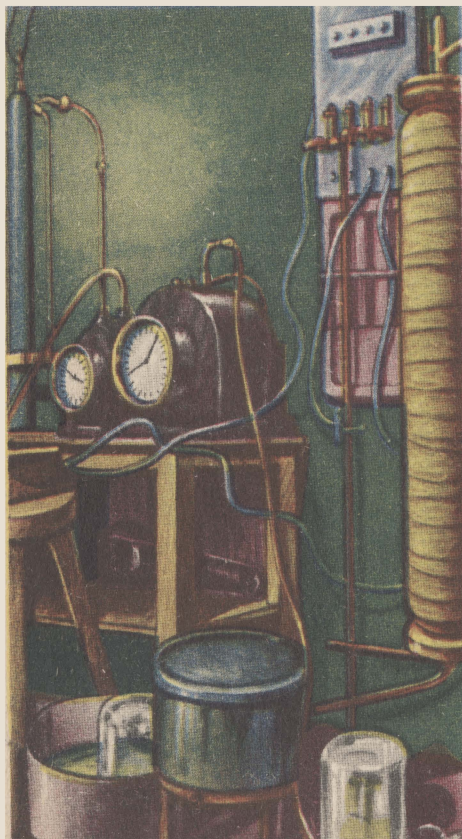


М.М. АНДРУСЕВ
Е.М. АНДРУСЕВА

С. В. ЛЕБЕДЕВ



М.М. АНДРУСЕВ
Е.М. АНДРУСЕВА

С. В. ЛЕБЕДЕВ

Пособие для учащихся

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1981

ББК24г
А66

Рецензенты: Чертков И. Н. — канд. пед. наук, старший научный сотрудник лаборатории химии НИИ содержания и методов обучения АПН СССР.

Кожевникова З. Н. — научный сотрудник института естествознания и техники АН СССР

Андрусев М. М., Андрусева Е. М.

А66 С. В. Лебедев: Пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1981. — 95 с., ил. — (Люди науки).

Книга посвящена выдающемуся ученому-химику и крупному организатору советской науки С. В. Лебедеву. В ней освещены работы, которые привели к важнейшему научно-техническому результату — получению в промышленных масштабах синтетического каучука, способного заменить природный продукт. Пособие поможет углубить и расширить знания, полученные учащимися при изучении школьного курса химии.

А $\frac{60601-95}{103(03)-81}$ 246—81 4306021400

ББК24г
54(09)

© Издательство «Просвещение», 1981 г.

ОТ АВТОРА

Эта книга посвящена выдающемуся химику-органику Сергею Васильевичу Лебедеву, который занял достойное место в плеяде знаменитых русских ученых: Н. Н. Зинина, А. М. Бутлерова, В. В. Марковникова, А. Е. Фаворского, Н. Д. Зелинского, А. Е. Арбузова и других. Именем С. В. Лебедева названы институты, лаборатории, улицы. В Академии наук СССР за выдающиеся работы по неопределенным соединениям установлены премии его имени. Лучшие студенты получают стипендии имени С. В. Лебедева. Чем же так прославился этот ученый?

Биография С. В. Лебедева — это типичная биография ученого, начавшего свою деятельность в царское время. Случайные заработки, поиски места для научной работы, невозможность практической реализации научных идей — все это неотступно преследовало С. В. Лебедева до Великой Октябрьской социалистической революции. Но даже в это трудное для него время ученый сумел выполнить сложнейшие исследования по полимеризации неопределенных соединений.

Однако по-настоящему развернуть научную работу С. В. Лебедеву удалось только в советское время. За небольшой отрезок времени — каких-то 10—15 лет — он с помощью сотрудников проделал гигантскую работу. С. В. Лебедев глубоко изучает процессы катали-

тической гидрогенизации и полимеризации непредельных соединений. Главным итогом всей его многообразной деятельности стала разработка синтеза каучука из спирта.

При активном участии С. В. Лебедева проходили строительство и пуск первых заводов искусственного каучука, что позволило избавить нашу страну от иностранной зависимости и обеспечить народное хозяйство высококачественной резиной.

С. В. Лебедев воспитал квалифицированных химиков-органиков. В настоящее время в лабораториях и промышленности работают сотни и тысячи специалистов, которые с гордостью называют себя учениками С. В. Лебедева. Они продолжают дело, начатое их учителем.

ДЕТСКИЕ ГОДЫ

Сергей Васильевич Лебедев родился 25 июля 1874 г. До сих пор на Зеленой улице в городе Люблине стоит невзрачный дом, где прошли детские годы ученого.

У Сергея сохранились яркие воспоминания детства. Вначале его мир ограничивался домом и большим фруктовым садом, который летом превращался в арену детских игр и забав. Когда мальчику исполнилось пять лет, его увезли в деревню. Сергей мог целыми днями пропадать в поле, помогать пастухам, возиться с собакой и даже гарцевать на лошади. Мальчик любил эту простую жизнь на природе, и ему так не хотелось возвращаться в город.

Сереже не было еще и семи лет, когда он лишился отца. Мать вместе с детьми переезжает к родителям в Варшаву. Средств к существованию практически не было, да и дедушка с бабушкой без особой радости встретили внучат. И Сережа затосковал по родному городу, где у него была привольная и беззаботная жизнь.

Первые два года жизни в Варшаве Сережа был предоставлен самому себе. Он пользовался полной свободой. Его врожденной любознательности открылся безграничный мир, в котором мальчика все интересовало. Вокруг были мастерские, где ремонтировали обувь, одежду, часы, выполняли слесарные работы. Поначалу ремесленники косились на не в меру любопытного

мальчика, а когда поняли, что это не праздное любопытство, а желание научиться самому так же все делать, стали разрешать ему выполнять мелкие операции. Приобретенные в детстве навыки оченьгодились ему в дальнейшем при постановке самых сложных опытов.

В гимназию Сережа поступил одиннадцати лет. Из всех преподавателей он сразу же выделил учителя русского языка и словесности К. У. Заустинского, который проводил занятия очень интересно и содержательно. Естественные науки в гимназии изучались в небольшом объеме, а химия рассматривалась как небольшой раздел физики. Не удивительно, что Сергей все больше и больше уделяет внимания самообразованию. Он читает произведения Д. В. Григоровича, Ф. М. Достоевского, Л. Н. Толстого, знакомится с учением Дарвина, изучает социологию и философию. В старших классах он уже выделялся среди своих товарищей широтой интересов и глубиной знания многих предметов.

В седьмом классе Сергей был оставлен на второй год. С ним случилась неприятная история. В конце учебного года, перед самыми экзаменами Сергей, дежуривший по классу, читал после уроков дневную молитву. В одном месте он вставил слово «не», которое исказило весь смысл фразы. Из-за этого маленького проступка учитель латинского языка устроил скандал, и педагогический совет решил было исключить Сергея из гимназии, но потом, смягчив наказание, оставил его на второй год.

Сергей очень рано выбрал профессию. Еще когда в пятом классе гимназии при чтении учебника он познакомился с небольшим разделом химии, то убежденно заявил товарищам, что станет химиком. Это желание у молодого человека постепенно укреплялось, и на это были определенные причины. Сергей близко подружился с Егором Вагнером — сыном известного химика. Он стал часто бывать в их гостеприимном доме. Профессор Е. Е. Вагнер всегда интересовался успехами сына и его друга и в своих беседах увлекательно объяснял вопросы, изложенные в учебнике. Обаяние его личности еще более усиливалось остроумием и содержательностью беседы. В эти годы Е. Е. Вагнер побывал в командировке в Германии и Швейцарии, где он посе-

тил наиболее знаменитые университеты. В 1890 г. его выбирают делегатом VIII съезда русских естествоиспытателей и врачей, в работе которого приняли участие наиболее известные и авторитетные ученые. Впечатлениями об этих поездках Е. Е. Вагнер делился с мальчиками. В доступной форме он объяснял проблемы, обсуждаемые на съезде, говорил о задачах научных исследований.

Рассказы профессора о знаменитых русских химиках Н. Н. Зинине, А. М. Бутлерове, Д. И. Менделееве, Н. А. Меншуткине и других волновали воображение гимназистов и пробуждали в них желание быть похожими на корифеев науки. И когда аттестат об окончании гимназии был получен, С. В. Лебедев вместе с четырьмя другими выпускниками поехал в Петербург, чтобы поступить в университет на естественное отделение физико-математического факультета. Осенью 1895 г. Петербургский университет пополнился еще одним студентом, который приумножил его славу.

СЧАСТЛИВЫЙ БАГАЖ ЮНОСТИ

После Варшавы Петербург показался будущим студентам слишком суровым и официальным, но постепенно покори́л их величием зданий и мостов, шириной и мощью реки, великолепием парков и скверов. С. В. Лебедев полюбил этот город, где ему суждено было прожить всю дальнейшую жизнь.

Вместе со своим другом по гимназии, будущим прогрессивным журналистом Н. Н. Тычино С. В. Лебедев поселился на одной из улиц Васильевского острова, недалеко от университета. Сергей первые годы учебы стипендии не получал и очень скромно жил на те небольшие деньги, которые ему присылала его сестра Надежда Васильевна. В Петербурге жили дальние родственники С. В. Лебедева — Остроумовы. Они очень тепло приняли студента-химика. Он стал часто бывать у них.

По описаниям его друзей, С. В. Лебедев был стройным и ловким, любил спорт и хорошо танцевал. Его бледное лицо обрамляла шапка выстриженных светлых волос. Был он молчалив и серьезен, с примесью легкого сарказма и молодого скептицизма. В нем ярко прояв-

лялась большая одаренность, нравственная чистота и благородство души. Не удивительно, что С. В. Лебедев стал желанным гостем в семье Остроумовых.

Особенно близко подружился С. В. Лебедев с молодой художницей Анной Петровной Остроумовой, ставшей впоследствии женой ученого. Эта была удивительная, прекрасная пара. Такие, казалось бы, разные увлечения, как химия и художественное творчество, не разъединяли, а сближали этих людей. Они оказывали друг на друга благотворное влияние. А. П. Остроумова позже писала, что С. В. Лебедев, обладая огромным творческим даром в области химии, будучи знаком с внутренним волнением, которое сопровождает творческую работу и приносит столько мучительных, но прекрасных переживаний, лучше многих других мог понять и ее творческие муки. Имея врожденное художественное чутье, он стал ее самым строгим, внимательным, а иногда и беспощадным судьей.

Дружба с А. П. Остроумовой оказала глубокое влияние и на С. В. Лебедева. Она помогла развитию и формированию его эстетических взглядов. Молодых людей часто можно было видеть на выставках картин, в Эрмитаже, в Русском музее. Перед студентом раскрывается богатый внутренний мир выдающихся произведений мастеров прошлого и современных художников. С. В. Лебедев знакомится с петербургскими художниками того времени, многие из которых стали потом знаменитыми. Уже через много лет участники торжества по случаю двадцатипятилетия научной деятельности С. В. Лебедева отмечали, что в его научных работах, кроме выдающегося научного содержания, есть большая красота, удивительное равновесие, краткость и точность формы. В ответ ученый сказал: «Если вы находите эти качества в моей работе, то благодарите Анну Петровну, в ее искусстве я этому всему научился».

Но не только на выставках и в музеях проводил время будущий ученый. Самым главным для него в то время была учеба. Ведь именно ради получения глубоких знаний он и приехал в Петербург. И надо сказать, что для успешного занятия химией и другими предметами в университете были созданы все условия. Во второй половине XIX в. постановка преподавания химии в Петербургском университете достигла расце-

та: кафедру общей химии долгое время возглавлял Д. И. Менделеев, а кафедру органической химии — А. М. Бутлеров. Благодаря усилиям этих ученых и их последователей изучение химии было поднято на очень высокий уровень.

Основные дисциплины на естественном отделении физико-математического факультета преподавали тогда лучшие представители русской науки. Курс общей химии читал профессор Д. П. Коновалов, известный своими работами по нитрованию углеводов и заложивший теоретические основы разделения жидких смесей. Это был крупный ученый с широким образованием и кругозором, обладавший даром красноречия. С. В. Лебедев слушал лекции физиолога П. Ф. Лесгафта, естествоиспытателя В. М. Шимкевича и других известных ученых.

На кафедре органической химии лекции читал Н. А. Меншуткин. Это был педагог, воспитавший не одно поколение русских ученых. Его учебник «Аналитическая химия» выдержал шестнадцать изданий. По конспектам лекций, которые он читал студентам, Н. А. Меншуткин опубликовал книгу «Лекции органической химии». Благодаря его огромным усилиям, была спроектирована и построена новая химическая лаборатория, не уступавшая лучшим западноевропейским лабораториям.

Изучение курса органической химии пробудило у С. В. Лебедева страстное желание самому, своими руками получать органические вещества, изучать и описывать их свойства. К тому времени в университете большую известность получила кафедра технической химии, которую возглавлял молодой профессор, ученик А. М. Бутлерова, А. Е. Фаворский. На этой кафедре было достаточно много лабораторных мест, да и коллектив кафедры подобрался на редкость талантливый и дружный. На эту кафедру и направили С. В. Лебедева для выполнения экспериментальных работ.

А. Е. Фаворский все эти годы был занят изучением процессов изомеризации в рядах карбонильных соединений. В плане этих работ и С. В. Лебедев получил научную тему. Теперь все чаще и чаще студент С. В. Лебедев работает в лаборатории, иногда засиживаясь там допоздна. Он собирает прибор для синтеза хлорирован-

ных вторичных спиртов, и начинаются многочисленные опыты.

В годы учебы С. В. Лебедева в России наблюдался подъем рабочего и студенческого движения. В Петербурге крупные студенческие волнения начались и в университете.

8 февраля 1899 г. исполнялось 80 лет со дня основания Петербургского университета. Опасаясь беспорядков, ректор накануне распорядился вывесить приказ с угрозами в адрес студентов, если те будут «нарушать порядок» во время торжественного акта. На сходке студенты решили не подчиняться этому унижительному приказу. Во время юбилейных церемоний ректор был освистан, и студенты в знак протеста покинули актовый зал. Однако, когда они выходили из университета, путь им преградила полиция. Полицейские стали избивать студентов.

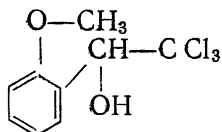
Действия властей вызвали гнев и возмущение всего студенчества. В университете началась забастовка, которая перекинулась затем на другие учебные заведения Петербурга и других городов. На первых порах студенты требовали от властей только больших демократических свобод. Однако в ходе волнений, продолжавшихся несколько месяцев, требования студенчества становились все более боевыми и революционными. С. В. Лебедев тоже принимал участие в студенческих демонстрациях. За участие в демонстрациях перед зданием университета и на площади у Казанского собора С. В. Лебедев, вместе с большой группой других студентов был арестован, исключен из университета и выслан из Петербурга.

Почти год С. В. Лебедев провел в семье своего дяди В. К. Чеховича, инженера-водника, в селе Сяськие Рядки, расположенном неподалеку от Ладожского озера. Вынужденный перерыв в университетских занятиях ученый компенсирует усиленным самообразованием. Он много читает, занимается спортом. Верховая езда, гребля, хождение на лодке под парусом — все это развивает в нем смелость, настойчивость, делает его физически выносливым.

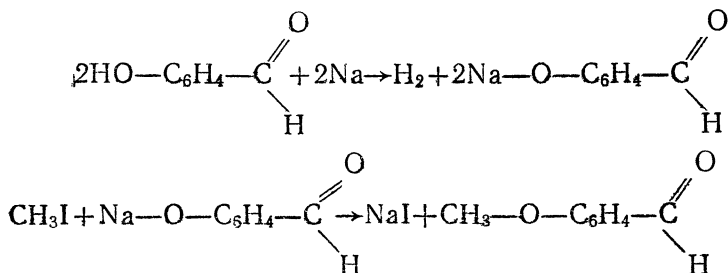
Наконец ссылка кончилась, и С. В. Лебедев возвращается в Петербург. Но не успел он приступить к занятиям, как его призывают в армию. Почти год про-

служил С. В. Лебедев в Финляндском полку. Вначале командир роты с недоверием относился к опальному студенту, но С. В. Лебедев безукоризненно выполнял все требования устава, и постепенно отношение к нему изменилось. Теперь С. В. Лебедеву разрешали в свободное время отлучаться из полка для подготовки и сдачи государственных экзаменов и окончания дипломной работы. Нелегко ему приходилось в это время. После дневных занятий военной подготовкой он по ночам учился. Только исключительная работоспособность, целеустремленность и сила воли помогли ему успешно закончить университет.

И вот подошла пора защищать дипломную работу, которая называлась «Исследование трихлорметилортометоксифенилкарбинола». Вначале необходимо было синтезировать это вещество, имеющее следующую структуру:



Еще до работы С. В. Лебедева в лаборатории А. Е. Фаворского была сделана попытка получить этот спирт действием хлороформа и гидроксида калия на салициловый альдегид $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$. Однако присутствие группы OH в салициловом альдегиде приводило к образованию фенолята калия, который далее легко осмолялся. Ввиду этого С. В. Лебедев вначале салициловый альдегид превратил в ортометоксибензойный альдегид. Процесс идет в две стадии:

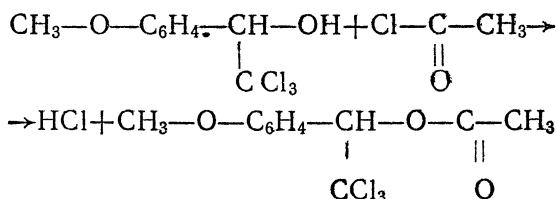


Теперь можно было приступать к получению целевого продукта — хлорированного спирта. С этой целью

С. В. Лебедев к полученному ортометоксифензоиному альдегиду добавил гидроксид калия и хлорформ.

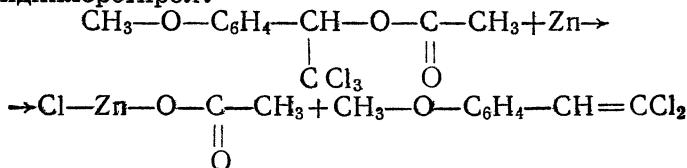
Что же из себя представлял полученный спирт? В колбе находилась очень густая жидкость красивого золотистого цвета, легко растворимая в эфире и трудно — в лигроине. Приятно было С. В. Лебедеву показать профессору А. Е. Фаворскому впервые полученное им соединение.

Однако работа на этом не закончилась. Теперь необходимо было тщательно изучить его химические свойства. Прежде всего необходимо было доказать, что полученное вещество — спирт. Характернейшим свойством спиртов является их способность образовывать сложные эфиры. Это свойство и использовал С. В. Лебедев. Он в течение шести часов нагревал полученный продукт с хлористым ацетилом. В результате получились бесцветные прозрачные кристаллы уксусного эфира:



Синтезированный сложный эфир мог послужить исходным веществом для получения новых, неизвестных ранее соединений.

Следуя методике, разработанной в лаборатории А. Е. Фаворского, С. В. Лебедев обработал уксусный эфир цинковыми стружками. В результате реакции получилось неопределенное соединение в виде бесцветной жидкости со слабым приятным запахом — ортометоксидихлорстирол:



Полученное соединение С. В. Лебедевым было использовано для получения ортометоксифенилуксусной кислоты. С этой целью ортометоксидихлорстирол был об-

работан спиртовым раствором щелочи при нагревании, а затем к полученному продукту добавлена разбавленная серная кислота. Экспериментально было доказано, что полученное вещество — карбоновая кислота.

Дипломная работа завершена. Каковы же ее основные итоги? Во-первых, она явилась важным этапом выполнения исследований вторичных хлорированных спиртов, предпринятых в лаборатории А. Е. Фаворского. А во-вторых, в ходе ее выполнения студент превратился в исследователя, умеющего правильно формулировать и успешно решать поставленные задачи.

Защита работы прошла с большим успехом. С. В. Лебедев получил диплом с отличием. В его жизни наступил новый этап.

ПУТЬ К ПРИЗВАНИЮ

Вскоре после окончания университета С. В. Лебедев в чине прапорщика был уволен в запас. Теперь, казалось бы, ничто не могло помешать исследовательской работе, к которой так стремился выпускник университета. Да и его учителю А. Е. Фаворскому не хотелось расставаться с талантливым юношей. Однако по существовавшим тогда порядкам участие С. В. Лебедева в демонстрациях и его временное исключение из университета лишали его возможности остаться на кафедре.

