глобальных биогеохимических процессов выступает сначала живое вещество, а в итоге само человеческое сознание. Недаром В. И. Вернадский определял мысль как «новую геологическую силу, изменяющую лик нашей планеты»

Проблема катализа как с теоретической, так и с практической стороны привлекла в себе внимание Н. Д. Зелинского с первых же шагов его работы в Московском университете. И в соответствии с научными интересами и устрем-

лениями, Николая Дмитриевича более всего привлек органический катализ, открывающий широкие возможности изменения структуры веществ средствами химической динамики.

Систематически, на огромном фактическом материале прослеживал Николай Дмитриевич эту молекулярную динамику: на примерах трех-, пяти-, шести-, семичленных углеродистых циклов, гидрированных и ароматических; на примерах циклов с боковыми цепями, конденсированных циклов, гетероциклов содержащие азот, кислород, серу и т. п. В итоге богатейший набор химических форм с самыми разнообразными типами симметрии раскрывается в каталитических работах Н. Д. Зелинского. На активированном и платинированном угле, на никелированном глиноземе, на осмии, палладии органические молекулы приобретают повышенную активность: отрываются от углеродного скелета и присоединяются к нему водородные атомы (гидро- и дегидрогенизационный катализ); углеродная цепь деформируется — рвется и замыкается в кольца, распадается на меньшие циклы; большие органические молекулы диссоциируют на высокоактивные свободные радикалы; циклы наращиваются и дробятся, образуются легкие газы и тяжелые смолы — словом, огромное богатство химических форм и их превращений развертывает исследователь на поверхности своих катализаторов.

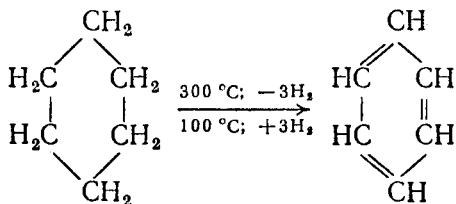
Многие из этих каталитических трансформаций приводят к важнейшим веществам: ацетилен на угле полимеризуется в остродефицитный бензол, ароматизации легко подвергаются нафтеновые углеводороды на платиновых и палладиевых катализаторах; малоактивные предельные углеводороды на платине замыкаются в циклы, переходя в ту же ценнейшую группу ароматических углеводородов (толуол, ксилол и др.).

Еще в 1889 г. Н. Д. Зелинский одним из первых химиков применил палладий как катализатор для восстановления органических соединений. Но если свои исследования в области химии нефти он начинал с синтеза нафтенов, то в работах по катализу одной из главных задач Н. Д. Зелинского было превращение нафтенов в ароматические соединения. В поисках нужных для этой цели катализаторов он решил вновь⁸ испытать платину и палладий, но испытать

⁸ Вслед за Сабатье и А. М. Зайцевым Зелинский применял палладий как катализатор восстановительных процессов еще в 1898 г.

в совершенно новом качестве: в мелко раздробленном состоянии, нанесенном на асбест, а также, что оказалось особенно удачным, на активированный уголь — продукт, как известно, созданный трудами самого Н. Д. Зелинского. Впоследствии ученому удалось «приручить» и никель, который, по выражению Сабатье, напоминал породистую неукротимую лошадь, используя его также в мелкодисперсном состоянии на окиси алюминия в качестве носителя. Оказалось, что система из активного катализатора с носителем создает условия, благоприятствующие не только общему возрастанию каталитической активности, но и специфичности ее. В наши дни промышленные катализаторы во всех областях их применения почти всегда суть сложные системы материалов на активных носителях, иначе говоря, «промотированные», т. е. дополнительно активизированные малыми добавками других веществ. Одним из пионеров в области применения катализаторов, представляющих собою систему активного катализатора с активирующим носителем, был Н. Д. Зелинский.

К 1911 г. относится открытие Н. Д. Зелинским замечательного явления — дегидрогенизационного катализа, т. е. отщепления водорода с соответствующим образованием ненасыщенных соединений. На примере превращения циклогексана в бензол ученому удалось установить, что система из шести атомов углерода легко выделяет в условиях контакта с платиной и палладием шесть атомов водорода и превращается в ароматический углеводород. При понижении температуры оказалось, что образовавшийся бензол в атмосфере водорода может быть превращен обратно в гексаметилен:



Обращая внимание читателя на эту реакцию, мы хотим подчеркнуть, что она имеет для истории химии выдающееся значение. Этой реакцией был открыт путь для взаимного превращения углеводородов и положено начало оригинальному каталитическому направлению в истории развития отечественной химии. С практической стороны эта

основная реакция каталитической дегидрогенизации насыщенных углеводородов с образованием ненасыщенных соединений представляет исключительную важность, поскольку именно ненасыщенные углеводороды, как известно, в силу их возможности к дальнейшим превращениям в различные производные способны послужить источником самых разнообразных химических продуктов. На этой реакции основан так называемый каталитический реформинг в присутствии платинового катализатора (платформинг), являющийся в настоящее время одним из важнейших способов получения ароматических углеводородов в нефтехимической промышленности.

Реакция каталитической дегидрогенизации гексаметиленов в бензол привлекла внимание ученого и в чисто теоретическом аспекте. «В высшей степени загадочным остается тот факт, — писал он, — что только углеводороды и их производные, основу строения которых составляет шестичленное ядро, так легко до предела теряют атомы водорода. Процессы синтеза и распада в явлениях природы совершаются по одним и тем же законам, и, мне думается, что шестичленное циклическое ядро гексаметиленов, рассеивающее почти самопроизвольно термодинамически — так должно быть — в пространство водородные атомы, уподобляется теоретически возможному, также циклическому строению тех неделимых, которые составляют основное ядро радиоактивных элементов» [18, 485].

Дегидрогенизационный катализ был всесторонне изучен Н. Д. Зелинским на большом числе индивидуальных циклических углеводородов; во всех исследованных случаях циклогексановые углеводороды, теряя шесть атомов водорода, превращались в бензолные. Поскольку указанная реакция касалась только углеводородов циклогексанового ряда, ученый назвал ее «избирательным катализом». Этим открытием, помимо его глубокого теоретического интереса, Н. Д. Зелинский создал основу для превращения низкооктановых бензинов, богатых углеводородами циклогексанового ряда, в ароматизированные бензины и жидкое топливо с высокой детонационной стойкостью. Значение этих исследований Н. Д. Зелинского и его школы с особенной отчетливостью выявилось в тяжелые годы Великой Отечественной войны. Советские авиационные серийные бензины по своему октановому числу превосходили бензины немецкого производства.

Некоторые исследователи даже высказывали мысль, что

одной из причин, ускоривших поражение фашистской Германии во второй мировой войне, было то, что немцы так и не смогли разрешить проблему производства высококачественного 100-октанового моторного топлива, столь необходимого для авиации [47, 76].

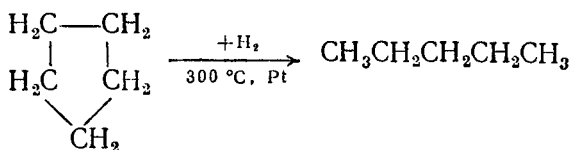
Действенность платинового катализатора была еще раз обнаружена Н. Д. Зелинским при образовании ароматических углеводородов из парафинов с открытой цепью. Реакция ароматизации парафиновых углеводородов, подробно изученная в дальнейшем советскими органиками, имела выдающееся значение, так как связала воедино два больших раздела органической химии — химию жирного и ароматического рядов. «Химические мертвецы» (парафины) при контакте с платиновым катализатором получили жизнь, став источником «высших химических ценностей», по выражению самого Н. Д. Зелинского.

Это достижение советской науки было широко использовано в отечественной и мировой нефтехимии на установках гидроформинга для превращения низкооктановых бензинов прямой гонки и бензинов, синтезированных из угля, в высокооктановые ароматизированные топлива. Таким образом, Н. Д. Зелинским при помощи открытого им дегидрогенизационного катализа был осуществлен переход к реакционноспособным ароматическим углеводородам как от углеводородов ряда нафтенов, так и от самых инертных, парафиновых углеводородов. До этих исследований путь подобного рода считался большинством химиков принципиально невозможным.

Работы Н. Д. Зелинского в области гидрогенизационного катализа углеводородов, начало которых относится к последним годам минувшего столетия, «стоят в одном ряду, — как писал его ученик академик С. С. Наметкин, — с работами таких исследователей, как Сабатье и Вильштеттер» [43, 22]. Теперь же, с высоты времени, можно сказать, что они более значимы.

Одной из наиболее интересных реакций каталитической гидрогенизации является расщепление пентаметиленового кольца, осуществленное Н. Д. Зелинским совместно с его учениками (Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ) в 1933 г. Ученого заинтересовал вопрос: может ли предельно устойчивая пентаметиленовая система под влиянием контакта с платиной расщепиться и превратиться в насыщенный углеводород?

Взяв искусственно синтезированный пентаметиленовый цикл и пропустив его в атмосфере водорода над платиной, отложенной на активизированном угле, при температуре 300 °С ученые получили конденсат или катализат, который уже не представлял собой прежней системы, кольцо пентаметилена вскрылось и превратилось в нормальный пентан температурой кипения (35,5—37 °С)

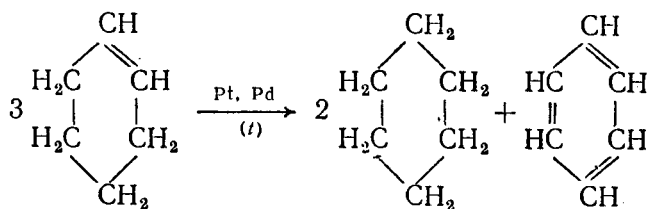


«Никакого сомнения не было в том, — писал Н. Д. Зелинский, — что таким образом мы могли расщепить пентаметиленовое кольцо» [24]. Это был совершенно неожиданный и чрезвычайно интересный факт, который требовал глубокого осмысления и согласования с общепринятыми теоретическими воззрениями, сформулированными в теории напряжения известного немецкого химика Адольфа Байера — одного из учителей и коллег Н. Д. Зелинского. Впоследствии сам феномен столь селективного действия катализатора в данном случае нашел свое объяснение посредством каталитической теории А. А. Баландина.