В то время устроиться химику по специальности было чрезвычайно сложно. Двери в учебные заведения для С. В. Лебедева были закрыты, и оставались только небольшие аналитические лаборатории, работавшие при химических заводах. В одну из таких лабораторий при мыловаренном заводе и поступил С. В. Лебедев. Однако проработал он здесь недолго. Уж очень большая была разница между творческими исследованиями на университетских кафедрах и бесконечными однообразными анализами и измерениями концентраций в пробах в заводской лаборатории. И когда С. В. Лебедеву представилась возможность устроиться на работу в комиссию по исследованию рельсовой стали при Институте путей сообщения, то он, не раздумывая, согласился.

Эта комиссия была фактически постоянно действующей химической лабораторией, возглавлял которую

молодой ученый А. А. Байков, ставший впоследствии крупным металловедом и металлургом. Смысл предложенной работы заключался в изучении природы соединений, входящих в состав рельсовой стали, их количественных соотношений и влияния на прочность. Выполняемый эксперимент делился на две части. Вначале поступающие образцы стали подвергались тщательному химическому анализу, а затем на агатовых кругах испытывалась их механическая прочность. Опыты следуют один за другим, анализы становятся все многообразнее и качественнее. Постепенно становится понятным, почему такие по внешнему виду одинаковые обрезки рельсов имеют разные механические характеристики. Еще раньше было известно, что присутствие в стали серы снижает качество металлического изделия. С. В. Лебедев показал, что важно знать не просто молярную долю серы в стали. Оказывается, механические свойства стали зависят от того, какая массовая доля серы связана с железом, а какая — с марганцем, и, меняя эти соотношения, можно варьировать и свойства стали. Примеси фосфора и кремния тоже оказывают различное влияние на прочность стали в зависимости от ее состава и способа получения.

Работа по изучению рельсовой стали была настолько тщательно выполнена, что носила характер законченного научного исследования. В 1905 г. она была опубликована отдельным изданием и получила восторженные отзывы специалистов. В 1906 г. этот труд был послан в Милан на международную выставку по железнодорожному делу, где его отметили золотой медалью.

Так успешно начавшейся работе химика-аналитика не суждено было продолжаться. С. В. Лебедев все это время не терял интереса к работам по превращению органических веществ. В сентябре 1902 г. по просьбе молодого ученого А. Е. Фаворский обратился в деканат физико-математического факультета университета с ходатайством о принятии С. В. Лебедева на должность лаборанта технической лаборатории с жалованьем 800 рублей в год. Просьба эта была удовлетворена, и С. В. Лебедев вернулся в университет. Здесь его сразу привлекли к руководству студенческим практикумом по качественному и количественному анализу. При вы*

полнении практических работ ему оченьгодились навыки, приобретенные в Институте путей сообщения, и С. В. Лебедев вскоре становится одним из лучших аналитиков лаборатории. Систематическое выполнение различных анализов развивает у него усидчивость в работе, точность в операциях взвешивания и измерения объемов. Это позволило ему в дальнейшем работать с очень маленькими количествами веществ. В это же время С. В. Лебедев совершенствует навыки в стекловом деле, он самостоятельно изготавливал самые сложные приборы. Наблюдать за ним в эти минуты было одно удовольствие. С разгоряченным лицом и горящими от возбуждения глазами С. В. Лебедев брал обыкновенную стеклянную трубку и нагревал ее в одном месте, постоянно вдвывая в нее воздух, чтобы стекло не спаялось. Постепенно трубка превращалась в шар. Операции следовали одна за другой, и вот в шарике появляются отверстия, затем к ним припаиваются отростки. Еще несколько движений — и перед восхищенными студентами предстал готовый химический прибор.

В химической практике неизбежно бывают вспышки, взрывы и другие непредвиденные происшествия. Один из таких взрывов произошел и при работе С. В. Лебедева. У него в руках разорвался сосуд с бромом. Осколки стекла и брызги брома полетели ему в лицо. Его отвезли в больницу. Лицо и руки оказались сильно обожженными и изрезанными стеклом. К счастью, глаза не пострадали. Некоторые осколки стекла в руках оставались еще в течение трех лет, после чего были извлечены хирургическим путем. Этот печальный случай не напугал С. В. Лебедева, но заставил его с еще большей тщательностью готовиться к экспериментам.

В 1904 г. С. В. Лебедев вынужден был на время прервать свою работу в университете. Началась русско-японская война, и его призвали в действующую армию.

Полковое начальство без энтузиазма встретило ученого из Петербурга, и, зная антимонархические настроения солдат, командир полка решил изолировать прапорщика от основной солдатской массы. В это время среди солдат из-за недостатка медицинской помощи

широкое распространение получило тяжелое хроническое заболевание слизистых оболочек глаз — трахома. Командир полка решил всех больных трахомой поместить за пределами казарм, а командовать этой «трахомной командой» поручил С. В. Лебедеву.

Целые дни проводил С. В. Лебедев с солдатами на плацу и в тире. Он упорно тренировался и вскоре стал лучшим стрелком в полку. В редкие свободные дни он заходил в Институт сельского хозяйства и лесоводства, где тогда работал ассистентом будущий знаменитый химик А. Е. Арбузов. С. В. Лебедев и А. Е. Арбузов были почти ровесниками, одинаково влюбленными в органическую химию, поэтому они часами могли обсуждать научные новости и делиться своими планами. Зародившаяся между учеными в те годы дружба продолжалась еще долгое время.

Встречи с ученым, который занимался интересным делом, усилили у С. В. Лебедева желание вырваться из круга бессмысленной казарменной муштры. Он обращается к командованию с просьбой перевести его на Охтинский пороховой завод в Петербурге, где он мог бы приносить пользу как химик.

Чтобы ускорить прохождение необходимых бумаг, С. В. Лебедев взял отпуск и уехал в Петербург. В это время в его личной жизни происходит важное событие: он женится на художнице А. П. Остроумовой. Еще месяц продолжалась служба С. В. Лебедева в полку, после чего пришел приказ о его переводе на пороховой завод в Петербург.

Охтинский пороховой завод, основанный в 1715 г. по указу Петра I, всегда был самым передовым пороховым предприятием, на котором проводились опыты, испытывались новые виды взрывчатых веществ. Не существовало такого сорта пороха, который не был бы освоен заводом. Поскольку с каждым годом требовалось все больше взрывчатых веществ, то Охтинский завод непрерывно укрупнялся. В его цехах и отделениях работало свыше двух тысяч человек. Накануне и во время русско-японской войны таких крупных предприятий в России было немного, всего около двадцати.

Основной продукцией завода был черный порох. Это было первое производство, с которым познакомился С. В. Лебедев. Техника изготовления черного поро-

ха оказалась довольно сложной. Вначале отдельно измельчаются селитра, уголь и сера — составные части пороха. Затем эти компоненты во влажном виде смешиваются и снова перетираются. Конечная продукция получается в виде твердых прочных зерен. Эта была технология, отработанная многими десятилетиями.

Гораздо интереснее оказалось испытание и производство новых видов пороха и взрывчатых веществ. В последней четверти XIX в. в усовершенствовании завода принимали участие русские ученые и инженеры: Д. И. Менделеев, П. Н. Яблочков, С. П. Вуколов и другие. На заводе быстро вводились такие новшества, которые, казалось бы, и не имели прямого отношения к производству пороха. Так, не успели закончиться первые испытания электрических лампочек П. Н. Яблочкова, как они тут же были установлены на Охтинском заводе. Эти лампочки давали яркий свет и были гораздо безопаснее прежних жировых ламп.

Во второй половине XIX и начале XX в. на Охтинском пороховом заводе шло освоение новых сортов пороха и новых типов взрывчатки. Важнейшим из этих веществ был бездымный порох — пироксилин. Пироксилин получали, пропитав азотной кислотой хлопок.

Понадобилось еще почти сорок лет упорного труда исследователей разных стран, и в том числе России, чтобы приготовить из пироксилина достаточно безопасный порох. Для работы над новым порохом был привлечен великий русский химик Д. И. Менделеев. Технологией изготовления пироксилина занялся военный инженер З. В. Калачев. Совместная работа ученого и инженера позволила в кратчайший срок решить проблему производства в России бездымного пороха. Постепенно завод освоил производство пороха не только для винтовок, но и для артиллерийских снарядов.

Пироксилиновый порох был главным, но не единственным пиротехническим средством, производимым Охтинским заводом на рубеже XIX—XX вв. Испытывались на заводе и такие взрывчатые вещества, как нитроглицерин, пикриновая кислота и тринитротолуол.

Одним из важнейших заданий, полученных С. В. Лебедевым на Охтинском пороховом заводе, как раз и были — разработка безопасных способов производства тринитротолуола или тротила и его испыта-

ние. Опыты показали, что для уменьшения чувствительности тротила к детонации его необходимо переплавлять и использовать в виде литых шашек.

Когда война закончилась, С. В. Лебедев смог уйти с завода и вернуться к работе в университете. По договоренности с деканом физико-математического факультета он на короткое время вместе с женой уезжает в Париж, чтобы попрактиковаться во французских лабораториях. Сначала С. В. Лебедев работает в Пастеровском институте, но вскоре переходит в Сорбоннский университет к профессору химии В. Анри. Здесь он проходит физико-химический практикум, чтобы закрепить полученные навыки, и изучает полиморфные превращения серы. Все дни проводит С. В. Лебедев в лаборатории, чтобы побольше успеть сделать до летних каникул. В короткие часы отдыха ученый вместе с женой посещает Лувр, Версаль, любителю необычайной архитектурой города. Лебедевы навещают знакомых русских художников, живших в то время в Париже, и часто проводят у них вечера.

Наступило лето 1906 г. До начала занятий в Петербургском университете еще оставалось немного времени, и супруги Лебедевы уезжают отдыхать в Альпы. Их часто можно было видеть у озера или красивого водопада. А. П. Остроумова рисовала, а С. В. Лебедев в это время совершал длительные прогулки, забираясь на вершины соседних холмов. Иногда он подолгу лежал в траве, разбирая строение какого-нибудь цветка или наблюдая за насекомыми. Казалось, он увлечен только этим и забыл обо всем на свете. Но вдруг он вынимал записную книжку и быстро записывал в нее химические формулы. Ученого и здесь не оставляли мысли о своей работе. Лебедевы возвращались в гостиницу уже под вечер, когда садилось солнце и появлялись первые звезды. С. В. Лебедев не раз говорил, что после химии любимой его наукой является небесная механика. Он часами мог рассказывать о планетах, о звездах, о строении Вселенной.

Лето пролетело очень быстро, и настала пора возвращаться в Петербург. Впереди С. В. Лебедева ждала огромная работа, выполнение которой потребовало от ученого необычайной настойчивости, трудолюбия и упорства.

ВЫБОР ЦЕЛИ

С. В. Лебедев не мыслил научного исследования без перспектив практического применения его результатов. Именно поэтому он решил остановиться на такой теме, разработка которой способствовала бы развитию химической промышленности.

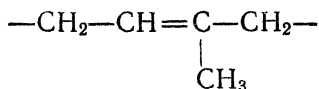
На рубеже XIX и XX вв. перед химиками стояли две большие и в какой-то мере взаимосвязанные задачи. Во-первых, надо было научиться наиболее полно использовать как продукты перегонки нефти, так и продукты ее термической и каталитической переработки. Во-вторых, в связи с возрастающей потребностью в резиновых изделиях возникла необходимость в отыскании синтетического заменителя природному каучуку. Обе эти задачи были трудноразрешимой проблемой, над которой трудились химики разных стран. С 1906 г. решением этих задач занялся и С. В. Лебедев. По предложению А. Е. Фаворского он начинает изучать процессы полимеризации бромистого винила и эфиров акриловой кислоты. По материалам этой работы на заседании Русского физико-химического общества С. В. Лебедев делает свое первое сообщение о скоростях полимеризации пяти эфиров акриловой кислоты. Определение констант скорости этих процессов позволило сделать правильный вывод о молекулярности исследованных реакций.

Эта работа была первым шагом в изучении процессов полимеризации. С 1908 г. С. В. Лебедев приступает к работе над магистерской диссертацией под названием: «Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов». Работа над этой диссертацией продолжалась несколько лет и завершилась успешной защитой в 1913 г. Эта диссертация заложила научные основы промышленного получения искусственного каучука. В диссертации после общей характеристики процессов полимеризации С. В. Лебедев дает исторический обзор работ, связанных с каучуком.

Подытоживая все сделанное в этой области до него, С. В. Лебедев писал: «Итак, установлено: 1) многие представители ряда дивинила* способны полимеризоваться; 2) изопрен и диизопропенил полимеризуются

* Дивинил — рациональное название бутадиена-1,3.

с образованием димерных и полимерных форм; 3) природный каучук имеет в своем составе группу



Ввиду того значения, какое приобрели явления полимеризации в деле получения искусственных каучуков, за последние 2—3 года интерес к этой области вырос с необыкновенной быстротой» *.

В чем же причина столь бурного роста интереса к проблеме синтетического каучука?

На рубеже XIX и XX вв. постепенно набирало темпы производство велосипедов, автомобилей и самолетов, ставшее вскоре одним из главных потребителей каучука. Цены на каучук стали быстро расти, так как единственной страной-экспортером этого продукта была Бразилия.

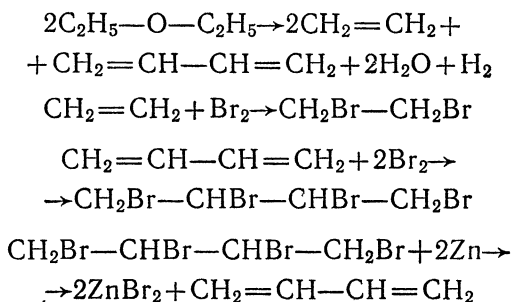
Чтобы ликвидировать монополию Бразилии на производство и продажу каучука, англичане вывезли и zaloжили огромные плантации гевеи в своих колониях. Уже к 1915 г. Малайя, Сингапур, Ява и другие тропические колонии давали каучука в два раза больше, чем Бразилия. Цены на каучук стали снижаться, и проблема каучука для западноевропейских стран была решена. Однако такие крупные державы, как Россия и Германия, не имели возможности выращивать гевею и поэтому полностью зависели от конъюнктуры на мировом рынке. Это обстоятельство и обусловило тот неослабевающий интерес, который проявляли исследователи не только к теоретическим работам по синтезу каучука, но и к практическим шагам в этой области. Проблема синтетического каучука стояла на повестке дня, но для ее успешного решения было сделано еще очень мало, и основные вопросы полимеризации диеновых углеводородов еще не были затронуты.

ПРОДУКТ РЕАКЦИИ — КАУЧУК

Для исследований реакций полимеризации С. В. Лебедев выбрал бутадиен-1,3 — первый член гомологиче-

* Лебедев С. В. Избранные работы по органической химии. Изд-во АН СССР, 1958, с. 21.

ского ряда диенов с сопряженными связями. Можно было ожидать, что он будет давать наиболее простые и доступные исследованию продукты. Однако в то время бутадиен-1,3 был веществом труднодоступным, и С. В. Лебедеву пришлось приложить немало усилий для получения необходимых количеств чистого препарата. Ученый получал бутадиен по способу О. Г. Филипова, который познакомил С. В. Лебедева с тонкостями синтеза этого углеводорода. По этому способу пары диэтилового эфира пропускались при температуре 400—500°C через трубку с алюминиевыми стружками; при этом получалась смесь этилена и бутадиена. Для разделения этих углеводородов они обрабатывались бромом, и образующиеся продукты разделялись при перегонке. После перекристаллизации полученного тетрабромбутана его обрабатывали цинком и превращали в бутадиен. Выход продукта был очень низок, не более 5%. Все процессы по методу О. Г. Филипова можно представить следующими уравнениями:



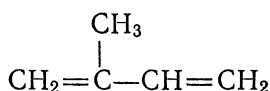
В результате кропотливой работы по синтезу и очистке промежуточных веществ и конечного продукта С. В. Лебедеву удалось получить 19 г чистого бутадиена.

Первые исследования с бутадиеном были проведены сразу же после его получения. Запаянный в трубки мономер нагревался несколько дней при температуре 150°C. С волнением С. В. Лебедев вскрывал через 10 дней стеклянные трубки. Что в них? Содержимое трубок представляло густую жидкость — раствор полимера в димере. На дне трубки находилось нерастворимое желатиноподобное вещество. Со всеми необходимыми предосторожностями С. В. Лебедев разделил димер и полимер под пониженным давлением в токе

углекислого газа. После перегонки в колбе осталось около 2 г полимера. Выход полимера оказался невелик, всего около 15 %. Но для первых опытов и это было большой удачей. Ведь до этого никто не держал в руках полимера бутадиена. И никто не знал, возможно ли вообще его образование.

Полученные продукты полимеризации были подвергнуты тщательному исследованию. Оказалось, что димер 1-винил-циклогексен-3 имеет резкий запах, малоустойчив и легко окисляется кислородом воздуха. Если его нагревать, то он загустевает, т. е. полимеризуется. С. В. Лебедев анализирует пути полимеризации димера и приходит к выводу, что этот процесс происходит либо через изомеризацию димера с образованием сопряженных связей, либо через диссоциацию в мономер, который в дальнейшем полимеризуется. Образующийся полимер частично растворяется в димере, а часть остается нерастворимой. С. В. Лебедев окислил озонем раствор димера и установил, в какой части молекулы находятся кратные связи. Оказалось, что бутадиен превращается в линейный полимер, строение которого $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$.

Мало было изучить влияние температуры на ход процесса. Важно было выявить и влияние природы заместителей, а также циклизации молекул мономера. Поэтому С. В. Лебедев исследует также гомологи бутадиена, и в частности изопрен, отличающийся от первого члена ряда наличием метильной группы:

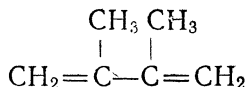


К тому времени изопрен был наиболее изученным диеновым углеводородом, так как он входит в состав природного каучука. Были разработаны и методы его получения. С. В. Лебедев выбрал способ высокотемпературного разложения скипидара. Среди продуктов разложения в небольшом количестве получался и изопрен. Для выделения и очистки изопрена молодой ученый применил разработанный в лаборатории А. Е. Фаворского оригинальный способ: разделение продуктов разложения скипидара достигалось их гидробромированием и последующей разгонкой.

И вот изопрен получен. Вновь в ход идут прочные трубки и термостат. Каким будет на сей раз полимер? При комнатной температуре изопрен не полимеризовался. Зато при нагревании в течение нескольких дней была получена бесцветная вязкая жидкость, состоящая из смеси димеров и полимера. А как же идет реакция при комнатной температуре? Идет в этом случае процесс или не идет? Человеку неусидчивому и не умеющему ждать на этот вопрос никогда не получить ответа. Но не таков был С. В. Лебедев. Он решил добиться ответа, пусть для этого придется ждать даже годы. Ученый взял две трубки с образцами изопрена и в одну из них перед запаиванием внес готовый комочек полимера. Затем обе трубки запаил и поставил в дальний угол шкафа, время от времени проверяя, как ведут себя реагенты. Результаты полимеризации стало возможным увидеть только через десять с лишним месяцев. В трубке с готовым полимером наблюдалось медленное разрастание комочка полимера, а весь процесс полностью закончился только через три года. Весь объем сосуда заполнила белая губчатая масса полимера. Во второй трубке первый комочек полимера появился только через два года после начала опыта. Полученная губчатая масса оказалась химически неоднородной. Дальнейшему изучению был подвергнут полимер, полученный при нагревании изопрена, и отделенный затем от димера перегонкой. Целью этого изучения было проверить, является ли полученный полимер аналогом природного каучука или это какой-то другой продукт. Озонирование полимера, а затем дальнейшее исследование продуктов окисления доказало тождественность химического строения натурального каучука и полимера, полученного С. В. Лебедевым.

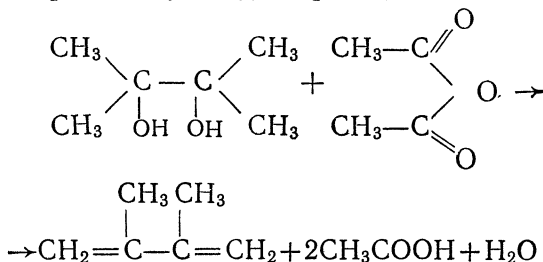
Приступая к изучению полимеризации изопрена, С. В. Лебедев из теоретических соображений ожидал, что изопрен, в отличие от бутадиена, будет давать несколько изомерных димеров. Тщательное исследование продуктов полимеризации изопрена позволило доказать это. Оказалось, что димеры изопрена имеют как линейное, так и циклическое строение.

Если в молекуле изопрена один атом водорода заменить группой CH_3 , то получится следующий член гомологического ряда диенов — диметилбутадиен:



Этому углеводороду суждено было сыграть видную роль в истории создания искусственных каучуков.

С. В. Лебедев решил исследовать диметилбутадиен по тому же плану, что и другие углеводороды этого ряда. Мономер он получал дегидратацией пинакона:



Так же, как и в случае изопрена, при нагревании мономера до температуры 150°C в результате полимеризации получается бесцветная однородная вязкая жидкость. При комнатной температуре процесс идет очень медленно. Ученому пришлось ждать несколько месяцев, чтобы он закончился. Образование полимерной массы очень напоминает рост кристалла в насыщенном растворе. Вначале появляется небольшой комочек полимера, затем начинается рост его, который заканчивается тогда, когда вся жидкость в реакторе затвердеет. Опыты показали, что при комнатной температуре димер не получается. А вот в вязкой массе, полученной при нагревании диметилбутадиена, был обнаружен димер циклического строения.

Установление формулы димера подтвердило общность схемы димеризации гомологов бутадиена.

При введении в молекулу бутадиена радикала C_6H_5 скорость полимеризации увеличивается. С. В. Лебедев наблюдал, что фенилбутадиен $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ полимеризуется нацело уже при невысоких температурах.

Изучение более сложных соединений ряда бутадиена линейного строения показало, что скорость их полимеризации гораздо ниже скорости процессов с участием низших членов ряда. А как будут вести себя не-

предельные углеводороды, если система сопряженных связей будет находиться в кольце? С. В. Лебедев исследовал полимеризацию углеводов с пяти- и шестичленными циклами. Оказалось, что эти углеводороды полимеризуются настолько быстро, что удержать их в виде мономера можно только при сильном охлаждении.

Работа с углеводородами, имеющими две сопряженные двойные связи, подходила к концу. Еще и еще раз просматривает С. В. Лебедев лабораторный журнал и записи в дневнике. Что же общего можно выделить в процессах полимеризации этих углеводов?

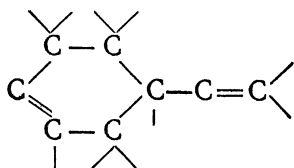
На основании своих исследований и опытов других ученых С. В. Лебедев пришел к выводу, что способность полимеризоваться — характерное свойство диеновых углеводов. Конечно, не все углеводороды одинаково легко полимеризуются, скорость реакции сильно зависит от количества и природы заместителей в молекулах бутадиена и аллена.

С. В. Лебедев изучал термополимеризацию двуэтиленовых углеводов чаще всего при температурах, не превышающих 150°C , так как считал, что практический интерес должны представлять исследования тех процессов полимеризации, которые протекают без участия катализаторов при невысоких температурах. Ученому удалось установить основные закономерности термополимеризации изученных углеводов. Оказалось, что в процессе укрупнения молекул могут получаться димеры и полимеры и соотношение димерной и полимерной форм зависит от температуры процесса. С повышением температуры количество димера растет. Изучая возможность обратимости процессов полимеризации, С. В. Лебедев доказал, что оба процесса — и димеризация и полимеризация — необратимы.

Эти выводы, сделанные около 70 лет назад, до сих пор считаются общепризнанными законами термополимеризации диеновых углеводов. Они имеют решающее значение для выбора правильного температурного режима в производстве синтетического каучука с тем, чтобы максимально уменьшить образование малоценных димерных форм.

До работ С. В. Лебедева строение молекул продуктов полимеризации изучалось мало. Систематическое

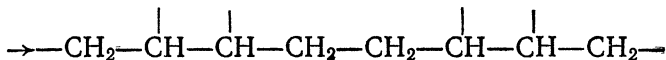
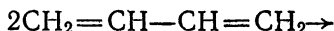
изучение процесса полимеризации позволило С. В. Лебедеву установить, что диеновые углеводороды характеризуются особым типом полимеризации. Оказалось, что при термополимеризации этих углеводородов могут образовываться только димеры или полимер с большой относительной молекулярной массой. Тримеры, тетрамеры и другие олигомеры * при этом не получают. Структура образующихся димеров выражается формулой:



Для бутадиена возможен только один димер, а для изопрена — четыре.

С. В. Лебедева заинтересовал также и вопрос о том, как будут различные заместители в молекуле бутадиена влиять на процесс полимеризации. Оказалось, что в ряду изомеров при перемещении заместителей от крайних атомов углерода к средним скорость полимеризации возрастает. В гомологическом ряду увеличение длины цепи заместителя при средних атомах углерода бутадиена повышает скорость полимеризации. Если длина цепи растет у заместителей при крайних атомах углерода, то полимеризация замедляется.

Как же происходит процесс полимеризации диеновых углеводородов? С. В. Лебедев показал, что в первую очередь образуется неустойчивый комплекс из двух молекул мономера («парный комплекс»), общий для димера и полимера:



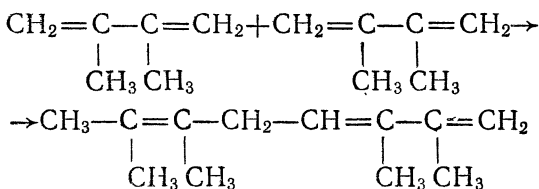
Этот парный комплекс в дальнейшем может превратиться в циклодимер, неспособный к дальнейшей полимеризации, или, соединяясь с такими же комплек-

* Олигомер — полимер с низкой относительной молекулярной массой.

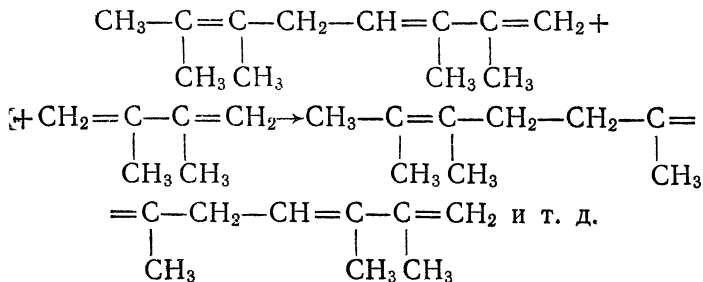
сами, образовать нестойкую цепь из многих звеньев со свободными связями у конечных атомов. Цепь, достигнув определенной длины, которая определяется условиями проведения процесса, стабилизируется, переходя в полимер с большой относительной молекулярной массой.

Следует отметить, что высказанные С. В. Лебедевым взгляды на процесс полимеризации непредельных углеводов резко отличались от общепринятых в то время. Такие известные химики, как И. Л. Кондаков, И. И. Остромысленский и другие, предлагали совсем иной механизм процесса полимеризации. Согласно их схеме, образование полимерных форм идет через олигомерные формы с открытой цепью. При этом предполагалось, что каждая последующая стадия совершается за счет присоединения молекулы мономера с одновременным переходом атома водорода от одного углеродного атома к другому.

Так, полимеризация 2,3-диметилбутадиена-1,3 представлялась следующим образом:



К полученной молекуле присоединяется следующая молекула мономера:



Дальнейшее развитие науки показало, что эти две точки зрения не исключают, а дополняют друг друга. В зависимости от условий проведения процесса и при-

роды мономера может наблюдаться тот или иной механизм полимеризации.

В настоящее время доказано, что большинство реакций полимеризации протекает по цепному механизму. Сущность этого процесса заключается в том, что некоторые молекулы мономера, подвергаясь внешнему воздействию, активируются, т. е. приобретают повышенный запас энергии. Активация молекул достигается следующими путями: повышением температуры реакционной смеси — термополимеризация; действием света — фотополимеризация; действием γ -лучей — радиационная полимеризация; применением катализаторов — каталитическая, или ионная, полимеризация; применением инициаторов — иницированная полимеризация. Активированная тем или иным способом молекула мономера соединяется с новой молекулой исходного вещества и активирует ее. Полученное соединение мгновенно реагирует дальше и таким образом происходит непрерывный и быстрый рост макромолекулы полимера. Заключительная стадия цепной полимеризации — прекращение роста цепи полимера происходит в результате взаимного насыщения свободных валентностей двух растущих цепей, в результате реакций с примесями и т. д.

Реже, чем цепная полимеризация, встречаются ступенчатые процессы. В этом случае рост цепи макромолекулы происходит в результате взаимодействия двух молекул исходного мономера с последующим поочередным присоединением следующих молекул мономера, т. е. через стадии образования димера, тримера, тетрамера и т. д. Полученные по этому механизму полимеры имеют, как правило, относительно короткие цепи.

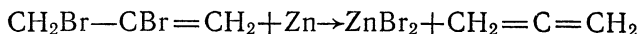
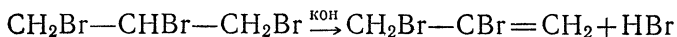
Из сопоставления этих двух типов полимеризации видно, что взгляды С. В. Лебедева близки к представлениям о цепном механизме процесса. Выводы ученого об образовании активного парного комплекса являются, по существу, допущением, что процесс полимеризации идет через образование свободных радикалов. Рост цепи полимера С. В. Лебедев представлял как постепенное усложнение образовавшегося парного комплекса, т. е. как ряд последовательных реакций, что находится в полном соответствии с современными представлениями.

Выводы С. В. Лебедева о цепном механизме полимеризации диеновых углеводородов подвергались неоднократной проверке в течение ряда лет. Чтобы окончательно выяснить этот вопрос, ученый через 20 лет вновь возвращается к изучению процесса димеризации бутадиена. Тщательно выполненная работа показала, что процесс полимеризации бутадиена идет по цепному механизму, и если в ходе этого процесса образуется димер, то он дальше уже не полимеризуется.

Таким образом, полученные С. В. Лебедевым в результате изучения полимеризации двуэтиленовых углеводородов выводы оказались настолько глубоко обоснованными экспериментально и теоретически, что в дальнейшем послужили основой всей огромной работы по решению проблемы синтетического каучука.

Исследование полимеризации углеводородов с двумя двойными связями было бы неполным, если бы не были изучены углеводороды ряда аллена. И С. В. Лебедев подробно исследует сам аллен и три его производных.

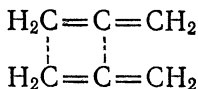
Аллен получался по следующей схеме:



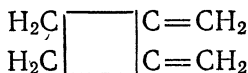
Кроме аллена, были получены и исследованы пентадиен-2,3, 1-метилбутадиен-2,3 и 1-метилпентадиен-2,3.

В отличие от диенов с сопряженными связями, все исследованные аллены полимеризовались примерно с одинаковыми скоростями. При анализе их полимерных форм оказалось, что они являются производными циклобутана. В опытах ученого был получен непрерывный ряд олигомеров от димера до гексамера.

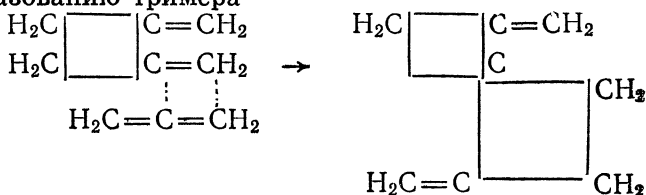
На основании полученных экспериментальных данных С. В. Лебедев раскрыл механизм полимеризации алленовых углеводородов. Согласно предложенной схеме, вначале две молекулы углеводорода образуют комплекс:



В результате перераспределения электронов возникает молекула димера

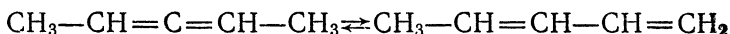


Этот процесс может продолжаться дальше и привести к образованию тримера

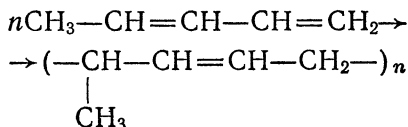


и так далее до гексамера.

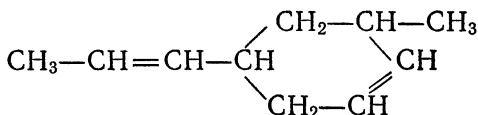
Расчеты показали, что гексамер должен быть конечным членом в ряду полимерных форм, образующихся по алленовому типу. Однако процесс полимеризации алленов осложняется переходами к типу полимеризации бутадиена. Происходит это по двум причинам. Во-первых, аллены могут изомеризоваться с образованием производных бутадиена:



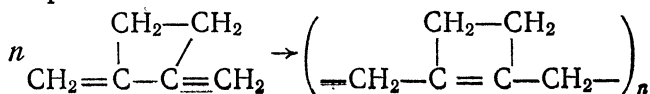
Получающийся углеводород ряда бутадиена — пиперилён — далее дает полимер линейного строения:

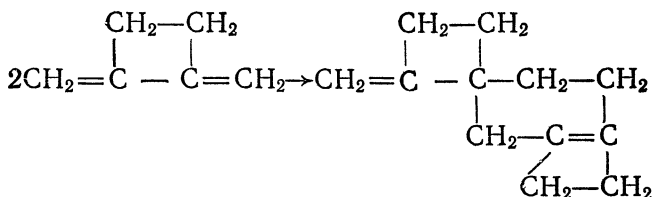


или димер состава

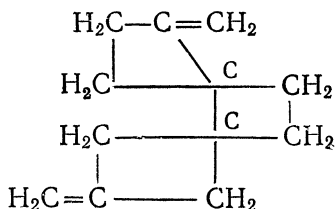


Во-вторых, поскольку димерные формы алленов представляют собой циклические производные бутадиена, то они легко далее превращаются в полимеры или тетрамеры:





Как видно из последней формулы, хотя это соединение и имеет состав $(\text{C}_3\text{H}_4)_4$, оно отличается по структуре от тетрамера аллена, полученного по типу полимеризации алленов:



Только тщательно проведенное предварительное изучение типа полимеризации углеводородов ряда бутадиена позволило С. В. Лебедеву разобраться в той сложной смеси веществ, которая получается в результате полимеризации алленовых углеводородов.

Изучив олигомерные формы алленовых углеводородов, ученый попытался получить и исследовать полимеры с достаточно большой относительной молекулярной массой. Для опытов был взят простейший углеводород этого ряда — аллен.

Вначале опыты проводились в тугоплавких толстостенных стеклянных трубках, давление в которых снаружи уравнивалось водородом или углекислым газом. В этих опытах около половины аллена оставалось не превращенным в полимер. В результате получался жидкий димер, а на дне и стенках трубки находился твердый полимер в очень малых количествах. Чтобы увеличить выход полимера, нужен был стальной аппарат, способный выдерживать высокое давление. Такой прибор находился в лаборатории В. Н. Ипатьева, который им очень дорожил. Опасаясь отказа, С. В. Лебедев все же обратился к маститому ученому с просьбой разрешить воспользоваться прибором. Опасения оказались напрасными и долгождан-

ный опыт был проведен. В течение трех суток аллен под высоким давлением нагревался при температуре 150°C. На четвертые сутки прибор был открыт. В нем находилась полутвердая каучукоподобная масса желтого цвета. С. В. Лебедев подверг полимер тщательному исследованию. Оказалось, что хотя полимер и похож на каучук, но он гораздо хуже каучука по свойствам. В органических веществах полимер не растворяется, не реагирует даже с озоном — значит, перерабатывать в изделия его не удастся. Именно поэтому, когда в дальнейшем встал вопрос о получении каучука искусственным путем, в качестве мономеров использовались не алленовые углеводороды, а производные бутадиена. И все же исследования, посвященные алленам, имеют не только теоретический интерес. Практическая важность работ С. В. Лебедева по изучению полимеризации аллена становится особенно ясной только в наше время. Дело в том, что аллен является побочным продуктом при получении этилена и его производство в 80-е годы нашего столетия ориентировочно достигнет миллиона тонн. Что делать с такой массой аллена? Пока этилена производили мало, аллен можно было сжигать как ненужный продукт. Сейчас это делать просто расточительно. И здесь путь утилизации аллена указывают труды С. В. Лебедева. Этот путь — олигомеризация аллена и дальнейшее использование продуктов этого процесса. Первые важные шаги в этом направлении в нашей стране уже сделаны.

ХИМИКИ ВОЮЮТ В ЛАБОРАТОРИЯХ

Работа над магистерской диссертацией закончена, последние месяцы 1912 г. прошли в приятных хлопотах по оформлению и печатанию монографии. Выход в свет книги С. В. Лебедева «Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов» сразу стал крупным событием в научной жизни России. Поскольку монография была издана небольшим тиражом и не везде ее можно было купить, многие ученые обратились к С. В. Лебедеву с просьбой выслать им экземпляр книги. Еще до защиты диссертация широко обсуждалась на научных семинарах и всеми учеными оценивалась очень высоко,

Весной 1913 г. состоялась защита диссертации. Выступившие после доклада диссертанта известные русские химики Л. А. Чугаев, В. Е. Тищенко, А. Е. Фаворский дали высокую оценку как самому труду, так и личным качествам диссертанта: его самоотверженности, высокому экспериментальному мастерству и глубокой теоретической подготовке. Защита прошла блестяще, и С. В. Лебедев стал магистром наук.

Исследование С. В. Лебедева привлекло к себе внимание и Российской Академии наук. Молодому ученому было предложено представить свою работу на соискание премии Д. А. Толстого по отделению физико-математических наук. Эта премия присуждалась русским ученым, добившимся выдающихся результатов в той или иной области естествознания. Авторитетная комиссия в составе академиков П. И. Вальдена, И. П. Павлова и В. А. Стеклова, рассмотрев поступившие на конкурс работы, постановила присудить почетную золотую медаль С. В. Лебедеву за проведенные им исследования процессов полимеризации. Входящий в состав комиссии известный химик-органик и историк химии П. И. Вальден сумел разглядеть в труде С. В. Лебедева не только большую научную ценность, но и огромный практический смысл.

В период выполнения исследований по теме диссертации С. В. Лебедев продолжал занимать скромное место старшего лаборанта. После получения степени магистра условия его работы несколько улучшаются. В конце 1913 г. С. В. Лебедева избирают приват-доцентом Петербургского университета, и он начинает читать курс «Химия гетероциклических соединений».

В эти годы С. В. Лебедев много времени уделяет педагогической деятельности в высших учебных заведениях Петербурга. В 1913 г. его избирают профессором Психоневрологического института, где он становится заведующим кафедрой органической химии. Такую же кафедру С. В. Лебедев занимает в 1915 г. и в Женском педагогическом институте. Педагогическая работа отнимала у него столько сил и времени, что о больших научных исследованиях нечего было и думать. И все же именно в эти годы он один, без помощников начинает изучение процессов полимеризации ацетиленовых и этиленовых углеводородов.

Начавшаяся в августе 1914 г. первая мировая война изменила направление научных исследований С. В. Лебедева. Еще в мае 1914 г. он получил письмо из военного ведомства с предложением занять должность заведующего отделом органической химии в только что созданной Центральной научно-исследовательской лаборатории. В связи с началом войны особое значение приобретает вопрос об организации крупного производства взрывчатых веществ. С. В. Лебедеву поручают заняться разработкой метода получения из нефтепродуктов толуола — исходного вещества в производстве тринитротолуола.

Источником ароматических углеводородов в течение всего XIX и в начале XX в. служила каменноугольная смола, являющаяся побочным продуктом коксохимического производства. После трех последовательно сделанных открытий положение изменилось. В 1825 г. М. Фарадей открыл бензол в продуктах перегонки каменного угля. В 1834 г. Э. Мичерлих превратил бензол в нитробензол. И наконец, Н. Н. Зинин в 1842 г. провел процесс восстановления ароматических нитросоединений в амины, получивший название реакции Зинина. Продуктом этой реакции является анилин — важнейшее вещество в химии синтетических красителей. Не удивительно, что после этих открытий каменноугольная смола из отхода превратилась в важнейшее сырье бурно развивавшейся анилиноокрасочной промышленности. В целом ряде случаев процесс сухой перегонки каменного угля проводили не столько с целью получения кокса, сколько ради получения бензола, толуола и других ароматических углеводородов.

Непрерывный рост анилиноокрасочных фабрик, а также возникновение фармацевтической и других отраслей производства повысили спрос на ароматические углеводороды. В этих условиях коксохимическая промышленность не могла справиться с поставками сырья. Пришлось искать новые источники ароматических углеводородов. Наиболее подходящим природным источником бензола и его производных оказалась нефть.

Существуют два принципиально разных способа получения из нефти ароматических углеводородов. Один из них — это извлечение гомологов бензола с по-

мощью очень тщательной перегонки. По этому пути пошли развитые страны Западной Европы. В России вначале тоже решили получать толуол перегонкой нефти. Наиболее подходящими оказались нефти майкопского и грозненского месторождений. В 1915 г. в Грозном и Екатеринодаре (ныне Краснодар) были построены первые заводы по получению толуола из нефти. Производительность этих заводов была невелика — около 50 т в пересчете на мононитротолуол.