Расщепление пентаметиленового цикла гидрированием было осуществлено в дальнейшем Н. Д. Зелинским и его учениками на примере многих углеводородов и показало, что данная реакция имеет общий характер, поскольку образующиеся в ходе ее гомологи циклопентана преобразуются главным образом в парафины изостроения. А так как изопарафиновые углеводороды давно зарекомендовали себя в промышленной практике, в частности, как высокооктановый компонент авиационных топлив, то раскрытие цикла многих производных циклопентана имело не только большое теоретическое, но и существенное практическое значение.

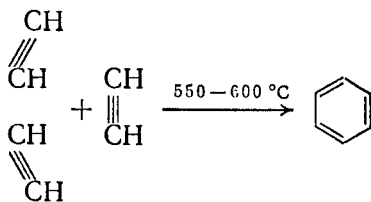
Еще в 1911 г. Н. Д. Зелинским было обнаружено явление, названное им необратимым катализом. Необратимый катализ заключается в перераспределении атомов водорода между несколькими молекулами непредельного циклического углеводорода или его функционального производного. В этом процессе замечательно то, что происходит обогащение водородом двух молекул исходного вещества за счет обеднения им одной молекулы того же соединения. Нагляд-

но эта реакция может быть показана на простейшем примере превращения циклогексена, который уже при обыкновенной температуре в присутствии платиновой и палладиевой черни нацело превращается в бензол и циклогексан:



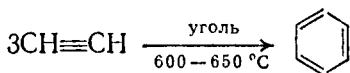
Эта реакция и была названа Н. Д. Зелинским необратимым катализом, поскольку из циклогексана и бензола нельзя каталитически получить циклогексен. Дальнейшее ее изучение показало, что перераспределение водорода является одной из самых распространенных реакций для шестичленных циклических систем. Особенно велика ее роль в тех каталитических процессах, где в качестве исходных или промежуточных продуктов участвуют непердельные углеводороды.

Среди современных каталитических методов получения ароматических углеводородов следует указать на интересную реакцию превращения ацетилена в бензол, осуществленную Н. Д. Зелинским в сотрудничестве со своим учеником Б. А. Казанским в 1924 г. Один из зачинателей органического синтеза французский химик Марселен Бертло еще в 1866 г. установил, что при нагревании ацетилена в результате конденсации трех молекул этого вещества образуется бензол [7, 331].



Так была установлена генетическая связь между углеводородами ацетиленового и ароматического рядов. Однако выходы бензола в этой реакции были весьма низкими, и потому интересный синтез Бертло не мог стать методом получения ароматических углеводородов. Только благодаря применению активированного угля в качестве катализа-

тора метод превращения ацетилена и его гомологов в бензольные соединения мог стать промышленным способом получения ароматических соединений



Взяв за исходный продукт соляровое масло и применив в качестве катализатора хлористый алюминий, дробящий (крекирующий) крупные молекулы, содержащиеся в нефти, и гидрогенизирующий их за счет реакций перераспределения водорода, ученый получил смесь углеводородов, близкую по своей химической природе к натуральному бензину. Этот способ был разработан Н. Д. Зелинским в его московской лаборатории осенью 1918 г. в самый разгар гражданской войны, когда Советская Россия была отрезана от нефти Кавказа. А в декабре того же года этот первый синтетический бензин был испытан с положительным результатом на авиационных моторах в аэродинамической лаборатории профессора Н. Е. Жуковского. В марте 1919 г. был успешно проведен опыт по получению искусственного бензина из соляровых масел на Кусковском нефтеперегонном заводе под Москвой, а 19 мая 1919 г. Чрезвычайная комиссия по снабжению Красной Армии постановила «признать делом безотлагательной важности постановку производства бензина по способу, рекомендованному и разработанному профессором Н. Д. Зелинским» [23, 586]. Это производство в очень трудных условиях было в короткий срок успешно налажено и дало стране то высококачественное синтетическое горючее, в котором она так остро нуждалась. Нефтяные отходы в виде солярового масла и мазута, скопившиеся в огромных количествах в виде мертвого груза в Нижегородской (Горьковской) области, были превращены в самое первоклассное по тому времени авиационное топливо. Так каталитическая переработка нефтепродуктов впервые была поставлена на службу государственным интересам страны. Первые публикации зарубежных авторов (в том числе и Гудри) о каталитическом крекинге появились лишь в 1934—1940 гг.

В связи с этим небезынтересно вспомнить, что еще в начальный период работы Н. Д. Зелинского в Москве внимание его привлекли интересные химические свойства хлористого алюминия. Немаловажную роль в этом сыграла его дружба с Г. Г. Густавсоном, профессором Петровской

сельскохозяйственной академии (ныне Тимирязевской). В лаборатории Густавсона велись обширные работы по химии хлористого алюминия и его комплексов. Николай Дмитриевич впервые использовал хлористый алюминий в качестве катализатора в реакции ацелирования нефтяных углеводородов. Он использовал хлористый алюминий также для каталитической очистки сернистых бензинов от активных соединений серы. К работам с хлористым алюминием Н. Д. Зелинский возвращался многократно как в первый, так и во второй период своей деятельности в Московском университете. Напомним, что различные виды каталитической переработки нефти, осуществляемые сейчас тысячами заводов мира, включая гидроформинг и другие процессы с применением окислов алюминия, хрома, молибдена и т. п., являются, по существу, лишь техническими вариациями идей Н. Д. Зелинского, которого по праву можно считать одним из основоположников в этой области нефтехимии.

Следует отметить также, что интерес к хлористому алюминию как катализатору был проявлен Н. Д. Зелинским позднее при осуществлении им крекинга природного каучука с целью уяснить, в какой мере продукты такого разложения будут отвечать установившимся взглядам на строение этого столь интересного и столь важного природного продукта. Одновременно каталитические методы были применены ученым и к синтезу самого каучука.

«Для Советского Союза проблема производства синтетического каучука имеет исключительно большое народнохозяйственное значение,— писал Н. Д. Зелинский в 1934 г.— Эта задача в настоящее время решается двумя путями: получением растительного каучука (тау-сагыза) и синтезом каучука из спирта (способ С. В. Лебедева)» [32, 259]. Сам Николай Дмитриевич заинтересовался способом получения синтетического каучука из ацетилена, получаемого, в свою очередь, из карбида кальция — очень дешевого полупродукта. Это представляло тем больший интерес, что американские химики, достигшие определенных успехов в этом направлении, не торопились с публикацией методики своих исследований. Поскольку в обоих случаях получения синтетического каучука (из спирта и ацетилена) исходным мономером является дивинил или бутadiен, то встал вопрос о синтезе этого продукта из нефтяных газов. Работа в этом направлении была начата Н. Д. Зелинским в 1932 г. в организованной им в универ-

ситете лаборатории синтетического каучука и продолжалась в дальнейшем в Институте органической химии АН СССР. Метод получения бутадиена дегидрогенизацией нефтяных газов — бутенов — был осуществлен Н. Д. Зелинским и его учениками с применением катализаторов, содержащих окись хрома. В целом эта реакция идет по схеме



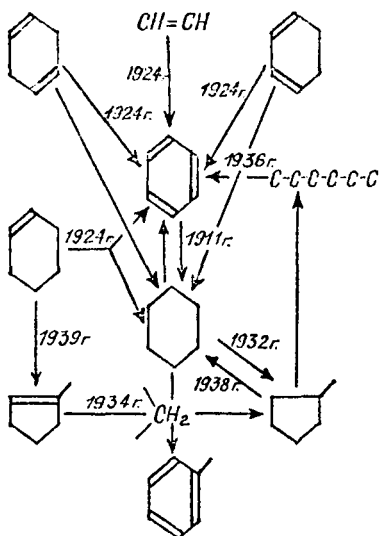
Бутан и бутилены являются, как известно, составными частями газов переработки нефти, т. е. доступным и дешевым продуктом. Химическая промышленность США, например, уже в послевоенные годы начала переключатся на получение синтетического каучука из бутана. В настоящее время метод, разработанный Н. Д. Зелинским и его учениками (в особенности А. А. Баландиным с сотрудниками), по дегидрированию углеводородов в бутадиен получил свое дальнейшее развитие и является одним из основных для промышленного производства синтетического каучука в нашей стране. Так катализ помог решить еще одну важную задачу отечественной промышленной химии. В связи с проблемой каучука необходимо упомянуть, что Н. Д. Зелинский со своими сотрудниками был пионером создания отечественных специальных каучуков, содержащих хлор (хлоропреновых) и серу (тиоколовых).

Исследования Н. Д. Зелинского и его школы в области каталитических превращений углеводородов не только создали новую обширную область органического катализа, но и стали фундаментальной основой техники переработки нефти в высокоценные продукты. Казавшиеся весьма мало способными к взаимному превращению углеводороды нефти, эти представители основных классов органической химии оказались соединенными торными дорогами взаимных переходов, осуществляемых простыми, доступными в технике каталитическими реакциями (см. рисунок).