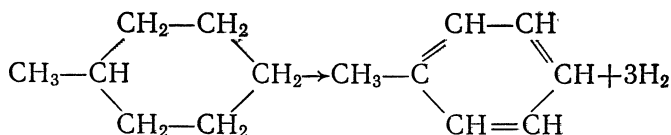
Другой путь — это химическая переработка нефти с помощью пиролиза или крекинга. Наиболее ранние работы по получению ароматических углеводородов пиролизом нефтяных фракций, а также первое промышленное осуществление этого процесса были проведены в России. Еще в 1878 г. А. А. Летний показал, что при нагревании нефти и нефтепродуктов до температуры 700—750°C происходит их разложение с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов, среди которых в больших количествах находятся ароматические углеводороды. В 1880 г. В. М. Руднев выделил ряд производных бензола, в том числе и толуол, из газа, получившегося пиролизом нефти в ретортах в присутствии воды. Эти работы не получили поддержки со стороны правительства и вскоре были приостановлены.

Интерес к ним возрос с началом первой мировой войны. В России этими вопросами занимался Н. Д. Зелинский, у союзников — В. Риттман и Г. Эглоф. Включился в эту работу и С. В. Лебедев.

Для проведения исследований он выбрал лабораторию акционерного общества «Блаугаз», с которым сотрудничал еще в 1912 г., изучая состав нефтяных попутных газов и способы выделения из них непредельных углеводородов — амиленов. В этой лаборатории вместе с молодыми учеными А. Ф. Добрянским и А. А. Ивановым С. В. Лебедев и провел основные исследования.

В качестве сырья для пиролиза исследователи применяли бензин, керосин, мазут и непереработанную сырую нефть. Широко варьировалась температура, испытывались различные катализаторы. Результаты напряженной работы показали, что бензин и сырую нефть нецелесообразно применять для пиролиза. Ока-

залось, что содержащиеся в нефти смолистые вещества способствуют глубокому разложению углеводородов и приводят к закоксовыванию аппарата. Наилучшим исходным сырьем, обеспечивающим максимальный выход толуола, оказался керосин, а лучшей нефтью — сураханская нефть, добываемая недалеко от Баку. Эта нефть содержит большое количество производных циклогексана, которые на платиновом катализаторе легко превращаются в ароматические углеводороды:



Это были очень важные выводы, позволяющие приступить к разработке промышленного процесса. В немалой степени успеху способствовало и создание С. В. Лебедевым пиролизной печи особой конструкции. Метод получения толуола пиролизом нефтепродуктов успешно прошел и заводские испытания на Гутуевском спиртоочистительном заводе. В сентябре 1915 г. правление общества «Блаугаз» в особом постановлении отметило выдающуюся роль С. В. Лебедева в разработке метода получения толуола, объявило ему благодарность и выдало премию в размере 3000 рублей. На повестку дня встал вопрос о строительстве завода. По предложению С. В. Лебедева правление общества «Блаугаз» решило построить бензольно-толуоловый завод в Баку, поближе к нефтепромыслам и нефтеперерабатывающим заводам.

Напряженная исследовательская работа подрывали здоровье С. В. Лебедева. По настоянию врача С. В. Лебедев вместе с женой выехал для лечения в Кисловодск. Несмотря на усиленное лечение, улучшения не наступало, и Лебедевы решили ехать в Батуми. По настоянию правления общества «Блаугаз» С. В. Лебедев заезжает в Баку, чтобы выбрать место постройки бензольно-толуолового завода. Узнав о приезде известного химика и его жены — художницы, все местные фабриканты и крупные инженеры наперебой приглашают их к себе. За те несколько дней, что С. В. Лебедев провел в Баку, он познакомился со многими инженерами и с их помощью сумел выбрать самое подходящее место

для завода. Впоследствии С. В. Лебедев некоторое время заведовал химической лабораторией вновь построенного завода.

Этот завод в течение всей войны снабжал русскую армию тринитротолуолом. Со временем в процессах переработки нефти все больший удельный вес стал занимать термический и каталитический крекинг. Работы С. В. Лебедева в значительной мере способствовали развитию этих методов переработки нефти.

НА КАФЕДРЕ СТАРЕЙШИНЫ РУССКИХ ХИМИКОВ

После лечения в Батуми С. В. Лебедев возвращается в Петербург. Летом 1916 г. А. Е. Фаворский, следивший за успехами своего ученика, сообщает ему, что в Военно-медицинской академии освободилась кафедра химии, имевшая в прошлом громкую и заслуженную славу. Первым заведующим кафедрой был академик В. М. Севергин, известный минералог и химик. Своего расцвета кафедра достигла в пору пребывания там Н. Н. Зинина — старейшины русских химиков. Именно Н. Н. Зинин добился постройки для кафедры химии нового здания с современным лабораторным оборудованием. Здесь были выполнены его многочисленные исследования. Н. Н. Зинин воспитал целую плеяду замечательных ученых: Н. Н. Бекетова, А. П. Бородин и других. После Н. Н. Зинина кафедру возглавил А. П. Бородин и успешно продолжил начатые его учителем исследования. Однако преемник А. П. Бородин А. П. Дианин был посредственным химиком, и в течение последних 30 лет на кафедре научно-исследовательская работа почти не велась.

Когда С. В. Лебедев впервые пришел на кафедру, преподавание химии было поставлено слабо. Для выполнения лабораторных работ использовалось давно устаревшее оборудование. На кафедре отсутствовали необходимые реактивы, не было нужных справочников и учебников. Зато в столах скопилось много совершенно ненужных вещей. Разбирая их, С. В. Лебедев неожиданно обнаружил связку писем А. П. Бородин. Эта ценнейшая находка была передана его родственникам, а позднее опубликована.

В подвале находилась лаборатория, в которой когда-то работал Н. Н. Зинин. С. В. Лебедев тщательно осмотрел комнату и обнаружил, что вытяжные шкафы можно использовать для работы. Само же помещение с находящимися там громадными ретортами, тиглями и котлами, вмazanными в печь, С. В. Лебедев решил превратить в мемориальную лабораторию Н. Н. Зинина. Эта лаборатория была бы интересна как памятник начала эпохи научной химии. К сожалению, уберечь лабораторию не удалось. Во время сильного наводнения 1924 г. все подвальные помещения были затоплены водой, и лаборатория была практически полностью разрушена.

Немало труда потратил новый заведующий, чтобы привести кафедру в порядок. Несмотря на все трудности, уже в первый год работы на кафедре С. В. Лебедеву удалось организовать практические занятия студентов и улучшить всю организацию преподавания химии.

Наступил бурный 1917 год. Совершилась Великая Октябрьская социалистическая революция. В стране установилась Советская власть. С. В. Лебедев революцию принял всем сердцем.

Теперь Военно-медицинская академия стала готовить врачей для молодой Красной Армии, и С. В. Лебедев прилагал все усилия, чтобы обучение студентов ни на один день не прерывалось, несмотря на все трудности гражданской войны. А трудностей, действительно, было много: лаборатория практически не снабжалась реактивами, отсутствовало отопление, не было газа и электричества. В городе не хватало дров и продовольствия. Буквально каждую мелочь приходилось доставать самостоятельно. Вместе с преподавателями кафедры С. В. Лебедев обходит многие петроградские учреждения и склады и набирает сорок ящиков различной посуды и реактивов. Продолжение научной работы в таких условиях требует максимум изобретательности и настойчивости. В дело идут спиртовки, которые С. В. Лебедев приносит из дома. С разрешения заведующего лабораторией водоочистной станции он ставит там два термостата для нагревания электротоком непредельных углеводов, запаянных в стеклянные трубки. В зимнее время работать приходилось в шубах. В квартирах было не теплее.

Весной 1918 г. Петроград оказался в особо тяжелом положении. Удаленный от хлебных районов, он испытывал острый продовольственный кризис. С 29 апреля 1918 г. жители города стали получать всего 100 г хлеба на два дня. Для преодоления голода были организованы продотряды. С помощью питерских рабочих продовольственный вопрос был решен: город обеспечил себя хлебом.

В годы гражданской войны в разных районах города появились коллективные огороды от заводов и учреждений. Весной 1918 г. С. В. Лебедев получает разрешение для своей кафедры взять под огород заброшенный пустырь около Финляндского вокзала. Вся территория пустыря была поделена между сотрудниками поровну. Энергично взялись супруги Лебедевы за дело. Они очистили свой участок от строительного мусора и засеяли овощами. Несколько лет этот огород давал Лебедевым прекрасную возможность поработать на свежем воздухе.

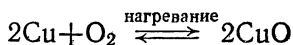
Когда трудности гражданской войны остались позади, на кафедре химии широко развернулась научная работа. Был увеличен штат преподавателей. В Академию пришли химики, ставшие впоследствии учениками и ближайшими сотрудниками ученого: А. И. Якубчик, Г. Г. Коблянский, И. А. Волжанский, Е. В. Алексеевский и А. А. Матюшкина. Они приняли активное участие в большинстве экспериментальных исследований, выполненных под руководством С. В. Лебедева.

У С. В. Лебедева был свой взгляд на механизм каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Он считал, что гидрогенизации подвергаются только те молекулы непредельного соединения, которые адсорбированы катализатором, причем в ходе этой реакции получают малостойкие промежуточные соединения, образованные катализатором и исходным веществом.

Еще в 1916 г. при гидрогенизации димера фенилбутадиена С. В. Лебедев показал, что непредельные углеводороды с прямой цепью гидрируются с гораздо большей скоростью, чем ароматические. Теперь он предпринимает более широкие исследования.

Катализатором в опытах ученого служила платиновая чернь — мелкий порошок, растворителем — абсолютный спирт. Непредельные соединения брались

обычно в количестве 0,01 моль. Для гидрогенизации использовался прибор, сконструированный С. В. Лебедевым. Водород получался электролизом водного раствора едкого натра. Полученный водород осушался пропусканием через натронную известь ($2\text{CaO} + \text{NaOH}$) и прокаленный хлорид кальция и, проходя через раскаленную медную спираль, освобождался от примеси кислорода:



Исследованы были самые различные соединения. Из однозамещенных были изучены: аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$; стирол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$; гексадиен 1,5 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ и другие, из двухзамещенных симметричных: стильбен $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$; кротоновая кислота $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, коричный спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$; олеиновая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$; малеиновая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ и другие.

Двухзамещенные несимметричные были представлены 2-фенилпропеном-1, итаконовой кислотой и другими.

Из трехзамещенных был исследован 2-метилбутен-2 и другие; из четырехзамещенных: 2,3-диметилбутен-2 и другие.

Были изучены также и вещества, содержащие одну двойную связь в цикле, например циклогексен, 1-метилциклогексен-3 и другие.

Прежде всего нужно было найти условия, при которых можно сравнивать скорости гидрогенизации различных непредельных соединений. Это оказалось не так-то просто сделать. Не всегда удавалось приготовить платиновую чернь одной и той же активности. Более того, активность свежеприготовленного катализатора изменяется во времени: сначала она увеличивается в течение нескольких дней, а затем падает. Платина очень чувствительна к присутствию в воздухе самых различных веществ, которые при адсорбции на ней уменьшают ее каталитическую активность. По этой же причине исходное вещество должно быть предельно чистым.

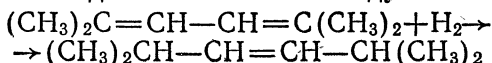
При работе со смесями непредельных соединений оказалось, что если взяты производные этилена оди-

наковой степени замещения, то они гидрируются одновременно. Соединения с разной степенью замещения гидрируются последовательно: сначала однозамещенные, потом двухзамещенные симметричные и т. д. Это явление С. В. Лебедев связывал с разной адсорбируемостью исследованных соединений на платиновой черни. Поскольку скорость гидрирования однозамещенных намного выше, чем более разветвленных структур, то гидрирование можно использовать как удобный прием анализа смесей неопределенных соединений, содержащих однозамещенные производные этилена.

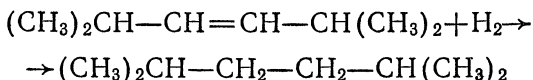
Исследовав соединения с одной двойной связью, С. В. Лебедев перешел к изучению сопряженных диеновых углеводородов. Основные свойства сопряженной системы представлены в бутадиене-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Любой заместитель, встающий на место какого-либо из шести атомов водорода, изменяет свойства этой системы. Еще в диссертационной работе С. В. Лебедев на большом числе примеров показал, как сильно влияет на скорость полимеризации присутствие того или иного заместителя в молекуле бутадиена. В данном же цикле работ ученый исследует влияние природы заместителя на процесс каталитической гидрогенизации.

Реакция присоединения водорода в присутствии платины имеет большие преимущества перед обычными реакциями присоединения. Дело в том, что катализатор обладает избирательной активностью по отношению к различным структурам. Это приводит к тому, что реакции, идущие в отсутствие катализатора одновременно, в каталитической системе протекают последовательно, что позволяет детально изучить каждую из них.

На основании изучения более десятка веществ С. В. Лебедев выделил четыре типа сопряженных систем. Примером соединения первого типа может служить диизокротил $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. В случае подобных соединений процесс распадается на две стадии. На первой стадии водород присоединяется в положение 1, 4, что приводит к образованию этиленового производного с двойной связью между атомами 2 и 3:

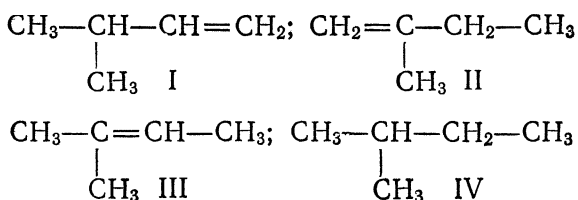


На второй стадии, протекающей с другой скоростью, водород присоединяется в положение 2,3:



С. В. Лебедев проводит аналогию между процессами гидрогенизации диенов и двойных смесей этиленовых производных. В обоих случаях реакции идут последовательно, и, прервав процесс в момент полной гидрогенизации по первой стадии, можно получить однородный продукт, имеющий двойную связь в положении 2,3.

Наибольшую сложность представляет второй тип диенов. В этом случае присоединение водорода совершается по всем трем возможным направлениям: 1,2; 3,4; 1,4. Это приводит к образованию двух для симметричных структур или трех для несимметричных молекул веществ, содержащих одну двойную связь. Кроме того, одновременно может образоваться и соединение, не содержащее кратных связей. Примером соединения второго типа может служить изопрен — мономер природного каучука. При его гидрогенизации получают следующие продукты:

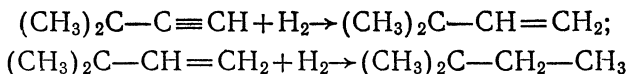


С. В. Лебедев подробно изучает механизм образования предельного углеводорода 2-метилбутана (соединение IV) и приходит к выводу, что он получается в результате гидрогенизации веществ I, II и III. Тонко поставленные опыты показали, что с наибольшей скоростью в 2-метилбутан превращается 2-метилбутен-3 (I), а затем 2-метилбутен-1 (II) и 2-метилбутен-2 (III).

К третьему типу С. В. Лебедев относит соединения с двойной связью, которые при гидрогенизации в одну стадию сразу превращаются в вещества предельного ряда. Гораздо реже встречается четвертый тип соеди-

нений с сопряженными связями, у которых двойные связи гидрируются независимо друг от друга.

Изучив гидрирование диеновых углеводородов, С. В. Лебедев заинтересовался поведением изомерных им производных ацетилена. Для исследований были выбраны изопропилацетилен и фенилацетилен. Можно было предположить, что присоединение к ним водорода будет происходить в две стадии: на первой стадии будет получаться производные этилена, а на второй — предельные углеводороды:



Опыты в основном подтвердили это предположение. Оказалось, что однозамещенные ацетилены при гидрогенизации на платине ведут себя подобно диеновым углеводородам. Так же, как и в случае диенов, образование предельного соединения начинается с того момента, когда большая часть исходного вещества превратилась в соединение с одной двойной связью.

А как будут вести себя углеводороды, содержащие в своем составе и двойную, и тройную связи? Чтобы ответить на этот вопрос, С. В. Лебедев начинает исследование гидрогенизации бутенина $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Для получения наибольшей полноты представления об этом процессе ученый проводит реакцию в самых различных условиях. В качестве катализатора он испытывает платиновую чернь, коллоидальный палладий, палладрованный никель и никель, нанесенный на оксид алюминия (III). Изучается также действие на бутенин водорода в момент выделения и электролитическое восстановление углеводорода.

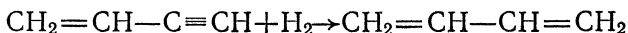
Для получения атомарного водорода необходимо было подобрать такую реакцию, которая протекала бы с небольшой скоростью, чтобы создавались наиболее благоприятные условия для гидрогенизации. Такой реакцией оказалось взаимодействие сплава цинка и меди с горячей водой. Взятые по отдельности, эти металлы с водой не реагируют. Однако сплав этих металлов в контакте с водой образует короткозамкнутый гальванический элемент, работа которого и приводит к образованию водорода (рис. 1). На металлах идут такие процессы:

На цинке (+): $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$

На меди (—): $\text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{H}^0 + \text{OH}^-$

Образующийся на медных участках сплава атомарный водород и использовался для гидрирования бутенина. Поскольку водород в момент выделения обладает повышенной по сравнению с молекулярной формой активностью, то потребность в катализаторе в этом случае отпадает.

Путем тщательного исследования ученому удалось установить, что на платиновой черни идет одновременное присоединение водорода по месту разрыва двойной и тройной связи, после чего гидрируется образующийся этиленовый углеводород. Сходная картина получается и с другими катализаторами. Если же применять для гидрирования непредельного углеводорода электролиз или восстанавливать его водородом в момент выделения, то на первой стадии образуется бутадиен-1,3:



На этой стадии процесс можно остановить и выделить образовавшийся диеновый углеводород. Следовательно, делает вывод С. В. Лебедев, гидрогенизация бутенина в этих условиях может служить методом получения бутадиена-1,3.

Исследования С. В. Лебедева по каталитической гидрогенизации непредельных соединений обогатили науку и практику. Это был важный шаг в творческом развитии положения теории А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекуле. Работы С. В. Лебедева внесли большой вклад в теорию гетерогенного катализа, послужив научной основой для осуществления процессов гидрогенизации непредельных органических соединений в заводских масштабах.

Советское правительство высоко оценило работы С. В. Лебедева по каталитической гидрогенизации. В 1930 г. за лучшие научные исследования ему была вручена премия имени

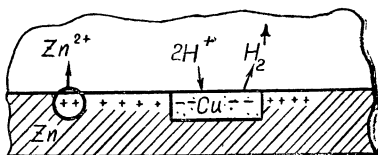


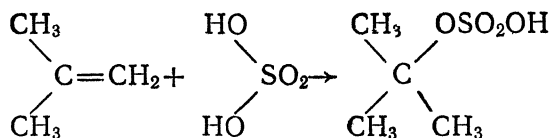
Рис. 1. Схема работы гальванического элемента.

Ф. Э. Дзержинского. Это было признанием больших заслуг ученого в развитии химической науки.

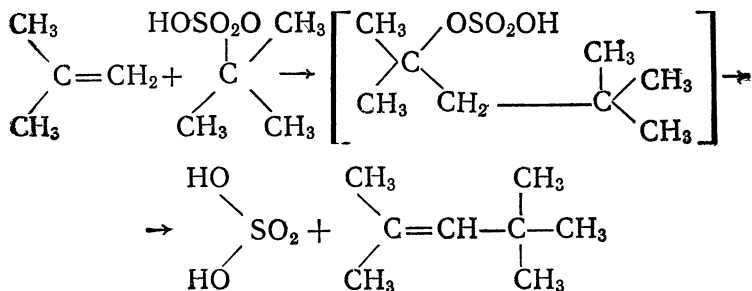
В ПОЛИМЕРИЗАТОРАХ — ОЛЕФИНЫ

Развернув на кафедре работы по гидрогенизации непредельных соединений, С. В. Лебедев не оставил в стороне и исследования процессов полимеризации. Выполнив с таким блеском исследование реакций образования полимеров диеновых углеводородов, он начиная с 1914 г. приступает к систематическому изучению полимеризации этиленовых и, в меньшей степени, ацетиленовых углеводородов.