После работ Н. Д. Зелинского и его школы и параллельных исследований В. М. Ипатьева и его учеников⁹ выдающаяся роль катализа в процессах взаимного превращения углеводородов стала общепризнанной.

Однако все эти каталитические метаморфозы были бы неосуществимы, если бы не основывались на определенном

⁹ Преимущественно в области каталитических превращений алканов и алкенов под повышенным давлением.



теоретическом фундаменте. «Вопрос этот, — писал Н. Д. Зелинский о контактно-каталитических явлениях, — имеет прежде всего теоретическое значение, но последовательно изучая его, мы пришли к выводам, которые полезны и для практических целей» [15, 47]. В этой связи весьма важно уяснить в исторической ретроспективе, какой большой вклад внес ученый в химию теоретическими представлениями о катализе.

В своем выступлении на IV Менделеевском съезде в Москве в 1925 г. Н. Д. Зелинский сказал: «От познания сущности катализа в целом и от разнообразных его проявлений мы пока еще далеки и делаем о нем более или менее приемлемые научные догадки. Часто можно слышать и читать, как мало понятна специфическая, почти мистическая роль катализатора. Последняя проявляет себя с особенной отчетливостью в области углеродистых соединений, где мы можем уже говорить об избирательном катализе, являющем себя в гидрогенизационных и дегидрогенизационных процессах под влиянием контакта с различными металлами» [16, 15]. И действительно, существовавшие в то время взгляды на катализ, по определению ученого, мало чем отличались от известной характеристики, данной этому химическому феномену в 1843 г. Якобом Берцелиусом, который назвал его каталитической силой (*die katalitische*

Kraft)¹⁰. Полвека спустя один из учителей Н. Д. Зелинского, Вильгельм Оствальд, в сходных выражениях определяет катализатор как «всякое вещество, которое, не участвуя в конечном продукте химической реакции, изменяет скорость этой реакции» [18, 477]. Иное, далеко не общепринятое в то время представление о химической природе катализа, которое привлекло внимание Н. Д. Зелинского, было высказано в 1906 г. Фридрихом Рашигом, который писал: «Катализ есть изменение молекулярной структуры, обусловленное внешними влияниями и имеющее следствием изменение химических свойств» [18, 479]. «Новым взглядом нужно признать,— писал Н. Д. Зелинский,— именно эту зависимость реакционной способности от формы, принятой молекулой» [18, 479]. Представление Рашига о катализе, по мнению ученого, генетически связано с тем, что сказано и развито было за 20 лет перед этим, еще в 1886 г. Д. И. Менделеевым, который в своей статье «О влиянии прикосновения на ход химических превращений» говорит: «И по самому существу дела явления, совершающиеся на местах прикосновения различных тел, близки к прямым задачам химии, т. е. химическое взаимодействие свершается только при касании или проникновении в условиях, изменяющих движения, свойственные массам уединенных однородных тел... Изменения, происходящие на плоскостях касания, могут понижать температуру реакции не только в акте замещения или соединения, но в области настоящих разложений, что, собственно, не было еще вполне ясным до сих пор» (разрядка Н. Д. Зелинского) [18, 478].

«Приведенные мысли Менделеева,— сказал Н. Д. Зелинский, выступая в 1936 г. на юбилейном Менделеевском съезде в Москве,— имеют выдающуюся ценность, и надо их вспомнить на этом съезде. Он развил и выявил то, что сокрыто было в формуле Берцелиуса. Механизм катализа и по представлению Менделеева не требует образования промежуточных продуктов, а зависит от степени напряжения химической системы, которое необходимо для химического акта, и приобретает в контакте с другим телом при быстрой или повышенной температуре. Измене-

¹⁰ Иногда И. Берцелиус употреблял также выражение «таинственная сила» (*vis occulta*), подчеркивая этим принципиальную непознаваемость катализа [8, 23].

ния динамического характера молекул в процессе катализа не могут подлежать сомнению и, следовательно, они-то и являются главной причиной начала и хода контактных и каталитических реакций» [18, 478].

Следует сказать, что до работ Н. Д. Зелинского в представлениях о катализе в основном господствовал взгляд, согласно которому основная роль в механизме каталитических превращений отводилась образованию нестойких промежуточных соединений субстрата с катализатором, с последующим распадом этого промежуточного звена на продукт реакции с регенерацией катализатора. Этот механизм был наиболее обоснован для объяснения реакций окисления, но имелась тенденция к распространению его и на другие классы каталитических реакций. Однако с этих позиций оставалось весьма трудно объяснимым явление столь строгой избирательности, которую установила школа Н. Д. Зелинского для процессов гидрирования и дегидрирования. Нужно было новое осмысление этого сложного процесса, и здесь взгляды Д. И. Менделеева послужили для ученого отправной точкой в развитии его собственных теоретических воззрений на проблему катализа.

Развивая взгляды своего великого предшественника, Н. Д. Зелинский считал, что причиной каталитического превращения является активирование молекулы путем ее деформации при контакте с поверхностью катализатора. При этом деформация оказывается часто столь сильной, что разрушает молекулу, чем и объясняется постепенное закоксование поверхности катализатора — отложение на нем углистой пленки, снижающей его активность. «Определенные взаимоотношения катализатора с формой молекул и их, следовательно, динамическим состоянием, изменяющимся под влиянием контакта и температуры, не подлежат сомнению, а потому от развития учения о законах контактных превращений нужно ждать разрешения основных принципов химической микромеханики» [18, 481].

«Примыкая по своим теоретическим взглядам на катализ к Д. И. Менделееву и придавая особое значение самому явлению «контакта» между молекулой и катализатором, — пишет Н. И. Кобозев, — Николай Дмитриевич внес в катализ такую новую, огромную и яркую феноменологию, открыл такое богатство новых возможностей, что это заслуженно ставит его во главе всей русской каталитической школы» [34].

Один из учеников Н. Д. Зелинского академик А. А. Ба-

ландин разработал так называемую «мультиплетную теорию» катализа, основными принципами которой являются: 1) соответствие в строении подвергаемых катализу молекул и кристаллических решеток катализаторов (структурное соответствие); 2) учет энергий связей, подвергающихся разрыву и вновь образующихся (энергетическое соответствие) и 3) превращение соответствующим образом ориентированной к поверхности катализатора молекулы реагирующего вещества на мультиплете—активном центре, состоящем из нескольких атомов. Согласно этой теории каталитически активный центр — это атомная группа с определенной конфигурацией и определенными химическими и энергетическими свойствами. Такой центр способен деформироваться под влиянием соседних атомов, их природы, числа и расположения. Деформированный центр имеет измененную связь с решеткой катализатора, его энергия сублимации меняется, как меняется и способность притягивать и деформировать посторонние молекулы. Весьма важную роль играет в этой теории геометрический фактор, так как катализируются только те молекулы, которые геометрически налагаются своей структурой на структуру кристаллической поверхности катализатора. Деформация связей, а с ней и активирование наступает вследствие воздействия силовых полей близко соприкасающихся участков такого сорбционного «мультиплета» [2].

Так, например, открытую Н. Д. Зелинским классическую реакцию дегидрогенизационного катализа с превращением циклогексана в бензол в присутствии платины его ученик А. А. Баландин согласно своей мультиплетной теории объясняет следующим образом: «Поскольку катализ этого циклического соединения, по гипотезе мультиплетов, должен осуществляться активными точками на поверхности катализатора, то расположение их на платине должно быть таково, чтобы совпасть с симметрией циклогексана. Решетка платины принадлежит к кубической системе, скелет циклогексана имеет форму правильного шестиугольника... Циклогексан в его плоской конфигурации с водородами, расположенными по углам тетраэдра, как бы насаживается своими углеродными атомами на треугольник из атомов катализатора, причем еще три других соседних атомов катализатора притягивают по два водорода» [1, 20—21]. Так была создана работающая модель дегидрогенизационного катализа, позволившая объединить все главные факты, наблюдаемые химиками в этой области,

с целым рядом следствий практического характера, проверенных в дальнейшем на большом фактическом материале.

Здесь важно подчеркнуть также связь мультиплетной теории со стереохимическими представлениями, столь занимавшими Н. Д. Зелинского. Структурно-геометрические представления этой теории в состоянии объяснить многие загадочные случаи стереохимических особенностей протекания каталитических реакций. Эти представления оправдались также в недавнее время, когда они были применены в исследованиях специальных типов катализаторов, осуществляющих, например, такой важный процесс, как асимметрический катализ с образованием оптически активных соединений.

Таким образом, мультиплетная теория А. А. Баландина, помимо своего теоретического значения, дала много нового в направлении разработки научных основ подбора катализаторов для нужд химической промышленности. Обоснованная экспериментальным и расчетным математическим материалом, она явилась «новым словом» в мировой литературе по катализу. Она позволила строить стереохимические модели каталитических реакций, используя современные данные о строении вещества. Благодаря ей впервые удалось удовлетворительно объяснить многие из загадочных сторон этого явления, прежде всего его строгую избирательность. В настоящее время мультиплетная теория А. А. Баландина охватывает все больший и больший экспериментальный материал вплоть до применения ее теории к проблеме ферментативного катализа — теме, которая всегда вызывала живейший интерес у самого Н. Д. Зелинского.

Естественно, что воздействие воззрений Николая Дмитриевича в области катализа не ограничивалось кругом его непосредственных учеников. Оно оказало большое и плодотворное влияние на сотрудников химического факультета Московского университета, Института органической химии Академии наук СССР, ныне носящий его имя, Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Академии наук СССР и других научных учреждений. Однако Московский университет, которому ученый отдал свыше 50 лет своей неутомимой деятельности, занимает особое и центральное место в каталитической школе Н. Д. Зелинского, а следовательно, и во всей нашей отечественной науке о катализе. Несомненно, что в значительной мере влиянию крупной и яркой личности Н. Д. Зелинского нужно при-

писать то, что Московский университет уже в предвоенные годы от своего органического до физико-химического фланга смог полно и всесторонне охватить сложную область катализа и стал благодаря этому одним из центров передовой научной мысли в этой огромной и ведущей области современной химии.

В связи с этим необходимо сказать также о теории активных ансамблей [36; 37], выдвинутой в 1938 г. одним из коллег Николая Дмитриевича по университету профессором физической химии Н. И. Кобозевым и поддержанную Н. Д. Зелинским, хотя подход к структуре активных центров в мультиплетной теории А. А. Баландина и в теории Н. А. Кобозева существенно различен. По-разному смотрят обе теории и на физическую природу активных центров. По теории мультиплетов активный центр есть элемент кристаллической фазы, вместе с которой он рождается и гибнет. В противоположность этому теория активных ансамблей доказывает атомную природу активных центров и их принадлежность не только к кристаллической, но и к аморфной фазе. Но каковы бы ни были теоретические разногласия, обе концепции дают важный и непосредственный выход в практику. И если в спорах действительно рождается истина, то надо признать, что различный подход советских ученых к проблеме катализа может послужить только успеху дальнейшего развития этой сложной и животрепещущей проблемы, которая была стержневой темой в исследованиях Н. Д. Зелинского.

Первые классические исследования Н. Д. Зелинского в области катализа были прерваны в самом начале 1911 г. его вынужденным уходом из Московского императорского университета. Он ушел в знак солидарности со своими друзьями и коллегами, подавшими в отставку в связи с ущемлением университетской автономии со стороны министерства просвещения во главе с Л. А. Кассо. Всего из университета ушли свыше двадцати ведущих профессоров — представителей передовой науки и демократической мысли, в числе которых были В. И. Вернадский, П. Н. Лебедев, К. А. Тимирязев, Н. А. Умов, В. К. Церасский, С. А. Чеплыгин, Е. Н. Трубецкой и др.

Для Н. Д. Зелинского это было почти равносильно катастрофе, поскольку он покидал созданную в значительной мере его руками и прекрасно оборудованную по тем временам лабораторию, вне которой для химика не могло

быть поля приложения своих знаний. В поисках хотя бы какой-либо возможности для продолжения своей научной деятельности он переехал осенью 1911 г. в Петербург на более чем скромную должность директора Центральной лаборатории министерства финансов, куда не распространялась власть всесильного тогда министра просвещения. Именно в этой лаборатории им были начаты совместно с его учеником и сотрудником В. С. Садиковым первые оригинальные исследования по каталитическому расщеплению белковых тел. Но прежде чем говорить об этом, обратим внимание на то, какое место в творчестве Н. Д. Зелинского занимала сама проблема «живого вещества».

ЖИВОЕ И МЕРТВОЕ ВЕЩЕСТВО

Меня всегда интересовала грань между живым и мертвым веществом и органическое взаимодействие их, без которого нормальная жизнедеятельность организма невозможна.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

Современная органическая химия, одним из создателей которой явился Н. Д. Зелинский, как свидетельствует само название этой науки, лежит на перекрестке химии и биологии, соединяя как бы воедино эти две области познания. Н. Д. Зелинский был теснейшим образом связан с пограничными областями естествознания контактами с такими учеными, как И. М. Сеченов, М. А. Мензбир, Н. А. Северцов, А. М. Безредка, Н. В. Насонов. Многолетняя глубокая дружба была у него с Владимиром Ивановичем Вернадским — создателем современного учения о биосфере и ноосфере — дружба, основанная на долголетнем сотрудничестве и общих истоках научного мировоззрения.

Без преувеличения можно сказать, что в основе всего творчества Николая Дмитриевича лежал глубокий интерес к связи между живой и мертвой природой, их взаимодействию и взаимопроникновению. Этот интерес возник у него очень рано. Еще первая студенческая работа Н. Д. Зелинского была посвящена объекту, представляющему биологический интерес, — альфа-окси-бета-метаминомасляной

кислоте. «Мертвое вещество природы, как бы сложно оно ни было,— писал он позднее,— представляет собой химическое соединение, отличающееся единством своего состава. Все молекулы такого химического соединения одинаковы.

Что же собой представляет живое вещество — растительный или животный организм? Мне кажется, что на каждый организм с научной точки зрения можно до некоторой степени смотреть как на определенное химическое соединение комплексного (разрядка Н. Д.) характера, гармоническим взаимодействием составных частей которого обуславливается его жизнедеятельность» [25].

Впервые ученый столкнулся с исследованием влияния живых существ на образование мертвого вещества природы летом 1891 г., когда по приглашению известного биолога академика А. О. Ковалевского он принял участие в глубоководной экспедиции на Черном море на канонерской лодке «Запорожец». Экспедиция была вызвана тем, что незадолго до того русские ученые обнаружили в глубоких водах Черного моря содержание большого количества сероводорода, с чем связывалось отсутствие жизни в Черном море на больших глубинах. Новая экспедиция была нужна для более точного выяснения причин столь значительного заражения вод Черного моря сероводородом и проверки общепризнанной в то время гипотезы Н. И. Андрусова, согласно которой сероводород образовался из белкового вещества в результате гниения трупов животных, погибших при осолонении Черноморского бассейна, гипотезы, которой не разделял Н. Д. Зелинский.

В результате исследований, связанных с этой экспедицией, Николаем Дмитриевичем был сделан следующий интересный вывод: сероводород в глубоких водах Черного моря имеет бактериальное происхождение; процессы химического взаимодействия между живым веществом микроорганизмов и мертвым веществом природы привели к тому, что Черное море и лиманы Одессы находятся в современную нам эпоху в стадии сероводородного брожения. Ученым было также установлено наличие биохимической реакции между сероводородом, выделяемым черноморскими микроорганизмами, и некоторыми органическими соединениями, содержащимися в иле черноморском иле. Самым интересным было обнаружение в иле бактерий, использующих в качестве источника кислорода сульфиты и сульфаты с восстановлением последних до сероводорода. Эти бактерии, выделенные Н. Д. Зелинским, были названы им *Bacterium hydro-*

sulfureum Ponticum и исследованы совместно с доктором Е. М. Брусилловским. Гипотеза Н. И. Андрусова была оставлена. Н. Д. Зелинский показал, что микроорганизмы Черного моря могут выделять сероводород даже при полном отсутствии белкового вещества [26]. Интересно отметить, что пробирки с морской водой и илом хранились у ученого вплоть до 30-х годов XX века. Через сорок с лишним лет он снова вернулся к своей ранней работе и, вскрыв пробирки, убедился в том, что содержащиеся в них микроорганизмы сохранили жизнеспособность и продолжали восстанавливать сульфаты и сульфиты.

Интерес к проблеме живого вещества привел Н. Д. Зелинского в 1929 г. к прямому сотрудничеству с В. И. Вернадским, который, будучи в то время председателем Комиссии по изучению естественных и производительных сил России (КЕПС), предложил Н. Д. Зелинскому возглавить работы на сапропелевой станции в Залучье (оз. Белое Вышневолоцкого района).

Внимание к сапропелю двух выдающихся ученых нельзя признать случайным. Как известно, сапропелиты являются ископаемыми продуктами органического происхождения. Они концентрируются на дне естественных водоемов и представляют собой богатый органическим материалом осадок или ил, получивший название сапропеля (гнилой осадок). Исходным материалом для образования сапропеля являются микрофлора и микрофауна водоемов, которые в симбиозе друг с другом и под влиянием растянутого во времени биохимического процесса постепенно превращались в тот насыщенный микроорганизмами осадок, который именуют сапропелем ¹¹.

Если мы вспомним, что в начале XX века стал остро дебатироваться вопрос о происхождении нефти, то проблема сапропеля представляла для Н. Д. Зелинского совершенно особый интерес. В отличие от точки зрения Д. И. Менделеева о том, что нефть является продуктом минерального происхождения, Н. Д. Зелинский, как уже упоминалось, считал, что материнское вещество нефти суть органический продукт. Причем именно низшие организмы, а не макрофауна сыграли и продолжают играть (по гипотезе

¹¹ В настоящее время значение сапропелей очень велико в сельском хозяйстве, так как они являются весьма ценными природными удобрениями, резко повышающими продуктивность различных сельскохозяйственных культур.

Н. Д. Зелинского) громадную роль в создании лика земли. Важно подчеркнуть, что В. И. Вернадский глубоко сочувствовал идеям Н. Д. Зелинского. Достаточно вспомнить его собственный взгляд на решающую роль «живого вещества» в эволюции всей нашей планеты.

Однако проблема сапропеля имеет еще один аспект. Сухая перегонка этого продукта дает смолу, при последующей разгонке которой можно, например, получить бензин, керосин и твердый парафин весьма высокого качества. Первые опыты в этом направлении были проведены Н. Д. Зелинским еще в 1913 г. на оз. Балхаш в Казахстане. Таким образом, проблема сапропеля имела не только теоретический, но и практический интерес, особенно обострившийся в годы гражданской войны и хозяйственной разрухи, что привело к созданию специального сапропелевого комитета. Все это и объясняет то внимание, которое было уделено этому вопросу Н. Д. Зелинским при активном участии своего коллеги и друга В. И. Вернадского.