Работы С. В. Лебедева в этом направлении творчески развили и дополнили исследования, начатые А. М. Бутлеровым и его учениками. Именно А. М. Бутлеров первым в истории химии раскрыл механизм реакции полимеризации этиленовых углеводородов под влиянием серной кислоты на примере процессов олигомеризации изобутилена. Согласно схеме А. М. Бутлерова, образование димера изобутилена происходит так:



Следовательно, на первой стадии, идущей по правилу В. В. Марковникова, происходит образование изобутилсерной кислоты. Получающийся продукт реагирует с новой молекулой мономера, и процесс далее происходит так:

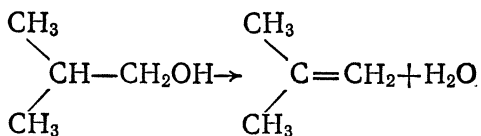


Аналогичный процесс приводит затем к образованию триизобутилена и т. д. А. М. Бутлеров считал, что соединение молекул изобутилена сопровождается перемещением атома водорода от одной молекулы к другой с присоединением его к гидrogenизированному атому углерода по месту разрыва двойной связи. Об этих работах А. М. Бутлерова С. В. Лебедев писал, что они пролили свет на структуру полимерных форм изобутилена и являются образцом блестящей и утонченной интуиции.

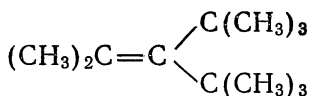
Со времени выполнения работ А. М. Бутлерова прошло несколько десятилетий. За это время органическая химия накопила огромный экспериментальный материал. Не стояла на месте и теория. По полимеризации этиленовых углеводородов были получены такие данные, которые не укладывались в схему А. М. Бутлерова. Исследуя полимеризацию дифенилэтилена, С. В. Лебедев обнаружил, что этот процесс может идти в отсутствие катализатора при нагревании до 200°C.

Стремясь систематически изучить процессы полимеризации этиленовых углеводородов, С. В. Лебедев в своих исследованиях стал широко варьировать как состав молекул мономеров, так и условия проведения реакций. Наиболее подробно им был изучен изобутилен.

Необходимый для опытов изобутилен получался дегидратацией изобутилового спирта при пропускании его паров через прокаленный оксид алюминия (III) при температуре 360—370°C:



Прежде всего были повторены опыты по полимеризации изобутилена в присутствии серной кислоты. С. В. Лебедева интересовали, главным образом, высшие полимерные формы, на образование которых указывал А. М. Бутлеров, но детально их не исследовал. Кроме того, интересно было выяснить, является ли триизобутилен, для которого автор теории химического строения предложил следующую формулу:



индивидуальным веществом или это смесь изомеров.

Чтобы воспроизвести работы А. М. Бутлерова, С. В. Лебедев все операции по проведению опытов выполнял в строгом соответствии с указаниями ученого-химика, содержащимися в его статьях. В результате опытов получилось некоторое количество полимерных форм изобутилена. Для разделения этих олигомеров С. В. Лебедев применил гораздо более совершенную аппаратуру, чем та, которая была 40 лет назад. В результате оказалось, что изобутилен почти нацело превратился в триизобутилен. Кроме тримера, получились небольшие количества димера и полимера. Триизобутиленовая фракция была подвергнута тщательной фракционной перегонке с шестипариковым дефлегматором. При этом С. В. Лебедеву удалось доказать, что в этой фракции содержались два изомерных вещества, а не одно, как предполагал А. М. Бутлеров.

В этом случае триизобутилен получился при олигомеризации мономера в присутствии серной кислоты. А что, если процесс попробовать провести в отсутствие кислоты? И вот сжиженный изобутилен запаивается в трубки из тугоплавкого стекла, которые для предохранения от разрыва помещаются в камеры, заполненные углекислым газом под давлением. В течение двух недель мономер выдерживался при температуре 200°C. В результате анализа содержимого трубок оказалось, что и в отсутствие серной кислоты произошел процесс олигомеризации изобутилена. Полимерным продуктом оказался все тот же триизобутилен, полученный ранее в опытах с участием серной кислоты. Значит, делает вывод С. В. Лебедев, процесс полимеризации может ускоряться и за счет других факторов, а не только за счет действия катализаторов.

И все же для практических целей применение катализаторов предпочтительнее, так как в этом случае процесс полимеризации идет гораздо быстрее, да и его легче направить в сторону образования нужного продукта. Серная кислота — не самый подходящий катализатор для промышленных процессов. Вот если бы найти твердое вещество, обладающее необходимыми

каталитическими свойствами! Еще и еще раз просматривает С. В. Лебедев журналы последних лет. И вот удача! В «Журнале Русского физико-химического общества» за 1915 г. ученый находит статью под названием «О действии флоридовой земли на ненасыщенные соединения». Автор статьи Л. Г. Гурвич сообщал, что кислый алюмосиликат — флоридин, который он использовал как адсорбент для осветления нефтепродуктов, способен вызывать полимеризацию ненасыщенных соединений, таких, как амилен C_5H_{10} и пинен $C_{10}H_{16}$.

С. В. Лебедев решает подробно исследовать флоридин в качестве катализатора полимеризации. Для опытов он сконструировал очень простой прибор (рис. 2). В верхней части прибора находится трубка с флоридином, охлаждаемая током воды, а внизу — приемник для сбора полимерных форм. Выбор флоридина оказался на редкость удачным. Уже первые опыты показали, что на этом катализаторе изобутилен в значительной мере полимеризуется.

Теперь нужно было детально изучить влияние состава и способа приготовления катализатора, а также температуры на ход процесса полимеризации. Исследование показало, что увеличение активности флоридина связано с уменьшением содержания в нем влаги. Максимальной активностью обладает флоридин, потерявший 12—13% воды. Удаление влаги из алюмосиликата — дело непростое. Если просто нагревать флоридин даже при температуре $200^{\circ}C$ длительное время, то он теряет не более 10% исходной воды и обнаруживает очень малую активность. И только нагревание катализатора до температуры $300^{\circ}C$ приводит к хорошим результатам.

В результате полимеризации изобутилена в присутствии флоридина получается прозрачная бесцветная жидкость, которая состоит

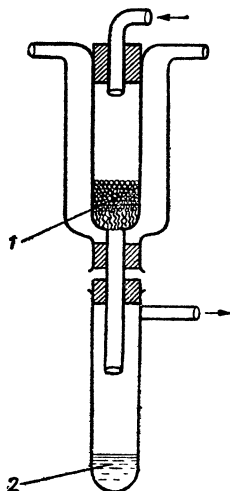


Рис. 2. Прибор для испытания образцов флоридина:

1 — слой флоридина;
2 — полимер

из олигомеров изобутилена, имеющих состав $(C_4H_8)_n$, где n принимает значения от 2 до 7, и полимерного продукта. Половину этой смеси составляет триизобутилен и около трети приходится на димер и тетрамер. Интересно, что диизобутилен при длительном контакте с флоридином постепенно превращается в тетрамер. Тример в этих же условиях дальнейшей полимеризации не подвергается.

Исследование полимеризации изобутилена показало, что этот процесс обратим и при температуре $200^\circ C$ и выше равновесие сильно сдвигается в сторону образования мономера. Кроме того, температура влияет и на состав полимерных форм. Предварительные опыты, проведенные С. В. Лебедевым, показали, что при низких температурах увеличивается выход полимера с большой длиной цепи. Получение таких полимеров представляло большой интерес, так как среди них могли оказаться каучукоподобные продукты.

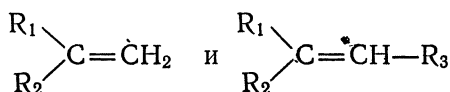
И С. В. Лебедев приступает к систематическому изучению полимеризации изобутилена в присутствии флорида при низких температурах. Работа ведется по двум направлениям: изучение влияния температуры полимеризации и исследование каталитического действия флорида, приготовленного в разных условиях. Ученый уже знал, что на активность алюмосиликата решающее влияние оказывает присутствие в нем определенного количества влаги. Определив, что более активным является тщательно высушенный катализатор, С. В. Лебедев не прекратил испытания и более влажных образцов флорида. И здесь его ждал приятный сюрприз. Применение менее активного флорида приводило к образованию полимерных форм с очень большой длиной цепи. Ученый задумался: «Почему это так происходит? Не является ли здесь решающим фактором время проведения процесса? Ведь высшие полимерные формы возникают из олигомеров». Еще и еще раз меняет С. В. Лебедев условия опыта. Наконец, вырабатываются стандартные условия: мономер пропускается через толстый слой флорида с возможно меньшей скоростью.

Если опыты вести при низкой температуре, то в результате процесса получаются полимеры с большой длиной цепи. Однако понижение температуры не во

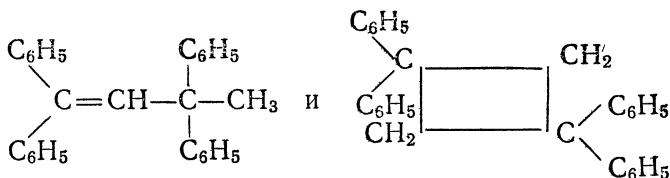
всех случаях способствовало увеличению относительной молекулярной массы продукта. Оказалось, что при температуре -75°C наблюдается наибольший выход высокомолекулярных продуктов. Ниже этой температуры процесс полимеризации настолько замедляется, что не идет дальше образования олигомеров.

Принцип проведения процесса при низких температурах в дальнейшем получил широкое распространение в работах, где ставится задача получения высокомолекулярных форм изобутилена. Таким образом, работы С. В. Лебедева по полимеризации изобутилена указали новые пути синтеза каучуков; исходными веществами для этих целей могут служить не только углеводороды ряда бутадиена, но и этиленовые углеводороды.

Досконально исследовав полимеризацию изобутилена, С. В. Лебедев переходит к изучению других этиленовых углеводородов. В качестве катализатора он использует, как правило, хорошо зарекомендовавший себя флоридин и, реже, серную кислоту. Уже первые опыты с этиленовыми углеводородами показали, что далеко не все непредельные соединения полимеризуются при условиях опыта. Оказалось, что полимеризуются несимметричные двух- и трехзамещенные этилены, построенные по типу:



Большинство исследованных этиленовых углеводородов полимеризовалось с образованием димеров. Наиболее подробно был исследован дифенилэтилен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Этот углеводород, взятый с равным по массе количеством флоридона, запаивался и выдерживался несколько дней при комнатной температуре. Постепенно в трубке появлялись прозрачные кристаллы и вся масса застывала. Что же получилось в стеклянной трубке? Путем фракционной кристаллизации продукт полимеризации, растворенный в эфире, был разделен на два вещества. Оба вещества имели одинаковую общую формулу $\text{C}_{28}\text{H}_{24}$, т. е. были димерами дифенилэтлена. Оказалось, что один из димеров имеет линейное строение, а другой — циклическое:

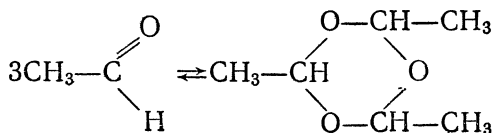


Линейная форма менее устойчива и переходит в циклическую под действием флоридина и серной кислоты.

Расширяя круг исследований процессов полимеризации, С. В. Лебедев изучил и ацетиленовые углеводороды. Опыты показали, что тройная связь гораздо более устойчива к реакциям полимеризации, чем двойная. Почти все ацетиленовые углеводороды полимеризовались с большим трудом, причем длина углеродной цепи практически не влияла на скорость этого процесса. При нагревании ряда производных ацетилена при температуре 200°C только 20% исходного количества мономера превращалось в полимер. Введение в молекулу этинов радикала $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ резко ускоряет процесс полимеризации. Так, фенилацетилен $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ уже при температуре 150°C целиком превращается в полимер всего за два часа.

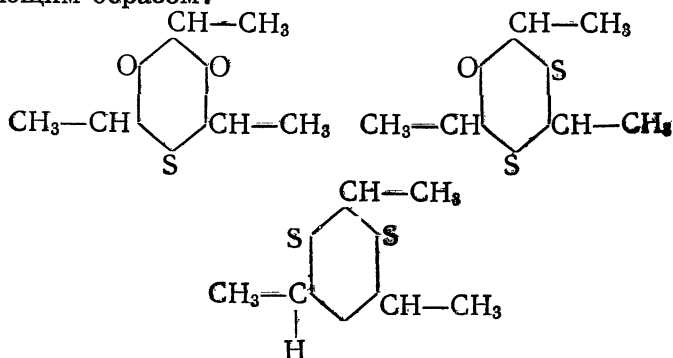
Выводы, полученные при изучении полимеризации непредельных углеводородов, С. В. Лебедев пытался проверить и распространить на более сложные соединения. С этой целью он исследует процессы циклоолигомеризации уксусного альдегида в присутствии сероводорода. Из работ других ученых было известно, что в этих условиях альдегид полимеризуется. Но какова природа продукта его полимеризации? По данным, опубликованным в научных статьях, следовало, что этим продуктом будет димер альдегида, молекула которого содержит один атом серы.

С. В. Лебедев решил проверить, так ли это, и заодно получить другие полимерные формы, если это возможно. Известно, что альдегиды склонны к циклической тримеризации согласно схеме:



Образующийся в результате этого продукт называется паральдегидом. Не будут ли и под действием сероводорода получаться подобные структуры?

В качестве исходных веществ были взяты уксусный альдегид, сероводород и соляная кислота. Реакция происходила при комнатной температуре при помешивании. В результате реакции образовались длинные игольчатые кристаллы. Анализ этих кристаллов показал, что это смесь трех продуктов: моно-, ди- и тритиотриацетальдегида. Их структуры выглядят следующим образом:

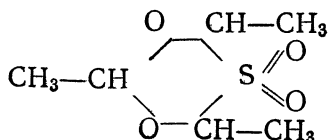


Около 50% всей смеси приходилось на долю монотиопроизводного. Это соединение и было изучено с особой тщательностью с целью доказательства его структуры.

Экспериментально была доказана цикличность структуры тримера и отсутствие в нем карбонильной группы, несмотря на то что этот тример реагирует с оксидом серебра. При действии концентрированной азотной кислоты идет полное окисление тримера, сопровождающееся вспышкой:



В процессе изучения структуры монотиопроизводного С. В. Лебеву с помощью перманганата калия удалось впервые получить и описать сульфен монотиотриацетальдегида:



Аналогичным путем можно получить ди- и трисульфоны. Таким образом, ученый доказал, что при полимеризации уксусного альдегида в присутствии сероводорода образуются тримерные формы, построенные по типу паральдегида и являющиеся продуктами постепенного замещения в нем атомов кислорода на атом серы.

Эта работа завершила цикл исследований С. В. Лебедева по полимеризации соединений с одной двойной связью.

ПОИСКИ ВОЛШЕБНОГО КЛЮЧИКА

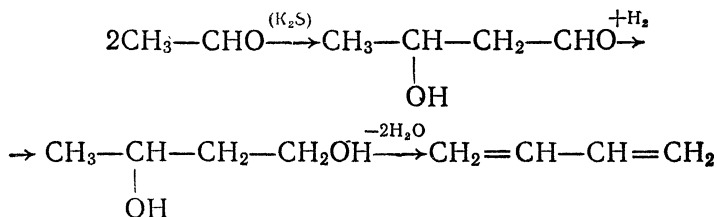
Работая в Военно-медицинской академии, С. В. Лебедев выполнил самую важную из своих работ: им была решена задача промышленного получения каучука. Прежде чем рассказать об истории этого открытия, познакомимся вкратце с исследованиями других русских ученых, работавших в этой области.

Работы русских химиков И. Л. Кондакова, И. И. Остромысленского и, конечно, С. В. Лебедева в значительной мере подготовили почву для решения проблемы синтеза каучука. Однако до Великой Октябрьской социалистической революции делались только робкие попытки использовать в промышленности достижения ученых. Все производство резины тогда было сосредоточено в трех городах: Москве, Петербурге и Риге. Почти все заводы, кроме московского «Богатыря», принадлежали иностранным капиталистам, которые не были заинтересованы в развитии русской промышленности.

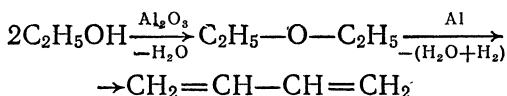
В 1912 г. правление общества «Богатырь» организовало лабораторию по разработке технических методов получения каучука. Заведующим лабораторией был назначен опытный химик И. И. Остромысленский. Главная задача лаборатории состояла в изучении процессов очистки и вулканизации натурального каучука. Помимо этого, предполагалось и проведение исследований по синтезу каучука.

И. И. Остромысленский, хорошо знакомый с работами С. В. Лебедева по полимеризации диеновых углеводородов, смог правильно оценить перспективность синтеза каучука из бутадиена. Именно поэтому он сосредоточил свое внимание на разработке методов по-

лучения этого мономера. Не все методы, предложенные И. И. Остромысленским, нашли практическое применение, однако полученные им результаты явились базой для многих более поздних разработок. Одним из интересных путей синтеза бутадиена оказалось получение его из ацетальдегида. Этот процесс выражается следующей схемой:



Особый интерес представляют работы И. И. Остромысленского по получению бутадиена-1,3 на основе этилового спирта. В этих исследованиях он опирался на результаты В. Н. Ипатьева, полученные еще в 1903 г. В. Н. Ипатьев количественно описал образование из спирта уксусного альдегида, этилена и бутадиена. Он высказал предположение, что из спирта под действием оксида алюминия образуется диэтиловый эфир, разлагающийся в присутствии порошкообразного алюминия до бутадиена:



Этот путь образования бутадиена подробно изучил О. Г. Филипов.

Ознакомившись с работами В. Н. Ипатьева, О. Г. Филипова и С. В. Лебедева, И. И. Остромысленский сосредоточил основное внимание на этаноле, диэтиловом эфире и их производных. Эти производные получались из этанола через ацетальдегид и превращались в бутадиен в присутствии глинозема.

В результате многочисленных опытов были найдены оптимальные условия проведения всех стадий процесса. Появилась возможность планировать превращение этанола в каучук. Итоги этой работы И. И. Остромысленского были подведены в статье, опубликованной

в 1915 г. в «Журнале Русского физико-химического общества». Конечно, до промышленного получения синтетического каучука было еще далеко, но все же первые шаги в этом направлении были сделаны.

В 1914 г. правление Российского общества владельцев винокуренных заводов организовало собрание представителей науки и промышленности под председательством профессора А. А. Яковкина. На собрании присутствовали С. В. Лебедев, Б. В. Бызов и другие ученые. И. И. Остромысленский рассказал о новом методе получения каучука и продемонстрировал образцы резины, изготовленной из нового эластомера. Собрание одобрило результаты работ ученого и постановило организовать опытную проверку его метода в заводских условиях.

В 1914 г. Министерство финансов проводило подготовку международного конкурса по изысканию новых областей применения винного спирта. Условия конкурса были следующими: спирт должен быть использован для приготовления такого продукта, который по своей природе совершенно отличался бы от исходного вещества; предлагаемое изобретение должно предполагать использование спирта в крупных масштабах; в комиссию должен быть представлен образец, массой не менее 1 кг.

Одним из таких направлений использования спирта мог стать синтез каучука. Поскольку И. И. Остромысленский в этом направлении уже сделал определенные шаги, то Министерство финансов назначило комиссию во главе с Н. Д. Зелинским для проверки практической ценности работ И. И. Остромысленского. Комиссия пришла к выводу, что выход каучука в расчете на исходную спиртово-альдегидную смесь составляет 15,6% * и получающийся каучук не уступает по своим качествам природному продукту.

Одновременно правление общества «Треугольник», в лаборатории которого к этому времени начал выполнять поисковые работы Б. В. Бызов, разработало «Правила о присуждении премии за изготовление в порядке фабричного производства синтетического каучука». В этих правилах были следующие пункты:

* Этот вывод оказался ошибочным. При более поздних проверках было показано, что выход не превышает 5—6%.

1. Синтетический каучук должен быть приготовлен из таких основных материалов или их составов, которые можно найти в России.

2. Добытый и представленный синтетический каучук должен быть изготовлен в порядке фабричного производства. Каучук этот в качественном отношении не должен уступать известной марке «Fine Para» *, а по стоимости своей не превышать цены в Лондоне во время присуждения премии.

3. Добытый синтетический каучук должен быть представлен в Русское химическое общество (РХО) в Петрограде в количестве 240 фунтов **. В присутствии представителя товарищества «Треугольник» представленный каучук делится на три равные части: одна часть остается в РХО, другая поступает на Лондонскую каучуковую биржу и третья поступает в лабораторию товарищества «Треугольник».

4. Испытание представленного каучука производится в РХО, которое дает окончательное заключение после получения ответов Лондонской каучуковой биржи и лаборатории товарищества «Треугольник».

5. Предельный срок подачи заявлений 31 декабря 1916 г.