В другом аспекте Н. Д. Зелинскому пришлось рассмотреть органическую взаимосвязь мертвого и живого вещества природы в связи с его большим интересом к проблеме витаминов. «Если мы можем констатировать со времен первых классических работ Пастера очень тонкие реакции живого вещества микроорганизмов на мертвую материю, — писал он, — то в витаминном вопросе имеются данные, убеждающие нас, что и мертвая материя определенного химического характера и состава, в самых малых количествах, необходима для проявления под ее влиянием существенных функций организма: без нее эти функции выпадают» [30, 7]. Именно здесь обнаруживается со всей ясностью удивительная зависимость между химической природой вещества и его способностью поддерживать и развивать полезные для жизни биохимические процессы.

Витаминам, как известно, присуща динамическая роль в непрерывно совершающемся обмене веществ в организм: с помощью витаминов образуются промежуточные, временно существующие комплексные соединения, нужные организму для нормального течения биохимических процессов. Именно поэтому присутствие в пище витаминов, наряду с углеводами, жирами и белками, абсолютно необходимо: ими обуславливаются важнейшие функции организма, без проявления которых он погибает. Витамины синтезируются растительной природой, и это еще одна причина, по которой жизнь животных так тесно связана именно

с растительной природой. В организм животных витамины переносятся непосредственно растительной пищей и плодами или же через питание белковой пищей других животных, успевших внести некоторый запас этих веществ в свое тело.

Для Н. Д. Зелинского представляло большой интерес выяснить биологический и химический механизмы действия витаминов на животный организм. Каков здесь характер взаимосвязи живого и мертвого вещества? В чем состоит влияние витаминов, этой мертвой материи, на нормальную жизнедеятельность организма?

«Биохимическое значение витаминов, — писал он, — заключается не в том, что при их помощи в организм вводятся большие запасы энергии, или основные кирпичи для постройки органического субстрата, а в том, что эти, по выражению Лунина, «дополнительные вещества» вызывают в клетках организма деятельность, подобную той, которая обуславливается ферментами и продуктами внутренней секреции. Эти три важных фактора, весьма вероятно, находятся в тесном взаимодействии между собой» [25].

Придавая особое значение ферментам, Н. Д. Зелинский писал, что «это те вещества, которые перебрасывают как бы мост между живой и мертвой материей, активируют последнюю, делают ее способной отвечать на импульсы, обуславливающие развитие живого органического тела» [30, 6]. Для того чтобы такие соотношения могли существовать, необходимы особые химические формы, или особый строительный материал, из которого организм мог бы построить мост, связывающий живое с мертвым. Гипотеза Н. Д. Зелинского, высказанная в вышеупомянутом предисловии к книге К. Функа, состояла в том, что витамины как раз и являются необходимым строительным материалом для создания ферментов — этого моста между живой и мертвой материей.

Известно, что эта идея лишь много лет спустя, а именно незадолго до Великой Отечественной войны, была воспринята и признана в Западной Европе и Америке.

Интерес к химии живого вещества с неизбежностью обратил внимание Н. Д. Зелинского на химию белковой молекулы. Если первая работа ученого была посвящена аминокислотам, затем химии нефти, то после увлечения идеями Пастера он снова вернулся к белковым веществам. Значение каталитического расщепления белков ферментами для познания строения самих белков, удивительные свой-

ства аминокислот как носителей некоторых свойств витаминов и гормонов, наконец, сама загадка строения белковой молекулы все больше заставляют его заняться этой интереснейшей областью живого. «Любопытно, что можно проследить нити,— писал ученик Н. Д. Зелинского Н. И. Гаврилов,— связывающие его мысли в области углеводов и области аминокислот и белков: циклические кетоны из углеводов нефти привели Николая Дмитриевича к аминокислотам, каталитическое гидрирование и дегидрирование углеводов — к каталитическому гидролизу в автоклаве белков, а между этими вопросами стоят то образование углеводов при каталитическом разложении стероидов, жиров и даже самих белков, то биохимия моря и геобиохимические идеи В. И. Вернадского» [6, 103—104].

«Есть в растениях и животных вещество, которое, без сомнения, является самым важным из всех известных веществ в живой природе и без которого жизнь на нашей планете была бы невозможна. Это вещество называют белком». Так писал в 1838 г. немецкий химик Ж. Мульдер, который, по предложению И. Берцелиуса, впервые ввел в научный обиход термин «протеин» (белок) от греческого слова «протейос» (первый). Как известно, белки, краеугольный камень жизни, представляют собой самые сложные из всех известных человеку веществ, и изучение их химического строения является одной из наиболее важных задач, стоящих перед современной химической наукой. Белки представляют собой гигантские макромолекулы, каждая из которых состоит из тысяч атомов главным образом водорода, кислорода, углерода и азота. Вопрос о расположении этих атомов в молекуле белка является одним из интереснейших и увлекательнейших вопросов современной науки о белке.

Почти до самого конца XIX века химическая природа белковых тел представляла собой полную загадку. Известно было только, что белки можно расщепить либо длительным кипячением в воде, либо действием кислоты или щелочи и в результате этого получить простые химические вещества, называемые аминокислотами. Поскольку в реакцию вступает вода, то процесс этот называется гидролизом белков. Таким образом, гидролиз белков является для химика важнейшим методом их исследования. В начале нашего столетия немецким химиком Э. Фишером было установлено, что белки представляют собой длинные

цепи из аминокислотных остатков (т. е. из групп атомов обезвоженной молекулы аминокислоты) — так называемых полипептидов. Э. Фишеру также удалось осуществить синтез искусственных пептидов, т. е. групп аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Работы Э. Фишера заинтересовали Н. Д. Зелинского и, вероятно, побудили его предпринять самостоятельные исследования по изучению белковой структуры. Методика, предложенная русским ученым, носила оригинальный характер. Надо сказать, что в то время гидролиз белка производился с помощью концентрированных минеральных кислот, именно таким способом пользовался в своих исследованиях и Э. Фишер. Н. Д. Зелинский считал этот метод слишком грубым и стал искать более тонкие методы, при которых сохранялись бы структуры, действительно преформируемые в белковой молекуле. Он был уверен в том, что, применяя уже зарекомендовавший себя метод катализа, можно создать такие условия гидролиза, которые дадут результат, близкий к естественной ферментации белковых тел. Для этого он выбрал катализ слабыми кислотами и щелочами, но в условиях более высокой температуры, нежели это обычно применялось, и значительно повышенного давления.

Первые результаты своих работ в этом направлении он изложил в докладе, прочитанном в Москве 19 февраля 1914 г. на собрании Общества содействия успехам опытных наук и их практических применений имени Х. С. Леденцова.

«Гидролиз белковых тел по механизму процесса расщепления,— писал он об этом,— постепенно прекратился в измененных нами условиях в катализе белковых тел. Нам удалось в условиях лабораторного опыта осуществить полный распад белков при возможно малых количествах кислоты, т. е. искусственно довести дело белкового расщепления до той стадии, до которой оно доходит в пищеварительном тракте человека и животных, где желудочный и кишечный соки обладают соответственно слабой кислотной и слабой щелочной концентрацией» [11, 357]. Таким образом, ученый стремился приблизить искусственный лабораторный катализ к катализу естественному, ферментативному, поскольку именно последний играет решающую роль во всех природных процессах организма. Ведь именно при помощи ферментов поступающие в организм белковые вещества различного происхождения гидролитически рас-

щепляются до конечных форм с тем, чтобы уже из последних создать, синтезировать тот белок, который свойствен природе данного индивида. «Итак, ферменты,— утверждал ученый,— являются и разрушающими и созидающими факторами жизни. Чтобы понять, по какому механизму они совершают свою изумительную работу, нужно знать ближе их химическую природу. Величайшая задача времени состоит в выделении ферментов, как химических индивидуумов, и в их синтезе» [11, 360].

Катализ белковых веществ Н. Д. Зелинский применил и к исследованию химического состава целых организмов (мышь, лягушка, налим, морская свинка) и отдельных органов (сердце телят). В результате этих опытов тело каждого животного переходило в раствор и давало в результате катализат — разнообразную смесь аминокислот и других соединений более простого состава. «Задача полного и всестороннего исследования, или анализа, такого «животного» катализата,— писал ученый,— обусловлена, по самой природе образующихся здесь соединений, трудностями, несомненно, во много превышающими анализ, например, урановой руды с извлечением из нее солей радия. Проследить все звенья, вступающие в связь для образования такого сложного органического субстрата, как белок, и количественно учесть их, не пропустив тех, которые входят в состав белка, быть может, в весьма небольших количествах, я думаю, представляет не менее трудностей, чем уловить все переходные формы радиоактивного распада от урана и до свинца включительно» [11, 363].

Не остановившись на получении подобных катализатов, Н. Д. Зелинский (при содействии доктора Ф. А. Андреева) проверил, как сказывается на живом организме введение в его кровь той разнообразной смеси аминокислот, которые имеются в катализе. В результате в конце своего доклада ученый указал на возможное лечебное применение катализатов, что получило свое дальнейшее развитие в тканевой терапии.

Глубокий интерес Н. Д. Зелинского к явлениям ферментативного катализа, проявленный им еще в начале XX века, можно в полной мере оценить лишь сегодня. Сейчас мы знаем, что живая природа, по-видимому, располагает некоторым эволюционно отобраным ассортиментом активных структур, наиболее приспособленных к выполнению различных биологических функций (фотохимических, ферментных, гормональных), т. е. по существу своему

каталитических в широком смысле этого слова. Здесь обнаруживается действительно фундаментальное физико-химическое отличие ферментов от неорганических катализаторов, заключающееся в их колоссальной активности, которая вместе с высокой химической специфичностью составляет главную особенность ферментативного катализа. И если в начале XX века наблюдалось сближение катализа и ферментологии, то на исходе нашего столетия наука начинает овладевать самой мощной и в то же время самой тонкой формой химической активности, которая существует в природе,— активностью естественных катализаторов. И это только укрепляет наше представление о том, что катализаторы даже самого простого типа не отделены непроходимой пропастью от сложнейших природных ферментов и что катализ, при всей своей сложности и специфичности, все же остается единым явлением природы.

Однако успешно начавшиеся работы Н. Д. Зелинского в области ферментативного катализа были на время прерваны трагическими событиями, перенесшими все силы и все внимание ученого на безотлагательное решение совершенно иных вопросов, связанных теперь уже не с проблемой изучения «живого вещества», а с задачей спасения самой жизни человека. По полям России и Европы уже полыхало пламя первой мировой войны.

СОЗДАНИЕ ПРОТИВОГАЗА

Я изобрел его не для нападения, а для защиты миллионов молодых жизней от страдания и смерти.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

22 апреля 1915 г. навсегда вошло мрачной и позорной датой в историю войн. В этот день немцы в районе Ипра, на стыке французского и британского фронтов, впервые осуществили газобаллонную химическую атаку. В результате отравления хлором из 12 тысяч канадцев спустя пять дней остались в живых только 2 тысячи. 31 мая того же года немцы повторили подобную атаку на русско-германском фронте под Варшавой, применив на пространстве в 12 километров 12 тысяч баллонов с газами. Дождавшись

ным, Николай Дмитриевич пришел к заключению, что рыхлая земля и плотная шинель играли роль обыкновенных фильтров. Это привело ученого к уверенности, что для универсального противогаса нужен универсальный поглотитель, для которого был бы совершенно безразличен химический характер газа. И вот в поисках такого поглотителя он и пришел к идее использовать в этом качестве обыкновенный древесный уголь, адсорбционная способность которого была открыта русским ученым академиком Т. Е. Ловицем еще в 1875 г. Для подтверждения правильности этой идеи нужен был опыт, и один из первых таких опытов, который оказался решающим, Николай Дмитриевич провел на самом себе.

В одну из изолированных комнат Центральной лаборатории Министерства финансов в Петрограде были одновременно введены два газа — хлор и фосген в такой концентрации (0,1—0,5 *pro mille*), что находиться в этой атмосфере было практически невозможно. Однако ученый, завернув в свой носовой платок около 50 граммов размельченного на мелкие кусочки угля и плотно прижав их к лицу, закрыв при этом глаза, смог пробыть в этом помещении более 10 минут. Когда он вышел, у всех присутствовавших при этом опасном эксперименте вырвался вздох облегчения. Это была победа и одновременно начало тернистого пути за реализацию научной идеи. Здесь можно вспомнить Луи Пастера, идейного учителя Н. Д. Зелинского, поставившего смертельно опасный опыт на самом себе, когда речь шла о спасении человечества от вируса бешенства.

Таким образом, самая идея применить древесный уголь в качестве поглотителя оказалась поразительной по своей простоте. Однако сразу же стало ясно, что природные адсорбционные свойства древесного угля еще недостаточны для осуществления эффективной противогасовой защиты. Но здесь Н. Д. Зелинским был быстро найден выход: если природная активность угля недостаточна, рассуждал он, то ее следует повысить искусственным образом, т. е. «оживить» уголь. И действительно, оказалось, что соответственной обработкой древесного угля можно в значительной степени повысить его поглощающую способность, т. е. активировать его адсорбцию, а это было решающим для окончательного определения роли угля в борьбе с отравляющими газами. Метод «оживления», или активации, угля был в кратчайшие сроки разработан Н. Д. Зелинским вместе с своим учеником и сотрудником В. С. Садиковым.

В результате этих работ была установлена громадная разница в поглотительной способности обыкновенного и активированного угля. Так, например, оказалось, что если активность обыкновенного угля по хлору равна 11,5 и по фосгену 12,8, то активированного — соответственно 36,5 и 46. Итак, древесный уголь, активированный методом Н. Д. Зелинского, давал все основания надеяться на его успешное применение в качестве универсального поглотителя в случае применения противником боевых концентраций отравляющих веществ. Уже в начале августа 1915 г. ученый впервые доложил о найденном им средстве защиты на заседании противогазовой комиссии в Петрограде.

Оставалось решить конструктивную задачу — создать респиратор, полностью изолирующий дыхательные пути от окружающей атмосферы и направляющий вдыхаемый воздух через слой угля. Эту задачу решил инженер Куммант, предложивший герметически облегающую лицо маску из резины. Первое испытание уже готового противогаза Н. Д. Зелинский также провел над собой, как и первый опыт с активированным углем. В маске, снабженной респиратором, где находился активированный уголь, он смог пробыть до получаса, не испытывая при этом никаких неприятных ощущений. 3 сентября 1915 г. коллега Н. Д. Зелинского по Московскому университету профессор М. Н. Шатерников пробыл в этом противогазе в камере, содержащей смесь хлора и фосгена, в течение 50 минут без всяких вредных для себя последствий.

Первые же испытания противогаза на фронте дали положительный результат. Противогаз Зелинского оказался надежнее всех других средств и систем противохимической защиты.

Успех в войне зависит, как известно, не только от средства нападения, но и от средства защиты. В этом смысле с появлением противогаза Зелинского расчет немцев на применение химического оружия потерпел крах. Казалось бы, дело стояло теперь за техническим обеспечением армии новым надежным средством защиты. Но до сих пор трудно объяснить тот исторический и трагический факт, что внедрение этого простого и надежного средства было преступно задержано. Управление санитарно-эвакуационной части армии, возглавляемое принцем А. П. Ольденбургским, на которое было возложено снабжение армии средствами защиты от газов, сознательно затормозило более

чем на полгода промышленное изготовление противогаса Зелинского. И это несмотря на те тяжелые жертвы, которые несли русские войска. Не исключено, что преступная «медлительность» составляла часть какой-то более обширной программы, осуществляемой определенной группировкой в правительстве, иных кругах и направленной на подрыв русской армии [48].

Только в феврале 1916 г., после испытания противогаса в полевых условиях в ставке верховного главнокомандующего под Минском и личного доклада ученого царю, он был наконец принят на вооружение русской армии. Вскоре особое совещание по обороне постановило изъять из употребления как не оправдавшие себя все другие противогасовые средства. К 17 мая 1917 г. фронту уже было отправлено 121 730 противогасов Зелинского. Еще в начале 1916 г. образцы этих противогасов с секретной инструкцией по изготовлению активированного угля были переданы русским генштабом союзным армиям и послужили им основой создания собственной противохимической защиты. Так русский ученый протянул руку помощи союзникам России в борьбе против общего врага.

В начале лета 1916 г. Николаю Дмитриевичу пришлось самому поехать на Рижский фронт, где были особенно сильные газовые атаки, чтобы лично инструктировать офицерский состав по пользованию новым защитным средством. Вот как вспоминал об этом П. Н. Лермонтов, внучатый племянник великого поэта, бывший в то время прапорщиком и начальником химической команды 10-го Сибирского стрелкового полка: «Командир 3-й Сибирской стрелковой дивизии генерал-лейтенант Трековский представил офицерам нашей дивизии профессора Н. Д. Зелинского, который давал указания офицерам о том, как пользоваться новым противогасом. Это большое собрание происходило на открытом воздухе недалеко от Риги, верстах в 15—20 от переднего края обороны. Помнится, как Николай Дмитриевич сказал: «С моим противогасом не бойтесь! Он спасет вас от любых газов». Противогасом Зелинского моя часть была вооружена в 1916 г. в начале лета, и он спас тысячи людей от смертоносного газа»¹².

Всего за время войны, начиная с весны 1916 г., в действующую армию было отправлено 11 185 750 противогасов.

¹² Записано А. Н. Зелинским со слов П. Н. Лермонтова в 1965 г.

Цифра говорит сама за себя, особенно если учесть, что численность русской армии в этот период не превышала 6,5 миллиона человек. Наличие противогаза в боевых частях русской армии в течение 1916—1917 гг. спасло жизнь миллионам русских людей. В потоке писем, которые шли к нему с фронта от солдат и офицеров русской армии, звучали слова благодарности и признательности за великое изобретение. Имя Н. Д. Зелинского стало достоянием всей России.

Обеспеченность русской армии противогазами с весны 1916 г. повлияла и на всю фронтовую обстановку. Продвижение немцев на ряде участков было приостановлено, в то время как на других участках фронта русские войска смогли перейти в контрнаступление. «Летние газовые атаки немцев в 1917 г. нанесли русским войскам ничтожные потери, несмотря на то что в наступлении под Ригой немцы применили массированное использование химических снарядов по способу «газовых прямоугольников». Основная причина этой ничтожности потери — наличие в частях достаточного количества противогазов Н. Д. Зелинского, спасших и здесь тысячи русских воинов от отравляющих веществ» [46, 202].

За свой научный и гражданский подвиг Николай Дмитриевич не получил от царского правительства никакой награды. Более того, осенью 1916 г. он был отстранен от руководства созданного его же собственными руками противогазового дела в России. Однако никто не мог лишить его единственной и самой главной награды, которую, как он говорил, «я носил в своем сердце», — сознания того, что в разрушительном водовороте войны он смог вырвать из рук смерти миллионы русских жизней.