6. Заключение РХО будут опубликованы в одном или нескольких технических или научных периодических изданиях.

7. Назначенная товариществом «Треугольник» премия выражается в размере 100 тыс. рублей.

Объявленный конкурс вызвал большой интерес среди русских химиков. Казалось, что смелая идея заводского получения каучука вот-вот будет претворена в жизнь. У С. В. Лебедева объявление конкурса вызвало противоречивые мысли. Конечно, хотелось со всей страстью включиться в эту работу, ведь в направлении синтеза каучука ученым было сделано больше, чем кем-либо другим. Но С. В. Лебедев понимал, что при данных обстоятельствах он не сможет участвовать в конкурсе. Нет лаборатории, нет сотрудников, нет средств и нет поддержки со стороны руководства Петербургского университета. А кроме того, упорная работа над решением проблемы получения толуола из

* *Файн-пара* — лучший сорт натурального каучука.

** 1 фунт равен 410 г.

нефти, которую в это время решал С. В. Лебедев, занимала все его время. А в конкурс включились, по существу, две лаборатории. В Москве работала лаборатория И. И. Остромысленского. В Петрограде стала функционировать лаборатория во главе с Б. В. Бызовым.

И. И. Остромысленский продолжил свои работы, начатые еще до объявления конкурса. В лаборатории общества «Треугольник» вначале тоже пошли по пути получения бутадиена из спирта. Через несколько месяцев под руководством Б. В. Бызова был разработан оригинальный способ получения бутадиена из спирта. По этому способу смесь этилового спирта или этилена с этиленгликолем или его производными подвергалась действию высокой температуры в присутствии контактных водоотнимающих веществ. Однако в дальнейшем Б. В. Бызов в качестве исходного сырья для получения бутадиена стал широко использовать и нефтепродукты. Постепенно удалось повысить выход бутадиена при пиролизе нефти, и стало возможным говорить о получении бутадиена из нефти по методу Б. В. Бызова. Основные стадии этого метода: предварительный нагрев исходных веществ до температуры 300—400°C, при которой происходит испарение углеводородов, последующее пирогенетическое их разложение при 700—800°C, затем короткое пребывание сырья и продуктов разложения в зоне высоких температур, их быстрое расширение и закалка.

Начавшаяся первая мировая война отвлекла внимание промышленных и научных кругов России от решения проблемы технического синтеза каучука. И в Москве, и в Петрограде работы по получению и полимеризации бутадиена постепенно сворачивались, а потом и вовсе прекратились.

Новый этап в работах по синтезу каучука начинается после Великой Октябрьской социалистической революции. Проблему промышленного синтеза каучука приходилось ставить и решать, по существу, заново.

Шел тяжелый для молодой Советской республики 1918 год. С фронтов поступали вести, одна тревожнее другой. На юге страны и на Украине хозяйничали кайзеровские войска. Архангельск и Мурманск захватили английские, американские и французские войска. С востока начал наступление Колчак. На Дону Деникин со-

бирал Добровольческую армию. Во Владивостоке японцы высадили десант. В это тревожное время от руководителей партии и правительства потребовалось огромное мужество, умение сосредоточить внимание на главном. Несмотря на все грозящие опасности, необходимо было думать о завтрашнем дне, о перспективах развития народного хозяйства.

В апреле 1918 г. В. И. Ленин написал программный документ «Набросок плана научно-технических работ». В нем говорилось: «Академии наук... следует немедленно дать от Высшего совета народного хозяйства поручение образовать ряд комиссий из специалистов для возможно более быстрого составления плана реорганизации промышленности и экономического подъема России» *.

«В этот план должно входить: ...Наибольшее обеспечение теперешней Российской Советской республике... возможности *самостоятельно* снабдить себя *всеми* главнейшими видами сырья и промышленности» **.

Эти ленинские указания послужили основой всей хозяйственной политики партии. Уже в конце апреля 1918 г. отделом организации производств Высшего совета народного хозяйства был составлен перечень практических заданий, которыми должны были в первую очередь заняться комиссии специалистов Академии наук. Вскоре для руководства этими работами при ВСНХ был образован Научно-технический отдел, облеченный большими полномочиями. В его задачи входили, в частности, организация на крупных заводах и фабриках опытных станций для проведения научных работ и усовершенствования производства, практическое осуществление на полужаводских установках новых производственных процессов, содействие возникновению и организации новых научно-технических учреждений.

Вновь созданный Научно-технический отдел внимательно рассмотрел состояние дел в промышленности и науке. Одной из главных народнохозяйственных проблем грозил стать «каучуковый голод». По данным Научно-технического отдела в стране должно было находиться около 3200 т каучука. Большая часть

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 36, с. 228.

** Там же.

этого каучука оказалась в городах, оккупированных интервентами. Все попытки закупить новые партии каучука оказались безрезультатными. Капиталисты наотрез отказались продавать каучук «красным». Необходимо было искать выход из создавшегося положения. Два возможных пути были приняты во внимание при осуществлении этой задачи. Первый путь — отыскание таких отечественных каучуконосов, которые могли бы дать достаточное количество каучука. Второй путь — это путь синтеза каучука.

Первые шаги по решению проблемы каучука были сделаны уже в 1918 г. Осенью этого года прошло несколько совещаний, посвященных проблеме каучука. В сентябре 1918 г. Комиссия по организации производств при химическом отделе Высшего совета народного хозяйства заслушала доклад ученика С. В. Лебедева А. А. Иванова о состоянии установки по изготовлению синтетического каучука при первом Московском винокуренном заводе. Вскоре эта же комиссия созвала совещание с участием крупнейших ученых страны: А. Е. Фаворского, С. В. Лебедева, Л. А. Чугаева, Б. В. Бызова и других.

В плане практических работ совещание постановило организовать опытную станцию на Московском заводе резиновой промышленности № 2 (завод «Красный богатырь») для технического получения бутадиена около 3 кг в день и последующей его полимеризации. Весной 1919 г. небольшая группа сотрудников начала эксперимент на этой станции. Возглавил станцию М. А. Лурье, а его ближайшим помощником стал А. А. Иванов. С приходом этих ученых работа станции заметно оживилась. За сравнительно короткое время было проделано около 300 опытов получения бутадиена по способу разложения спирто-альдегидных смесей. Несмотря на все усилия, выход бутадиена оставался ничтожно малым — всего 5—6%. С 1923 г. станция переклонила на работы по изучению способов получения бутадиена из нефти путем ее высокотемпературного разложения.

Работы по решению проблемы синтеза каучука велись и в Петрограде. Здесь продолжал свои работы, начатые еще до революции, Б. В. Бызов. В 1920 г. Резинотрест принял решение проверить способ Б. В. Бызова

на опытной станции петроградского завода «Красный треугольник». Б. В. Бызову были выделены средства, и он развернул исследования по синтезу каучука из нефти. Чтобы скоординировать все работы по синтезу каучука, Научно-технический отдел ВСНХ и правление Резинотреста рассмотрели вопрос о дальнейшей судьбе опытных станций в Москве и Ленинграде. Из отчетов руководителей этих станций выяснилось, что на станции «Красного треугольника» разрешены две проблемы: получен удовлетворительный выход бутадиена и найден путь очистки его от примесей. В ближайшие месяцы на станции планировалось проведение процесса полимеризации бутадиена и изучение свойств полученного каучука.

По сравнению с ленинградской успехи московской станции были более чем скромные, и, кроме того, работы этих станций дублировали друг друга. Совещание признало необходимым усилить работу ленинградской станции, а на московской станции работы по синтезу каучука прекратить и приспособить эту лабораторию для выполнения других задач.

Наряду с попытками найти пути успешного синтеза каучука решалась также и задача отыскания подходящих каучуконосов для получения натурального каучука. Попыты с каучуконосами начались в нашей стране в 20-е годы. Сперва ботаники пытались культивировать в южных районах страны каучуконосы, произрастающие в Южной Америке. В 1925 г. в Никитском ботаническом саду в Крыму были организованы опытные плантации каучуконосов. Однако эти опыты не принесли успеха. После первой же зимы три четверти растений погибли. Тогда ученые начали обследование флоры СССР, чтобы найти отечественные каучуконосы. В результате упорных поисков такие растения были найдены. Ими оказались хондрилла, тау-сагыз и кок-сагыз. Самым неприхотливым оказался кок-сагыз. Его и стали выращивать на плантациях. Однако расчеты показали, что ввиду низкого содержания каучука в этом растении даже создание крупного плантационного хозяйства не способно решить полностью проблемы обеспечения страны резиной. Оставался только один путь — разработка достаточно дешевого и надежного способа синтеза каучука.

ДЕВИЗ — «ДИОЛЕФИН»

До 1925 г. лаборатория Б. В. Бызова была единственным научным учреждением, где решалась задача получения из нефти мономеров для синтеза каучука. В 1925 г. возник новый научный центр — лаборатория нефти и каменного угля, созданная при Ленинградском университете. Возглавил эту лабораторию С. В. Лебедев, продолжавший одновременно работать в Военно-медицинской академии. Вновь созданная лаборатория предназначалась для разработки методов получения бутадиена и изопрена из нефти. Летом 1925 г. С. В. Лебедев посещает бакинские нефтеперерабатывающие заводы и обсуждает с ведущими инженерами задания нефтяной промышленности для руководимой им лаборатории.

Многие из работавших под руководством С. В. Лебедева бывших студентов стали видными учеными, навсегда сохранившими теплые воспоминания о своем учителе. Некоторые из них впоследствии работали совместно с ним еще долгое время. Когда бывшие студенты становились сотрудниками, то требовательность к ним со стороны С. В. Лебедева многократно повышалась. Один из его ассистентов вспоминает такой эпизод. Перед первой лекцией нового учебного года ассистент разложил на демонстрационном столе антрацит, колбу с нефтью и горячий сланец.

Из горючих ископаемых не было только торфа. Что и говорить, ассистенту, который не смог в Ленинграде, окруженном болотами, найти торфа, в этот день здорово попало. Не легко было работать под началом С. В. Лебедева. Требовательный к себе, он предъявлял большие требования и к сотрудникам. Но зато каждый, кому приходилось хоть немного поработать с С. В. Лебедевым, приучался к точности, исполнительности, аккуратности и порядку. Он великолепно проводил экспериментальные исследования. Среди студентов университета твердо устоялось такое мнение: «Хочешь быть хорошим экспериментатором — иди учиться к Лебедеву!» По словам учеников С. В. Лебедева, первое впечатление, которое производил он, было не в его пользу. Высокий, сухой, неразговорчивый, он внушал почтение, а не любовь. Когда в лаборатории, полной

внимательных глаз, он важно расхаживал вдоль стола с приборами, медленно и церемонно поворачивал голову, цедил слова, сопровождая их скупым, но эффективным жестом, казалось, что это любующийся собой актер. Но такое впечатление было обманчивым. С. В. Лебедев никогда и ни перед кем не играл, он всегда оставался самим собой. Авторитет С. В. Лебедева среди сотрудников был необычайно высок, а добивался он его своим самоотверженным трудом и глубокой эрудицией. Благодаря своей настойчивости и умелой постановке научной работы С. В. Лебедев в короткое время сумел создать на кафедре нефти дружный научный коллектив, способный решать сложные исследовательские задачи.

К 1926 г. в нашей стране закончился восстановительный период. На повестку дня ставится вопрос об индустриализации страны и освобождении экономики от иностранной зависимости. Одной из важнейших проблем, требовавших скорейшего разрешения, была проблема синтеза каучука.

Чтобы привлечь внимание широких кругов научных и инженерно-технических работников к этому вопросу, ВСНХ принимает решение об объявлении конкурса на лучший способ получения синтетического каучука. В апреле 1926 г. в газетах появились объявления об условиях этого конкурса:

1. Искусственный каучук должен быть изготовлен из продуктов, добываемых в СССР, и представлять собой материал, после соответствующих манипуляций вполне сходный по своим свойствам с обычным вулканизированным каучуком. Конечный продукт не должен содержать примесей природного каучука ни в какой мере.

2. Качество искусственного каучука должно быть не ниже обычных средних качеств вулканизированного природного каучука.

3. Цена искусственного каучука не должна превышать средней мировой цены за последние 5 лет.

4. Способ изготовления каучука должен допускать массовую техническую выработку такового.

5. Срок представления образца каучука (2 кг) 1 января 1928 г.

6. Размер премий: 1-я — 100 тыс. руб., 2-я —

50 тыс. руб. Проекты и записки к ним должны были подаваться без подписей и сопровождаться запечатанным конвертом с девизом, фамилией и адресом участника конкурса, вскрываемым жюри лишь после присуждения премий. Вместе с подробным описанием способа получения каучука должна быть дана схема заводских установок с экономическими расчетами, чтобы можно было оценить себестоимость продукта.

Условия конкурса были очень жесткими. В очень короткие сроки требовалось выполнить огромную научную и технологическую работу. Кто возьмется за решение поставленной задачи? Несмотря на то, что в стране в этот период успешно работало много ученых (А. Е. Фаворский, Н. Д. Зелинский и другие), чьи работы по химии непредельных углеводов были широко известны, реальное участие в конкурсе приняли только двое: С. В. Лебедев и Б. В. Бызов. Оба ученых к этому времени успели многое сделать в области получения мономеров и изучения процессов их полимеризации и могли быть уверены в успехе. Кто из них победит?

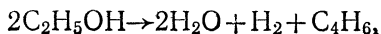
С. В. Лебедев был в первом ряду тех советских ученых, которые своим вдохновенным научным трудом активно способствовали индустриализации нашей Родины, активно участвовали в создании новых отраслей промышленности, обеспечивших Советскому государству полную экономическую независимость. Своим энтузиазмом и верой в успех начатого дела С. В. Лебедев сумел воодушевить своих молодых сотрудников и повести их по трудному пути новаторства, смелого научного дерзания и самозабвенного труда для достижения успеха в деле синтеза каучука. Узнав об объявленном конкурсе, он сразу же приступил к разработке метода синтеза каучука. С этой целью С. В. Лебедев организовал из своих учеников и сотрудников группу из семи человек, которая начала работать в лаборатории общей химии Военно-медицинской академии в Ленинграде. Основой для разработки метода получения синтетического каучука послужили экспериментальные работы, выполненные С. В. Лебедевым в период 1908—1912 гг.

Следует особенно подчеркнуть, что в выборе пути осуществления синтеза каучука С. В. Лебедев не стал

на путь слепого подражания природе, а пошел своим, оригинальным направлением. Это было смелое, новаторское решение, основанное на следующих посылах: 1) синтетический каучук, полученный из углеводов, не может полностью воспроизвести естественный растительный каучук, представляющий собой сложную многокомпонентную систему, в состав которой входят такие вещества, как белки, смолы, алкалоиды и другие продукты жизнедеятельности растений; их присутствие сильно сказывается на физико-химических свойствах каучука; 2) в качестве сырья для синтетического каучука необходимо выбрать такие продукты, производство которых широко налажено или может быть осуществлено в короткие сроки на существующих в нашей стране заводах. Исходя из этих соображений, С. В. Лебедев остановил свой выбор на бутадиене, получаемом из этилового спирта.

Приступая к работам по контактному разложению спирта, С. В. Лебедев прежде всего еще раз проверил описанный выше метод. Несколько изменив его, он получил значительно более высокие выходы бутадиена. Однако полученные выходы не удовлетворили его, и он решил совершенно по-новому вести процесс, предложив осуществлять одновременно и дегидратацию, и дегидрогенизацию спирта на смешанном катализаторе.

В те годы выбор катализаторов был крайне скуден. Благородные металлы, прежде всего платина, оксиды многовалентных металлов, минеральные кислоты — вот круг обычно применявшихся катализаторов. Не существовало и надежной теории подбора катализаторов. Механизм многих процессов был тайной за семью замками. Из всего сказанного становится ясным, какую грандиозную задачу поставил перед собой ученый. Для получения бутадиена из спирта в одну стадию ему необходимо было найти такой катализатор, который выполнял бы сразу несколько задач: отнимал от двух молекул спирта молекулу водорода и две молекулы воды и способствовал образованию бутадиена из оставшихся частей молекул спирта. Чтобы подобрать подходящую пару дегидрирующего и дегидратирующего компонентов, осуществляющую процесс по идеальному уравнению



нужно было испытать большое количество разных комбинаций катализаторов.

Два главных побочных процесса:

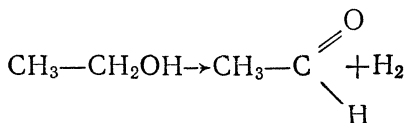


могут свести на нет процесс образования бутадиена.

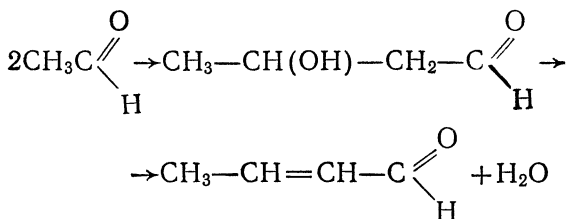
Полтора года отняла эта работа у С. В. Лебедева и его сотрудников. Только блестящая научная интуиция и огромный опыт в проведении различных химических процессов позволили С. В. Лебедеву наконец найти катализатор с таким соотношением составных частей, что под действием его удалось наладить получение бутадиена из спирта в одну стадию.

Главными составными частями катализатора были оксид цинка и оксид алюминия. Удачная комбинация компонентов катализатора позволила поднять выход бутадиена до 22%. Так родился способ получения бутадиена по способу С. В. Лебедева. Метод этот заключается в пропускании паров этилового спирта через катализатор при температуре 440—450°C. На этом сложном катализаторе совершается одновременно дегидрирование, дегидратация и конденсация, т. е. протекают как радикальные, так и ионные реакции.

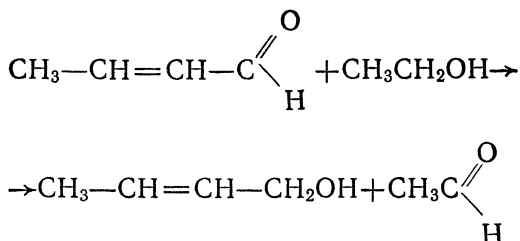
Первая стадия синтеза — дегидрирование этилового спирта в ацетальдегид:



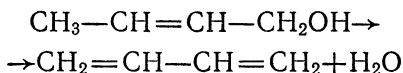
Далее происходит конденсация ацетальдегида, сопровождающаяся дегидратацией, причем образуется кротоновый альдегид:



Кротоновый альдегид в присутствии этилового спирта восстанавливается до кротилового спирта:



Кротиловый спирт дегидратируется с изомеризацией в бутadiен:



Превращение спирта в бутadiен осуществлялось в вертикальной установке, сконструированной С. В. Лебедевым (рис. 3). Установкой служил медный цилиндр длиной более метра и диаметром 10 см. Внутри этого цилиндра помещалась еще одна трубка. Между внутренней трубой и цилиндром загружался катализатор, который нагревался электроспиралью. Нагретые пары спирта подавались сверху, а продукты реакции выходили через нижнее отверстие. С помощью термopар непрерывно контролировалась температура в реакторе. Образующийся газообразный бутadiен поглощался кeросином или спиртом, а затем отгонялся и конденсировался в жидкость охлаждением. В полученном таким образом бутadiене было еще много уксусного альдегида. Поэтому далее его отмывали водой от ацетальдегида и подвергали ректификации. В очищенном продукте содержалось до 85% бутadiена.

В июле 1927 г. выход бутadiена составил более 20%. Это был несомненный успех. Но до окончания срока конкурса оставалось всего полгода. Для получения необходимых 2 кг каучука требовалось значительное количество бутadiена, от долей грамма нужно было переходить к килограммам. Надо сказать, что до этого времени группа С. В. Лебедева использовала только оборудование и реактивы лаборатории Военно-медицинской академии. Пока шли предварительные опыты, такое положение дел было терпимым, но при переходе к крупным сериям испытаний нового катализатора

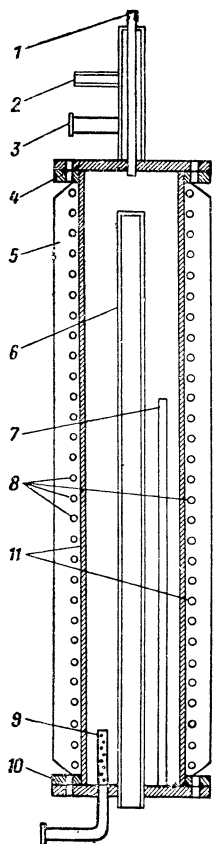


Рис. 3. Схема лабораторной установки контактирования:

1 — карман для термомпары, указывающей температуру паров спирта; 2 — труба; 3 — отверстие для подачи перегретых паров спирта; 4 — зажим; 5 — асбестовая вата; 6 — заглушенная трубка; 7 — карман для термомпары, указывающей температуру катализатора; 8 — обмотка трубы; 9 — труба для выхода продуктов реакции; 10 — зажим; 11 — труба из красной меди,

требовались и достаточно крупные средства. Через В. П. Краузе С. В. Лебедев обратился за помощью в райком партии. Секретарь райкома направил их к С. М. Кирову, возглавлявшему тогда ленинградскую партийную организацию. В. П. Краузе рассказал о той доброжелательности и горячем участии, с которыми встретил его С. М. Киров. По расчетам С. В. Лебедева для успешной работы группы нужна была сумма в 13 тыс. рублей. Ученым эта сумма казалась огромной, и они не были уверены, что их просьба будет удовлетворена. С. М. Киров, понимавший всю важность решаемой проблемы, без лишних слов подписал это прошение. В разговоре с В. П. Краузе он сказал, что для такого дела и большей суммы не жалко и что он не сомневается в успехе предпринятого дела, так как во главе группы стоит серьезный исследователь, хорошо подготовленный теоретически и имеющий большой опыт.