Причина, по которой немцы в 1941—1945 гг. не развязали химическую войну, объясняется не только боязнью ответного химического удара, но и тем, что против всех видов имеющихся тогда газов существовала надежная защита в виде универсального средства — противогаза Зелинского.

Со времени этого замечательного изобретения прошло уже более полувека. За это время техника противохимической защиты не стояла на месте, а развивалась параллельно с развитием всей военной техники. Изменились во многом способы ведения войн и появились новые, невиданные ранее по масштабу своего действия средства массового поражения людей. И среди них угроза химической войны еще

не ушла в историю. Вот почему не ушел в историю противогаз Зелинского, который и сейчас лежит в первооснове существующей противохимической защиты.

Проблема активированного угля имела еще один весьма интересный аспект. Уже в первые послереволюционные годы стали появляться работы, связанные с выяснением роли древесного угля в лечении некоторых болезней. Они явились продолжением исследований адсорбционной (поглотительной) способности древесного угля, связанных с созданием универсального противогаса. При продолжении работ над изучением свойств активированного угля Н. Д. Зелинским было выяснено, что обработка желудочного сока активированным углем увеличивает пищеварительную способность желудка, поскольку уголь поглощает соответственные примеси (например, желчь), отрицательно влияющие на работу пепсинового фермента. В связи с этим им было установлено, что активированный древесный уголь может быть с пользой применен в медицине при желудочно-кишечных болезнях. На этих выводах и основывается производство применяемых ныне в медицине препаратов активированного угля для лечения колитов, при метеоризме и других желудочно-кишечных заболеваниях. В этой связи чрезвычайно интересен вывод относительно использования в медицине поглотительных свойств угля, сделанный Н. Д. Зелинским еще в 1917 г. «Изучение поглотительных, а быть может, и селективных свойств углей различной степени активности дает надежду на применение угля не только для регулирования желудочно-кишечной деятельности, но и для активации естественных ферментов, для поглощения токсинов и бактерий кишечного канала, а также в качестве могущественного универсального противоядия при инфекционных отравлениях минеральными и органическими ядами. В этом направлении предстоит сделать многое и, опираясь на искусственно создаваемую высокую поглотительную способность древесного угля, необходимо попытаться развить узкоограничительный метод применения угля в, быть может, весьма обширную область карбопрофилактики и карботерапии» [25]. Роль активированного угля в медицине сегодняшнего дня достаточно хорошо известна, и, кто знает, не откроет ли медицина будущего в древесном угле новых возможностей, которые предвидел, еще только начиная работать с углем, Николай Дмитриевич.

Нельзя забывать, что чисто отвлеченные научные достижения также важны и ценны, как и все технические приложения химических знаний в жизни.

Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

Николай Дмитриевич Зелинский прожил 92 года, из которых он отдал науке три четверти века. Его первая работа была опубликована в 1884 г., а последняя вышла в 1954 г., когда ученого уже не было в живых,— пример редчайшего научного долголетия. За это время он издал свыше 700 научных работ, многие из которых приобрели репутацию классических и вошли в золотой фонд отечественной и мировой науки. Н. Д. Зелинский был избран членом многих академий и научных обществ мира.

До самого преклонного возраста Николай Дмитриевич сохранял творческую энергию, до последних лет жизни ему не изменяло то острое чувство нового, которое является важнейшим качеством творчески мыслящего человека. И это чувство делает Н. Д. Зелинского нашим современником. Его огромный вклад в отечественную науку и по сей день способствует выполнению стоящих перед ней задач, его научные идеи до сих пор служат «катализатором» для решения многих проблем химии. Проблем, связанных с мировым энергетическим кризисом, поиском новых дешевых топлив и постепенным иссяканием нефти — этой бесценной «крови земли», изучению которой ученый отдал столько лет своей жизни. Если же мы вспомним, что жизнь его протекала на рубеже двух столетий, что он был современником, а во многом и соратником Д. И. Менделеева, а позднее близким другом и единомышленником В. И. Вернадского, то вся деятельность Николая Дмитриевича предстанет перед нами тем связующим звеном между прошлым и будущим, без которого немислима жизненность научной традиции. Сам же он был объединяющим началом, концентрирующим вокруг себя как своих ближайших учеников и единомышленников, так и химиков самых различных направлений. В этой связи нельзя не упомянуть проводимые Николаем Дмитриевичем в Большой химической аудитории МГУ в 20—30-х годах заседания секции органической химии Менделеевского общества. Эти заседания привлекали

крупнейших химиков Москвы и их учеников. Обмен мнениями по животрепещущим проблемам химической науки между представителями разных школ (А. Е. Чичибабина, Н. Я. Демьянова, Н. Д. Прянишникова, П. П. Шорыгина и др.), несомненно, «катализировал» творческую мысль московских химиков.

Когда Н. Д. Зелинский начинал прокладывать свой путь в науке, органическая химия находилась еще в зачаточном состоянии. В 1835 г. Фридрих Веллер, один из основоположников органического синтеза, писал Берцеллиусу: «Органическая химия представляется мне дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть». Николай Дмитриевич был одним из тех, кто проник в этот «заповедный лес», кто способствовал превращению органической химии в самостоятельную научную дисциплину.

Диапазон проблем, которыми занимался ученый, как мы уже видели, был необычайно широк: от синтеза стереоизомерных кислот до синтеза наftenов, от генезиса нефти до строения белковых тел, от пространственной структуры органических молекул до замечательных путей их превращений на катализаторах, от производства авиабензинов и различных синтетических топлив до изобретения противогаса, от создания ранозаживляющих средств до вопросов истории алхимии и хлебопечения [33] — таковы труднообозримые масштабы научной деятельности Н. Д. Зелинского.

Здесь следует еще упомянуть о сверхвысоких давлениях, одним из пионеров внедрения которых в нашей стране (наряду с Н. Н. Бекетовым и В. Н. Ипатьевым) был Николай Дмитриевич. Еще до первой мировой войны он высказал мысль о большой важности этих реакций, часто выполняющих функцию катализа, а также предвидел, что с помощью таких давлений мы сможем превращать обыкновенный графит в синтетический алмаз. В настоящее время промышленный синтез алмазов осуществляется у нас на базе Института высоких давлений АН СССР, выросшего из лаборатории сверхвысоких давлений, основанной Н. Д. Зелинским еще в 1935 г. при Институте органической химии АН СССР. (Для руководства этой лабораторией он пригласил еще до войны из Харькова тогда еще молодого инженера-химика Л. Ф. Верешагина, впоследствии академика и директора Института высоких давлений АН СССР.)

Но наибольшие успехи были достигнуты Николаем Дмитриевичем в области химии углеводов и органического катализа, области, непосредственно связанной с превращением нефтяных углеводов в продукты «высшей химической ценности». И в наши дни, когда химические материалы, обладающие целым комплексом новых ценных свойств, властно внедряются в технику, когда в нашей стране, как и во всем мире, ускоренными темпами развиваются нефтяная, газовая и нефтехимическая промышленность, когда углеводороды, полученные на базе нефти и газа, становятся важнейшим сырьем для тяжелого органического синтеза, основные направления научной деятельности Н. Д. Зелинского стали не только достоянием истории. Напротив, многие из них прошли испытание временем. Особенно это касается многих идей и мыслей ученого, высказанных им по разным поводам во многих его исследованиях как специального, так и более общего характера. Главным в его научном творчестве следует считать создание целой химической школы, а в более широком смысле — целого химического направления, в котором органически сочетались основные черты теории химического строения А. М. Бутлерова со стереохимическими представлениями Пастера и Вант-Гоффа. Однако сплав этих идей был пронизан новым динамическим содержанием, которое, развивая идеи Д. И. Менделеева, внес Н. Д. Зелинский с помощью катализа в органическую химию.

Н. Д. Зелинский не был кабинетным ученым. Обладая творческой силой мысли и будучи патриотом своей Родины, он вошел в ее историю как деятель науки и культуры, который в критические моменты исторических судеб своей страны без колебаний становился на ее защиту. Так было в истории с противогазом в первую мировую войну, с синтетическим бензином в гражданскую и с авиационным топливом — в Великую Отечественную войну. 12 апреля 1961 г. в день исторического полета Юрия Гагарина в открытый космос академик А. Н. Туполев на вечере в Московском государственном университете, посвященном 100-летию Н. Д. Зелинского, сказал: «Если сегодня мы с такой радостью узнали, что советский человек был в космосе и вернулся, то в этом есть и заслуга Николая Дмитриевича» [45].

В тяжелое для Советской России время, весной 1922 г., когда только что закончилась гражданская война и в стране царил голод и разруха, Н. Д. Зелинский был избран

председателем III Менделеевского съезда, проходившего тогда в Петрограде. 1 июня 1922 г., в последний день работы съезда, Николай Дмитриевич выступил с заключительной речью, где звучала его забота о русских ученых и горячая вера в их творческие силы и в будущее русской науки. «Только научная работа и верное служение ей,— сказал он, обращаясь к сильно поредевшей когорте русских химиков,—несмотря на тяжкие условия жизни, подымала в нас замиравшую энергию, препятствовала ее обесцениванию и выравниванию в нас самих... Мы теперь лучше поняли и оценили, как внимательно мы должны относиться друг к другу и как напряженно следует оберегать наши взаимные духовные, нематериальные интересы»¹³ [33].

Однажды один из ближайших учеников и сотрудников Николая Дмитриевича академик С. С. Наметкин сказал о своем учителе, что он являет своей личностью «универсальный катализатор» для всех, кто входит с ним в научное соприкосновение. Продолжая это сравнение, можно сказать, что научное наследие Н. Д. Зелинского еще долго будет служить «катализатором» творческого сознания труженников химической науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б а л а н д и н А. А. Избранные труды. М., 1972.
2. Б а л а н д и н А. А. Современные проблемы катализа и теория мультиплетов. — Успехи химии, т. 4, вып. 7. М., 1935.
3. Б е л ы й А. На рубеже двух столетий. М. — Л., 1931.
4. В е р н а д с к и й В. И. Размышления натуралиста. Пространство и время в неживой и живой природе». М., 1975.
5. В е р н а д с к и й В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружение. М., 1965.
6. Г а в р и л о в Н. И. Белки и естественные органические соединения — объекты исследований Н. Д. Зелинского. — В кн.: Академик Николай Дмитриевич Зелинский. Девяностолетие со дня рождения. М., 1952.
7. Д ж у а М. История химии. М., 1975.
8. Д о л г о в Б. Н. Катализ в органической химии. Л., 1959.
9. З е л и н с к и й Н. Д. Воспоминания. Рукопись (Архив Н. Е. Зелинской).
10. З е л и н с к и й Н. Д. Воспоминания о П. Г. Меликове (Меликишвили). — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. IV, М., 1960.

¹³ Если на I Менделеевском съезде, проходившем в Петербурге в 1907 г., было 1008 делегатов, то на III Менделеевский съезд их собралось всего 406, причем из других городов в Петербург смогли добраться лишь около 70 человек (см.: Химия и жизнь, 1969, № 1, с. 7).

11. Зелинский Н. Д. Естественный и искусственный катализ белковых тел. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. I. М., 1954.

12. Зелинский Н. Д. Из личных воспоминаний о А. П. Карпинском. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. IV. М., 1960.

13. Зелинский Н. Д. Исследования явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений. В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. I. М., 1954.

14. Зелинский Н. Д. К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. I. М., 1954.

15. Зелинский Н. Д. Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. III. М., 1955.

16. Зелинский Н. Д. Контакт и катализ в превращениях углеродистых соединений. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. III. М., 1955.

17. Зелинский Н. Д. Краткая речь в ответ на приветствие 29 марта 1941 года. Рукопись (Архив Н. Е. Зелинской).

18. Зелинский Н. Д. Д. И. Менделеев и контактные явления. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. IV. М., 1960.

19. Зелинский Н. Д. Научное значение химических работ Пастера. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. IV. М., 1960.

20. Зелинский Н. Д. Научный подвиг М. А. Мензбира. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. IV. М., 1960.

21. Зелинский Н. Д. Несколько замечаний о природе органических соединений и асимметрическом углероде. Предисловие к кн.: Безредка Ш. М. Опыт истории развития стереохимических представлений. Одесса, 1892.

22. Зелинский Н. Д. Нефть и ее углеводороды как источник для производства продуктов высшей химической ценности. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. IV. М., 1960.

23. Зелинский Н. Д. О бензинизации нефтяных продуктов. — В кн.: Зелинский Н. Д., Собрание трудов, т. II. М., 1955.

24. Зелинский Н. Д. Доклад о новейших работах по органической химии 7 июня 1934 года. Стенографический отчет (Архив Н. Е. Зелинской).

25. Зелинский Н. Д. О развитии химической науки в СССР. Рукопись. (Архив Н. Е. Зелинский).

26. Зелинский Н. Д. О сероводородном брожении в Черном море и одесских лиманах. — В кн.: Зелинский Н. Д. Собрание трудов, т. IV. М., 1960.

27. Зелинский Н. Д. Письмо к Д. И. Менделееву от 21 ноября 1903 года. Москва. (НАМ ЛГУ, 3 альб., д. 225, л. 127).

28. Зелинский Н. Д. Письмо к Д. И. Менделееву от июля 1893 года. Одесса (НАМ ЛГУ, 3 альб., д. 452, л. 401).

29. Зелинский Н. Д. Прежде и теперь. Рукопись (Архив Н. Е. Зелинской).

30. Зелинский Н. Д. Предисловие к кн.: Функ К. Витамины, М., 1922

31. Зелинский Н. Д. Речь на III Менделеевском съезде в 1922 году. — Труды III Менделеевского съезда, Пг., 1922,

32. Зелинский Н. Д. Синтез хлоропренового каучука из ацетилена. — В кн.: Н. Д. Зелинский. Собрание трудов, т. IV. М., 1960.

33. Зелинский Н. Д. Хлебопечение как государственное предприятие. Рукопись. Москва, 1911. (Архив Н. Е. Зелинской).

34. Кобозев Н. И. П. Д. Зелинский. Рукопись статьи, 1944. (Архив Э. Е. Кобозевой).

35. Кобозев Н. И. Исследования в области термодинамики процессов информации и мышления. М., 1971.

36. Кобозев Н. И. Физические и математические основы теории активных центров. — Успехи химии, т. XXV, вып. 5. М., 1956.

37. Кобозев Н. И. Избранные труды, т. I. М., 1978.

38. Кравец В. П. Жизненный путь академика П. Д. Зелинского. Рукопись, 1961 год (Архив Н. Е. Зелинской).

39. Кюри П. Избранные труды. М. — Л., 1966.

40. Кутолин С. А. К сущности многовременного формализма. Новосибирск, 1967.

41. Менделеев Д. И. Основы химии. Спб., 1906.

42. Наметкин С. С. Исследования П. Д. Зелинского в области органического синтеза и химии нефти. 1884—1934 гг. — В кн.: Ученые записки МГУ, вып. III. М. — Л., 1934.

43. Наметкин С. С. Николай Дмитриевич Зелинский, М. — Л., 1946.

44. Некрасов А. С. Работа академика Н. Д. Зелинского над созданием универсального фильтрующего противогаса. — В кн.: Академик Николай Дмитриевич Зелинский. Десяностолетие со дня рождения. М., 1952.

45. Туполев А. Н. Стенограмма выступления на вечере в Московском государственном университете 12 апреля 1961 года, посвященном 100-летию со дня рождения Н. Д. Зелинского.

46. Фигуровский Н. А. Очерк возникновения и развития угольного противогаса Н. Д. Зелинского. М., 1952.

47. Эйбус Я. Т. Жидкое топливо и война. М. — Л., 1943.

48. Яковлев. 1 августа 1914. М., 1974.

Андрей Николаевич ЗЕЛИНСКИЙ

АКАДЕМИК Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

Гл. отраслевой редактор Л. А. Ерлыкин. Редактор В. А. Поздышев. Мл. редактор Т. И. Елова. Обложка художника А. А. Смирнова. Худож. редактор М. А. Бабичева. Техн. редактор А. М. Красавина. Корректор С. П. Ткаченко
ИБ № 4254

Сдано в набор 16.09.81. Подписано к печати 3.11.81. Т-28740.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага № 3. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 3,36. Усл. кр.-отт. 3,57. Уч.-изд. л. 3,66.
Тираж 35 580. Заказ 2050. Цена 11 коп.
Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4.
Индекс заказа 814111.

Ордена Трудового Красного Знамени
Чеховский полиграфический комбинат Союзполиграфпрома
Государственного комитета СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Чехов, Московской области

Советуем прочесть:

Николай Дмитриевич Зелинский. Вступительная статья академика С. С. Наметкина. Библиографию составила О. В. Исакова. М.—Л., 1946, 84 с. (АН СССР. Материалы к библиографии ученых СССР, серия химические науки, вып. 1).

Ма медал не в Ю. Г. Академик Николай Дмитриевич Зелинский. Баку, 1951, 85 с. (АН Азербайджанской ССР).

Фигуровский Н. А. Очерк возникновения и развития угольного противогаса Н. Д. Зелинского. Под редакцией и с предисловием академика М. М. Дубинина. М., 1952, 203 с. (Институт истории естествознания и техники АН СССР).

Юрьев Ю. К., Левина Р. Я., Жизнь и деятельность академика Н. Д. Зелинского. М., 1953, 117 с. (Московское общество испытателей природы).

Yuriev Y., Levina R. Life and work of academician Nikolai Zelinsky. Moscow, 1958, 128 p. (Foreign Languages Publishing House).

Нилов Евгений. Зелинский. Под редакцией О. Писаржевского. М., 1964, 256 с. (Издательство «Молодая гвардия», серия «Жизнь замечательных людей»).

Баландин А. А., Зелинская Н. Е., Зелинский А. Н. Жизнь и научная деятельность Н. Д. Зелинского. — В кн.: Н. Д. Зелинский. Избранные труды. Под редакцией академика А. А. Баландина. М., 1968, 64 с. (АН СССР — «Классики науки»).

Богатский А. В., Лазурьевский Г. В., Нирка Е. А., Н. Д. Зелинский (1861—1953). Страницы жизни и творчества. Кишинев, 1976, 86 с. (АН Молдавской ССР). (В книге приведена литература о жизни и деятельности Н. Д. Зелинского).

Арешидзе Х. И. Творческий путь Н. Д. Зелинского. Тбилиси, 1979, 266 с. (На грузинском языке). (Издательство «Наука» АН Грузинской ССР).

УВАЖАЕМЫЕ ТОВАРИЩИ!

В 1982 году подписчики серии „Химия“ получают 12 брошюр, среди них:

Химическая частица – молекула

Химики – лауреаты Нобелевской премии

Регуляторы роста растений

Симметрия и асимметрия в химии

Тепловые эффекты химических процессов

Планирование химического эксперимента

Применение современной математики в химии

Серия „Химия“ в каталоге „Союзпечати“ расположена в разделе „Научно-популярные журналы“ под рубрикой „Брошюры издательства „Знание“.

Индекс серии 70074.

Подписная цена на год 1 руб. 32 коп.