Полученная денежная помощь позволила закупить недостающие реактивы и материалы и привлечь квалифицированных рабочих для изготовления необходимой аппаратуры. В результате этих мер производительность установок повысилась и к середине ноября 1927 г. удалось получить необходимое количество бутадиена. Задача получения бутадиена из спирта с высоким выходом продукта была успешно решена.

Необходимо отметить, что в годы наших первых пятилеток получение бутадиена, а следовательно и каучука, из спирта было экономически оправдано, так как газодобывающая и нефтеперерабатывающая промыш-

ленность находились еще в стадии становления. Работа велась в основном со спиртом-ректификатом, получаемым из пищевого сырья. Кроме того, С. В. Лебедевым были поставлены опыты, доказывающие, что бутadiен с таким же хорошим выходом можно получать и из неочищенного спирта, а также из непищевого спирта, производимого гидратацией этилена, гидролизом целлюлозы и другими способами. Выступая в 1932 г. на VI Менделеевском съезде в Харькове, С. В. Лебедев обратил внимание делегатов на этот способ получения бутadiена. Он говорил тогда: «Мысль построить производство СК-Б на базе спирта из непищевых продуктов заманчива прежде всего потому, что спирт из непищевых продуктов обещает быть значительно дешевле спирта из картофеля или кукурузы... Особенно важные для нас пути к спирту — через древесину и газы крекинга — являются в достаточной мере благонадежными» *. И все же уже в те годы С. В. Лебедев, ясно представлявший себе пути технического прогресса, уделяет внимание и исследованиям переработки нефти в каучук. Именно поэтому в лаборатории ученого, наряду с работами по повышению выходов бутadiена из спирта, продолжается также изучение возможности получения бутadiена из нефти.

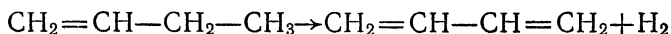
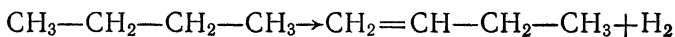
На первый план выдвигается проблема правильного выбора сырья.

С. В. Лебедев подробно исследует нефти различных месторождений и основные фракции перегонки их. Картина для всех исследованных нефтей была совершенно определенной: выходы бутadiена увеличивались при переходе от тяжелых фракций — мазута к более легким фракциям — бензину. Наибольший выход бутadiена наблюдался при использовании бензина из бакинской нефти с температурой кипения около 100°C, содержащего большое количество циклогексановых углеводородов. Этот результат подтвердил предположение С. В. Лебедева о том, что бутadiен в этих процессах получается при термическом разложении шестичленных циклических углеводородов с боковыми цепями. Для увеличения выхода бутadiена важное значение имеет также температура пиролиза.

* Сергей Васильевич Лебедев. Жизнь и труды, ОНТИ. Л., Химтеоретиздат, 1938, с. 469.

Эти исследования С. В. Лебедева отчетливо показали всю важность правильного, научно обоснованного выбора нефтяного сырья для получения бутадиена и других диеновых углеводородов, являющихся исходными веществами при получении каучуков. Они в большой степени помогли решению задачи расширения сырьевых ресурсов для производства каучука и замены пищевого сырья на непищевое.

В настоящее время бутадиен получают преимущественно не из этанола, а из бутана, входящего в состав газов нефтепереработки. Бутан подвергается каталитическому дегидрированию с образованием бутилена, который далее превращается в бутадиен:



Процесс происходит в контактных аппаратах при высокой температуре и пониженном давлении.

Получение бутадиена — это лишь первая из нескольких стадий, которые включает в себя весь процесс получения продукта. Следующей стадией является полимеризация.

В первых опытах для проведения процесса использовались толстостенные бутылки из-под лимонада. Полимеризаторы с прозрачными стенками имели свои преимущества: можно было непрерывно наблюдать за процессом образования каучука. А картина перед наблюдателем открывалась очень красочная. Вокруг серой проволоки из натрия вначале появлялось фиолетово-красное окрашивание, а затем жидкий бутадиен в этой области постепенно превращался в упругую полупрозрачную массу, похожую на какого-то моллюска или морскую водоросль. В течение недели вся масса бутадиена превращалась в полимер.

При получении каучука в ползаводских условиях стали пользоваться стальными аппаратами. Постепенно была отработана методика полимеризации. Смысл ее заключается в том, что в жидкий бутадиен, помещенный в стальной аппарат, способный выдержать повышенное давление, вводят 0,5 % от массы бутадиена металлического натрия в виде проволоки. Процесс полимеризации протекает с выделением большого количества теплоты, причем реакционная масса густеет и

уменьшается в объеме. Чрезвычайно важно было отрегулировать скорость процесса и обеспечить отвод теплоты. При высоком темпе ведения процесса и при недостаточном отводе теплоты образующийся каучук разлагается: вместо полимера получалась сажа. Кроме того, для предохранения каучука от окисления его необходимо стабилизировать, вводя в него добавки — антиоксиданты. Все эти трудности в конце концов были преодолены, и технология получения каучука была четко налажена.

Нужно отметить, что С. В. Лебедев планировал исследовать и другие инициаторы полимеризации. В плане, составленном в 1927 г., ученый перечислил как возможные инициаторы следующие вещества: сухие и влажные пероксиды щелочных металлов, пероксиды бария, органические пероксиды, коллоидную серу, продукты окисления скипидара и амилена, металлоорганические соединения и другие вещества. Из-за сжатых сроков работы С. В. Лебедев остановился на применении в качестве инициатора полимеризации уже хорошо зарекомендовавшего себя вещества — металлического натрия.

Основную работу по разработке своего метода С. В. Лебедев провел с помощью сотрудников в течение двух лет. Все, начиная от самой черновой работы по заготовке льда на Неве, закупки подсобных материалов в магазинах и т. д. до изготовления приборов и аппаратуры для лабораторных опытов, сотрудники делали своими руками. Сам С. В. Лебедев работал также в качестве прекрасного стеклодува, слесаря и электромонтера, если это нужно было для дела.

Чтобы сделать результаты исследований более полными, С. В. Лебедев вместе с А. А. Ивановым проводит испытания резиновых смесей и вулканизатов, полученных на основе синтезированного каучука. Именно тогда С. В. Лебедев сделал вывод, оказавшийся очень важным при переработке в резину различных синтетических каучуков. Оказалось, что при изготовлении резин из синтетического каучука применение тех рецептов, которые использовались для натурального продукта, совершенно невозможно. Ученый показал, что для увеличения прочности резины из синтетического каучука необходимо применять активный наполни-

тель — сажу. Этот прием широко применяется и в настоящее время при изготовлении резиновых изделий из синтетических каучуков.

Работа по синтезу каучука подходила к концу. В ходе исследований проявились лучшие качества С. В. Лебедева — крупного ученого, организатора советской науки. Основной чертой творческой работы С. В. Лебедева была его целеустремленность. Поставленная цель всегда была ему ясна, к ней он стремился, настойчиво и систематично преодолевая все встречающиеся препятствия. Прекрасный экспериментатор, С. В. Лебедев весьма критически относился к каждому эксперименту, никогда не делал поспешных выводов, но зато от раз сделанных выводов редко отказывался. Смелость в научных обобщениях являлась характерной чертой творчества С. В. Лебедева. Как только намечился первый успех в опытах по контактному разложению спирта, он переключил свое внимание и всех своих помощников на этот участок работы и вместе с ними занялся детальной экспериментальной разработкой отдельных вопросов. При постановке первых опытов С. В. Лебедев сам рассчитывал и конструировал контактные аппараты, сам стоял у первой большой лабораторной печи, сам изучал работу скрубберов, сам проводил процессы ректификации и полимеризации. Налаженный участок работы он затем передавал своим сотрудникам и всячески поощрял их инициативу в совершенствовании той или иной части общего труда.

Необходимо отметить, что уже на этой стадии исследований по созданию искусственного каучука большое внимание ученым уделял первый секретарь Ленинградского обкома партии С. М. Киров. Эту надежную поддержку партии и правительства С. В. Лебедев ощущал и в своей дальнейшей деятельности.

Наконец наступил долгожданный час, когда работа была завершена. В этот день, 29 декабря 1927 г., в лаборатории царило радостное оживление. В центре стола стоял большой кусок каучука светло-желтого цвета с резким запахом. С. В. Лебедев закончил описание процесса получения каучука. Образец упаковали в ящик и отправили в Москву под девизом «Диолефин». Теперь только осталось ждать решения конкурсного жюри.

ШИНЫ ИЗ СПИРТА

На конкурс были представлены пять работ. Кроме проекта «Диолефин», в жюри конкурса был представлен также способ Б. В. Бызова получения каучука из нефти под названием «В единении — сила». Еще две работы были посвящены экстрагированию каучука из растений. Из Италии пришла посылка с кусочком каучукоподобного материала, полученного, как было сказано в сопроводительном письме, из изопрена, но никаких подробностей способа не сообщалось. Таким образом, последние три работы не удовлетворяли условиям конкурса, и научно-техническая комиссия под председательством академика А. Е. Чичибабина отвергла их. Остались работы С. В. Лебедева и Б. В. Бызова, в которых были выполнены все условия конкурса, кроме одного: отсутствовала технологическая схема для промышленного производства. Для принятия окончательного решения комиссия должна была ознакомиться с обоими методами не только по представленным описаниям, но и с помощью контрольных опытов, поставленных в лабораториях С. В. Лебедева и Б. В. Бызова. Целью этих контрольных экспериментов было также установление точного состава исходного сырья и применяемых катализаторов.

В начале февраля 1928 г. члены конкурсного жюри приехали в Ленинград. Ими были тщательно проверены лабораторные журналы, осмотрено все помещение лаборатории. Особое внимание было уделено процессу получения катализатора. Предназначенная для опытов навеска катализатора была разделена на две части. Половина ее была вручена комиссии для последующего анализа, а другая половина загружена в нагретый реактор для подготовки катализатора к работе. Опыты назначили на восемь часов утра следующего дня. Осталось выполнить еще одну формальность: проверить качество исходного спирта. Одним из надежных методов установления чистоты жидкого вещества является определение его температуры кипения. Здесь не обошлось без курьеза. Из-за слишком интенсивного нагревания на бензиновой горелке пары спирта перегрелись, и термометр показал завышенную температуру. Это вызвало временное замешательство. Когда опыт по-

вторили на водяной бане, спирт закипел при 78°C. Утром пары спирта пропустили через катализатор и получили бутadiен. Затем мономер залили в бутылки, добавили туда натрий и закупорили. После этого лабораторию опечатали, и комиссия уехала. Через восемь дней возвратившиеся члены комиссии сняли с дверей печати и вошли в лабораторию. В оставленных ими бутылках был, несомненно, каучук.

Такой же тщательной проверке был подвергнут и способ, предложенный Б. В. Бызовым. Исходя из большей доступности мономера в способе С. В. Лебедева и возможности организации производства в кратчайшие сроки именно этот способ и был признан лучшим.

Решение комиссии не означало, что способ Б. В. Бызова был бесперспективным. Наоборот, в будущем планировалось получение каучука именно из нефти. Более того, Б. В. Бызов уже в те годы ставил вопрос о более широком использовании нефтяного сырья. В докладной записке на конкурс он писал, что каучук, возникая из нефти, окружен спутниками, нуждающимися в тонкой химической обработке для превращения их в нужные продукты; каучук не является единственным продуктом переработки нефти, а включается в процесс как одна из ветвей пиролиза, представляющего собой богатейший источник будущего технического органического синтеза. После конкурса Б. В. Бызов продолжил работы по пиролизу нефти. В 1929 г. станцию «Красный треугольник» обследовала специальная комиссия ВСНХ, которая подтвердила необходимость дальнейшей разработки процесса Б. В. Бызова. В 1931 г. был пущен опытный завод «СК-А», на котором применялся метод Б. В. Бызова. Однако выходы бутadiена были невысокими, и вскоре этот завод был слит с другим, где использовался способ С. В. Лебедева. Но это было уже позже, а в 1928 г. по итогам конкурса Высшим советом народного хозяйства были отпущены средства на улучшение и внедрение в заводскую практику метода С. В. Лебедева.

С осени 1928 г. разворачивается большая работа в этом направлении. С. В. Лебедев представил в Главное управление химической промышленности план дальнейших работ со всеми данными для строительства опытного завода. План этот был быстро утвержден.

При Ленинградском университете начала работать первая в мире лаборатория синтетического каучука. В это же время С. В. Лебедев взялся в течение двух лет получить необходимые данные для проектирования опытного завода. В лаборатории синтетического каучука была построена большая лабораторная установка из металла, которая выдавала до трех килограммов каучука в сутки. Результаты этой работы были еще раз проверены на одном из химических заводов. Накопленный опыт позволил уже в 1930 г. приступить к постройке опытного завода.

С самого начала строительства завода обком партии взял этот объект под свой контроль. Директором завода по рекомендации С. М. Кирова был назначен участник Октябрьской революции, большевик Г. В. Пеков. При назначении на новый пост С. М. Киров осветил Г. В. Пекову огромное народнохозяйственное значение каучука и рекомендовал прежде всего познакомиться с самим изобретателем синтетического каучука. Позже Г. В. Пеков вспоминал, что уже во время первой встречи простые и понятные разъяснения ученого, его открытое и доброжелательное отношение к людям, его твердая уверенность в возможность осуществления практического синтеза каучука произвели сильное впечатление на нового директора. Многие поразило Г. В. Пекова в ученом: его эрудиция, богатство души и даже сам образ жизни. Как-то одну из первых встреч с директором С. В. Лебедев назначил у себя на квартире. По дороге тот думал, что попадет в огромную квартиру с роскошной обстановкой. А увидел обычную квартиру, где было только самое необходимое да на стенах висели картины и гравюры жены ученого. Ясно было видно, что С. В. Лебедев не тратит себя на мелочи жизни. С. В. Лебедев и Г. В. Пеков быстро подружились и прекрасно дополняли друг друга. В течение всего этого периода ученого можно было видеть в различных корпусах завода. Он успевал следить и за конструированием заводской контактной печи, и за разработкой метода анализа мономера и полимера, и находил себе десятки других дел.

Одновременно со строительством опытного завода создавалась и заводская исследовательская лаборатория. В ее проектировании и оборудовании аппарату-

рой С. В. Лебедев также принял самое горячее участие. По отзывам специалистов, построенная лаборатория была одной из лучших в Советском Союзе.

И вот пришла пора пуска завода. Первыми были включены аппараты получения бутадиена. Этот процесс идет довольно быстро, и вскоре на заводе скопилось мономер в количестве, достаточном для загрузки одного полимеризационного аппарата. Аппарат загрузили и стали ждать, когда в нем образуется каучук. Цех полимеризации был расположен в длинном помещении. С одной стороны тянулись окна, а на противоположной стене висели в ряд полимеризационные аппараты. В эти дни у аппаратов всегда можно было увидеть людей, заглядывающих в крошечный глазок из толстого стекла. Частенько бывал здесь и С. В. Лебедев. Полтора месяца длилось томительное ожидание. Наконец, в феврале 1931 г. С. В. Лебедев разрешил открыть аппарат. Все собрались у полученного каучука, который имел вид огромного полупрозрачного пирога. Это была победа! Впервые в заводском масштабе был получен синтетический каучук. На завод приехал С. М. Киров и лично поздравил всех с успехом.

В 1931 г. Центральный Исполнительный Комитет СССР наградил С. В. Лебедева орденом Ленина.

Появление в печати краткого сообщения о выпуске первой партии синтетического каучука в СССР на Западе было встречено с большим недоверием. Капиталистическая пресса на все лады старалась опровергнуть сообщение из Советского Союза. В те дни американский изобретатель Т. Эдисон, который сам тоже пробовал получать искусственный каучук, заявил в интервью журналистам. Он сказал, что известие о получении в Советском Союзе синтетического каучука невероятно. Этого никак нельзя сделать. Все сообщение — ложь. Из собственного опыта и опыта других ясно, что вряд ли возможно получение синтетического каучука вообще, особенно в России, где исходный материал обходится очень дорого. Заявление Т. Эдисона напечатали почти все западные газеты. Но в данном случае изобретатель ошибался.

Разработанный С. В. Лебедевым метод получения каучука успешно прошел проверку на опытном заводе. На основании полученных результатов правитель-

ство приняло решение о немедленном переходе к строительству крупных заводов синтетического каучука.

Учитывая огромное значение поставленной задачи, Всесоюзный совет народного хозяйства отнес строительство этих заводов к числу наиважнейших строек.

В первую очередь нужно было решить вопрос о размещении будущих заводов. При решении этого вопроса учитывались многие факторы: близость источников сырья, наличие энергетических ресурсов, рабочей силы и потребителей готовой продукции. С учетом всех этих факторов заводы решено было строить в городах Ярославле, Воронеже и Ефремове. Особое внимание уделялось первенцу стройки — Ярославскому заводу. В октябре 1930 г. началось проектирование завода. Оно велось той же группой специалистов, которые раньше проектировали опытный завод в Ленинграде. Несмотря на все трудности проектирования и подготовки необходимой документации, уже в июне 1931 г. началось строительство завода. Примерно через месяц началось возведение и завода в Воронеже.

Строительство заводов и организация производства на них требовали квалифицированных инженерно-технических кадров. Эта задача решалась как привлечением специалистов из других отраслей промышленности, так и обучением и подготовкой молодых специалистов. Вслед за Ленинградским химико-технологическим институтом подготовку специалистов по синтетическому каучуку начали Ивановский химико-технологический институт и Ярославский химический техникум. Вскоре на строящиеся заводы стали поступать молодые специалисты, многие из которых вырастали в крупных инженеров.

Поскольку процесс получения каучука в крупном масштабе еще не был детально изучен, наряду с освоением производства требовалось проведение серьезной научно-исследовательской работы. По предложению С. В. Лебедева, при Ярославском заводе синтетического каучука организуется центральная научно-исследовательская лаборатория. Из этой лаборатории впоследствии вышли крупные ученые: Б. А. Долгопоск, В. В. Дьяконов и другие.

Для строящихся заводов синтетического каучука требовалось совершенно новое оборудование. Для уско-

рения выполнения заказов к работе были привлечены около 40 заводов. Не все заводы выполняли в срок поставки, часть оборудования поступала с недоделками. Все это тормозило введение в строй цехов завода. Выполнение некоторых заказов сдерживалось ввиду отсутствия остродефицитных материалов. В этих случаях приходилось искать какие-то другие решения. Так, С. В. Лебедеву стало известно, что изготовление реторт 180 кольцевых контактных печей задерживается из-за отсутствия меди. Для решения вопроса о замене дефицитной меди другим материалом он посылает молодого инженера А. В. Грум-Гржимайло в Ярославль. Такое оперативное вмешательство позволило заменить конструкцию печи и ускорить строительство завода.

В первых числах июля 1932 г. Ярославский завод дал первую партию каучука. В адрес коллектива завода поступили приветственные телеграммы из многих городов страны. С выдающейся победой поздравил коллектив завода С. М. Киров. «Пуск Вашего завода, — писал он в телеграмме, — овладение техникой нового, не только в СССР, но и для всего мира, производства, являясь крупнейшей победой на фронте борьбы за технико-экономическую независимость Советского Союза, свидетельствует о том, что нет таких крепостей в современной технике, которых не взял бы рабочий класс под руководством большевиков» *.

7 июля 1932 г. в Ярославль приехал С. В. Лебедев. До открытия торжественного заседания, посвященного пуску завода синтетического каучука, еще оставалось около двух часов, и ученый, несмотря на усталость после дороги, поехал на завод. Группа инженеров во главе с директором завода провела С. В. Лебедева по всем цехам. Вначале ученого привели в контактный, или печной, цех. По металлической лестнице все спустились в шихтовальное отделение, где происходит составление исходной смеси — шихты. Сюда же по железной дороге доставляют спирт. С. В. Лебедев прошел вдоль мерников, центробежных насосов, приборов для определения плотности шихты. Всюду чистота и порядок. Людей немного, и каждый занят своим делом.

*Цит. по кн.: Митькова Т. Н. Первенец СК. Ярославль, 1965, с. 44.

Затем С. В. Лебедев с инженерами прошел в спирто-испарительное отделение. Внимательно осмотрев первые два отделения, С. В. Лебедев посоветовал сократить длину трубопроводов, а используемые аппараты разместить более рационально.

Наконец, почетного гостя привели в контактное отделение. До этого контактные печи пламенного типа С. В. Лебедев видел только в чертежах. Здесь же эти огромные агрегаты ученый увидел впервые в виде готовых изделий. Перед ним стояли высокие цилиндрические сооружения из огнеупорного кирпича. В них через несколько форсунок подавалось топливо в смеси с воздухом. При сгорании топлива сильно нагревается внутренняя часть печи — муфель. Через отверстие — «глазок» — видно, как бушует пламя в печи. В муфели по кругу стоят около трех десятков реторт — высоких стальных труб, наполненных мелко раздробленным катализатором, состав которого так хорошо был известен С. В. Лебедеву. В реторты поступают пары спирта, который под действием катализатора превращается в бутadiен. Вместе с основным продуктом получают и различные примеси. Очистка бутadiена от примесей проводится в цехе конденсации — ректификации. Здесь мономер вначале отделяется от легко удаляемых примесей: водорода, воды, ацетальдегида и неразложившегося спирта. Окончательная очистка бутadiена производится в «газовом» отделении, где с помощью адсорбции примесей и перегонки под пониженным давлением получают достаточно чистый продукт.

Закончив осмотр цехов по получению и очистке мономера, С. В. Лебедев направился в цех полимеризации. По пути в этот цех инженеры завода поделились с ученым своими заботами. С. В. Лебедев записал соображения, высказанные инженерами завода с тем, чтобы проверить их у себя в лаборатории.

В дни пуска завод работал не на полную мощность. В цехе полимеризации большая часть полимеризаторов стояла незагруженной, в остальных шла полимеризация. В ближайшие часы выгрузки каучука не намечалось, и инженеры показали С. В. Лебедеву партию каучука, полученного несколькими часами раньше. Недалеко от одного из полимеризаторов высилась золотис-

тая масса ярославского каучука. При виде его С. В. Лебедева охватило волнение. Для него это были счастливые минуты. Радостно было сознавать, что многолетняя напряженнейшая работа, потребовавшая затрат стольких сил и здоровья, вылилась в создание новой крупной отрасли народного хозяйства, без которой с этого времени стала немыслимой современная промышленность.

Вечером того же дня в городском театре состоялось торжественное заседание, посвященное пуску завода. На столе президиума лежал большой кусок полученного на заводе каучука. На трибуну поднялся С. В. Лебедев. Ученый несколько раз пытался начать говорить, но его слова заглушали аплодисменты. Когда зал умолк, С. В. Лебедев произнес волнующую речь о том, что с момента первых лабораторных работ и до получения каучука в производстве прошло всего только пять лет. Он сказал, что они являются свидетелями получения первых сотен килограммов каучука на мощном, прекрасно оборудованном промышленном предприятии. Ученый отметил, что таких темпов практического решения важнейших научных вопросов в мировой практике еще не было.

В октябре 1932 г. первую продукцию выдал Воронежский завод. Пуском завода руководили специалисты, прошедшие хорошую практику в Ленинграде у С. В. Лебедева и на Ярославском заводе. Среди них был ближайший помощник С. В. Лебедева В. П. Краузе. С пуском заводов в Ярославле и Воронеже в Советском Союзе была заложена основа развития промышленности синтетического каучука. Страна избавилась от иностранных поставок важного стратегического материала.

Этот успех был бы неполным, если бы ученые не научились превращать синтетический каучук в резину. Для натурального каучука этот процесс был открыт давно, а из искусственного каучука резину еще никто не получал.

Привыкшие иметь дело с натуральным каучуком работники резиновой промышленности смотрели на синтетический каучук как на суррогат, который можно применять только для изготовления цельнолитых подошв. Такое недоверие было связано с отсутствием

технологических приемов, которые необходимо применять при переработке синтетического каучука. Решением этого вопроса занялся опять же С. В. Лебедев. В заводской, лаборатории под его руководством были разработаны рецепты изготовления резиновых изделий из синтетического каучука. На опытном заводе был пущен цех обработки синтетического каучука, в котором наладили изготовление протекторов, шин, прорезиненной ткани и т. п.

Первые образцы резины из бутадиенонатриевого каучука были изготовлены С. В. Лебедевым еще в 1927 г. По рецептуре, принятой в производстве галош из натурального каучука, была изготовлена резиновая пластина и испытана на прочность. Из заводского каучука первые образцы резины были получены в апреле 1930 г. С осени 1930 г. С. В. Лебедев предпринимает систематические исследования свойств резины, получаемой из синтетического каучука.

Итоги исследований по переработке синтетического каучука в резину подвела состоявшаяся в 1931 г. в Ленинграде конференция. На ней С. В. Лебедев рассказал о результатах, полученных им в лаборатории опытного завода и продемонстрировал участникам конференции резиновые изделия: автопокрышку, галошу, резиновый плащ, эбонит, электротехнические изделия. Часть этих экспонатов уже находилась в эксплуатации в течение нескольких месяцев.

Окончательное признание синтетический каучук завоевал после Каракумского автопробега летом 1933 г., целью которого было проверить на практике качество покрышек из синтетического каучука. В пробеге по маршруту Москва—Ташкент—Красноводск—Баку—Москва участвовала 21 машина. На этом маршруте шины подвергались тяжелым испытаниям. После возвращения колонны машин в Москву была назначена комиссия, которая тщательно осмотрела шины и пришла к несколько неожиданному заключению, что шины из искусственного каучука выдержали испытание лучше, чем шины из натурального каучука. Выявленные частные дефекты позволили улучшить технологию изготовления высококачественных резин из синтетического каучука.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЙ ЧЛЕН АКАДЕМИИ НАУК СССР

С конца 1928 г. С. В. Лебедев сосредоточивает все свои усилия, энергию на работах, непосредственно связанных с улучшением качества каучука и отработки всех операций его получения. Как только на опытном заводе было закончено строительство лаборатории, ученый переносит туда все основные работы, проводившиеся раньше в университете. Он постепенно сокращает свою деятельность как лектор, а в 1930 г. совсем уходит из университета, где проработал более 25 лет.

С энтузиазмом взялся С. В. Лебедев за оборудование заводской лаборатории и организацию в ней научной работы. Из разных городов страны и из-за границы поступает в нее новейшая химическая аппаратура, приборы для испытания эластичности и износостойкости резины, разнообразная химическая посуда, вытяжные шкафы, реактивы. Вскоре в лаборатории закипела работа. Перед сотрудниками ставятся перспективные задачи, позволяющие осветить самые различные стороны производства каучука. Лаборатория становится основным научным и координирующим центром по проблемам синтеза и технологии каучука, а С. В. Лебедев — непререкаемым авторитетом в этой области. Ученый входит в состав всех комиссий и советов, занимающихся проблемами синтеза каучуков, получением резин, процессами полимеризации. Ко всем вопросам, связанным с дальнейшим прогрессом химической промышленности, он подходит с государственных позиций. К С. М. Кирову как-то пришла группа химиков, которые другим способом тоже получили синтетический каучук. С. М. Киров посоветовал показать этот каучук С. В. Лебедеву.

Сможет ли С. В. Лебедев объективно подойти к оценке их открытия, ведь у него «свой» каучук? После разговора с С. В. Лебедевым они рассказывали, как добросовестно принял их известный ученый и сколько дал полезных советов. На прощание он сказал, что в интересах страны необходимо иметь разнообразные каучуки с разнообразными свойствами и чем больше будет видов каучуков, тем стремительнее будет происходить технический прогресс и тем скорее будет реше-

на задача превращения СССР в передовую, мощную державу.

С развитием промышленности синтетического каучука встал вопрос о подготовке для нее квалифицированных специалистов. При участии С. В. Лебедева на опытном заводе организуется техникум. Он стал готовить специалистов для всех участков производства каучука и резины. В 1932 г. в Ленинградском химико-технологическом институте создается первая в мире кафедра синтетического каучука. С. В. Лебедев взялся руководить научно-исследовательской работой кафедры и участвовать в составлении программы занятий студентов.

Работа в заводской лаборатории становилась все обширнее, а тематика исследований — более глубокой. Чтобы высвободить еще больше времени для успешного развития этих исследований, С. В. Лебедев отказывается от преподавания в Военно-медицинской академии.

В феврале 1929 г. за крупные успехи в синтезе каучука С. В. Лебедев был избран в члены-корреспонденты, а в марте 1932 г. стал действительным членом Академии наук СССР.

Избрание в академики позволяет С. В. Лебедеву организовать в Академии наук собственную лабораторию. В конце 1933 г. он с увлечением и большим подъемом приступает к созданию лаборатории высокомолекулярных соединений. Из этой лаборатории вскоре вырос целый институт.

Работа в Академии наук СССР позволила С. В. Лебедеву полностью проявить все замечательные качества ученого нового типа. В Академию наук пришел ученый-организатор, отлично знающий не только теорию, но и все тонкости промышленных процессов и умеющий по-государственному решать научные задачи. При социализме наука приобрела коллективный характер, и умение руководить коллективом ученых и правильно оценивать первоочередность и важность поставленных задач — вот те важнейшие требования, которые стала предъявлять жизнь руководителям всех рангов, начиная от заведующего отделом и кончая президентом Академии наук СССР.

Из Воронежа С. В. Лебедев приезжает в Москву,

где в марте 1934 г. участвует в обсуждении состояния промышленности синтетического каучука и перспектив его развития. Вскоре управление химической промышленности проводит двухдневное техническое совещание директоров заводов синтетического каучука, на котором выступает С. В. Лебедев. Ученый подводит некоторые итоги деятельности заводов, отмечает их успехи, указывает на недостатки в производстве и намечает пути их устранения. После окончания совещания С. В. Лебедев вместе с директором завода выезжает в Ефремов. Поездка порадовала С. В. Лебедева. Ефремовский завод работал ритмично, без перебоев. Здесь уже учли опыт построенных ранее заводов.

Возвращался С. В. Лебедев в Ленинград в приподнятом настроении, полный новых планов и идей. В пути он почувствовал недомогание, на которое поначалу не обратил внимания. Когда болезнь стала развиваться — а это был сыпной тиф, — то спасти ученого оказалось невозможным. 2 мая 1934 г. С. В. Лебедев скончался. В Александро-Невской лавре появился строгий гранитный памятник с барельефным портретом ученого и надписью: «Сергей Васильевич Лебедев — изобретатель синтетического каучука».

«БЕСКОНЕЧНОЕ МНОГООБРАЗИЕ»

С именем С. В. Лебедева связан важнейший этап в длинной истории каучука. Интерес к этому необычному материалу то падал, то вновь возрастал на протяжении целого ряда столетий.

Каучук был известен южноамериканским индейцам с незапамятных времен. В лесах, где они проживают, встречается гигантское дерево — гевея. Ими было замечено, что если надрезать кору гевеи, то из ранки вытекает млечный сок — латекс. Индейцы собирали латекс и на различных глиняных формах коптили его в дыму костров из пальмовых листьев. Получающийся «каучук», что в переводе с языка племени тупи-гуарани означает «слезы дерева», использовался для изготовления мячей, культовых фигурок, непромокаемой обуви, посуды для хранения воды.

Первое знакомство европейцев с каучуком произошло около пяти столетий тому назад. Неутомимый мо-

реплаватель Христофор Колумб во время второго путешествия в Америку в 1493 г. достиг берегов острова Гаити. Здесь он вместе со своими матросами впервые увидел игру индейцев с мячом, изготовленным «из эластичной древесной смолы». Несмотря на большую массу, мяч высоко подпрыгивал и легко отскакивал от препятствий.

Колумбу и его современникам каучук показался забавной игрушкой и только. Время каучука как ценного технического материала еще не настало. О нем надолго забыли.

В 1735 г. Парижская Академия наук направила в Южную Америку географическую экспедицию для измерения дуги земного меридиана. Это необходимо было для расчетов размеров Земли. Экспедиция провела в тропиках более восьми лет. В ее составе был Ш. де Кондамин — почетный член Петербургской Академии наук. Он заинтересовался каучуком и, менее чем за год, собрал обширный материал о его применении. В 1736 г. Парижская Академия наук опубликовала подробный отчет Ш. де Кондамина о добыче, переработке и применении каучука. По этому отчету европейцы впервые подробно ознакомились с каучуком. Возвратившись во Францию, Ш. де Кондамин привез дополнительные сведения об этом природном материале и индейских изделиях из него.

Заинтересовавшись необычными свойствами каучука, друг Ш. де Кондамина Ф. Френо решил еще подробнее исследовать все, что с ним связано. С этой целью в 1751 г. он пробирается далеко вверх по течению реки Амазонки, входит в доверие к индейскому племени и получает возможность присутствовать при всех операциях получения каучукового изделия. В своем докладе Французской Академии наук Ф. Френо описывает добычу латекса и изготовление из него бутылок, башмаков, мячей и водонепроницаемых лодок.

Образцы, привезенные в Европу Ш. де Кондамином и Ф. Френо, позволили провести механические, а затем и химические исследования каучука. Оказалось, что каучук — высокоэластичный прочный материал. При действии внешних нагрузок он может растянуться в 10—14 раз по сравнению с первоначальной длиной.

Эластичность сохраняется и при повышении температуры, и при охлаждении образца.

Изделия из каучука, доставлявшиеся из Южной Америки, привлекали все большее и большее внимание европейских ученых. Однако вопрос о производстве предметов из каучука мог быть решен только в том случае, если бы удалось найти подходящий для него растворитель. Еще Ф. Френо обнаружил, что латекс очень неустойчив и быстро сворачивается в комочки. Поэтому о перевозке латекса из Америки в Европу не могло быть и речи. Начались лабораторные исследования с целью отыскания подходящих растворителей. В 1761 г. французским ученым К. Маке и В. Эррисану удалось установить, что свернувшийся или осевший после копчения на глиняных формах каучук можно растворить в ореховом масле. Позже оказалось, что для этой цели подходят также скипидар, эфир и подобные им растворители.

Обмакивая в полученный раствор металлические стержни К. Маке получил первые каучуковые трубки. Их стали использовать химики, виноделы и медики. Поиски технического применения каучуковых растворов продолжались. В 1779 г. Ж. Бернар изготовил водонепроницаемые шланги, пропитав плетеные трубки раствором каучука. В 1783 г. Ш. Шэрлиер подобным же образом изготовил воздушный шар, и с тех пор каучук неизменно применялся во всех летательных безмоторных аппаратах. В 1791 г. С. Пиль пытался изготовить плащ, покрывая каучуком ткань. Однако успеха в этом он не достиг.

Промышленное производство каучуковых изделий сильно сдерживалось дороговизной и ограниченностью источников растворителей. У многих ученых сложилось такое впечатление, что каучуковые изделия еще долгое время будут оставаться музейной редкостью, а их получение не выйдет за пределы лабораторий и кустарных мастерских. Однако развивающаяся коксохимическая промышленность вскоре дала в руки химиков новый, очень дешевый растворитель. В 1819 г. английскому химику и фабриканту К. Макинтошу удалось доказать, что жидкие отходы производства светильного газа, названные сольвентом-нафта, хорошие растворители каучука. На базе этого открытия

К. Макинтош в 1823 г. развернул производство водонепроницаемой ткани, которая получалась путем склейки двух слоев ткани тонким слоем каучука. Непромокаемые плащи получили название «макинтошей». В 30-х гг. XIX в. первые фабрики каучуковых изделий появились во Франции, США, России и других странах. Казалось, что теперь производство плащей, трубок, шлангов, галош и других предметов будет непрерывно расширяться.

Но в процессе использования каучуковых изделий выявился их огромный недостаток — высокая чувствительность к изменениям температуры: в жаркую погоду каучук размягчался и становился липким, а при похолодании, наоборот, затвердевал и давал трещины. Как устранить этот недостаток? Ученые разных стран начали ставить эксперименты с различными добавками к каучуку, чтобы улучшить его свойства. Наконец, в 1832 г. химик Ф. Людерсдорф обнаружил, что каучук можно сделать более твердым после обработки его раствором серы в скипидаре при нагревании, но это наблюдение не привлекло к себе внимания.

В 1839 г. американец Ч. Гудьир, проводя опыты с сырым каучуком, заметил, что при нагревании его с серой каучук становится прочным и упругим и не теряет эластичности при нагревании и охлаждении. Процесс этот по имени древнеримского бога огня Вулкана был назван «вулканизацией», а получающийся при этом продукт — резиной. В 1843 г. англичанин Т. Хэнкок независимо от Ч. Гудьира открыл способ вулканизировать каучук погружением его в расплавленную серу, а в 1846 г. А. Паркс установил, что вулканизацию каучука можно проводить без нагревания в растворе хлористой серы S_2Cl_2 . С открытием вулканизации перед резиновой промышленностью открылись новые перспективы, и уже в 50—60-х гг. XIX в. появляются крупные предприятия по производству резиновых изделий. Таким образом, примерно в течение столетия — с середины XVIII в. по середину XIX в. — достаточно подробно были изучены механические свойства каучука, подобран дешевый растворитель — сольвент-нафта и открыто явление вулканизации. Теперь на повестку дня встал вопрос о химической природе каучука.

XIX в. ознаменовался расцветом многих экспери-

ментальных и теоретических наук, среди которых была и органическая химия. Химики первой половины XIX в. провели огромную систематическую работу по изучению химических и физических свойств различных природных продуктов и их составных частей. Под их пристальным вниманием оказались лекарственные и ароматические вещества, эфирные масла и природные красители. В лабораториях изучали состав и строение целлюлозы, крахмала, белков, алкалоидов и других продуктов растительного и животного происхождения. Главным методом исследования сложных веществ служила сухая перегонка. С ее помощью и были выполнены первые опыты по каучуку.

Интересно было наблюдать за поведением каучука при нагревании. При температуре 120°C каучук начал размягчаться и превращался в так называемое «каучуковое масло». Если температуру повышали до 250°C , каучук разлагался с выделением паров белого цвета, а «каучуковое масло» приобретало бурю окраску, затем чернело и затвердевало.

Первые химические анализы «каучукового масла» выполнил английский ученый А. Юр в 1822 г. Несмотря на загрязненность каучука смолами, белками и другими примесями, он сумел показать, что каучук состоит всего из двух элементов: углерода и водорода. Правда, количественные соотношения элементов, полученные А. Юром, оказались неточными.

Публикация первых данных о химическом составе каучука привлекла внимание М. Фарадея. В 1826 г. он повторил опыты А. Юра и подтвердил его вывод об углеводородной природе каучука. Полученная М. Фарадеем при термическом разложении каучука углеводородная смесь состояла из двух фракций: одна кипела в интервале температур $207\text{—}232^{\circ}\text{C}$, а другая при $41\text{—}54^{\circ}\text{C}$. На основании опытов М. Фарадея У. Бернارد в 1833 г. запатентовал способ получения растворителя каучука.

Все ученые, изучавшие каучук, ставили своей задачей найти его химическую формулу. Однако значительная загрязненность продукта, а также несовершенная лабораторная техника затрудняли ее выполнение. Только в 1834 г. Ж. Дюма сумел достаточно точно определить химический состав летучей фракции перегон-

ки каучука. Оказалось, что она содержит 88% углерода и 12% водорода, что соответствует форме C_5H_8 .

Важным этапом в исследовании каучука послужили работы К. Химли. Для разделения паров, образующихся при разложении каучука он воспользовался фракционной перегонкой. К. Химли получил низкокипящую фракцию, которую назвал «фарадеином» в честь знаменитого ученого, и высококипящую жидкость, названную «каучином». Исходя из результатов количественного анализа, К. Химли приписал полученным продуктам формулы C_5H_8 и $C_{10}H_{16}$.

Опыты ученых следовали один за другим. Исследованиями каучука занялся Ю. Любих с учениками. Каучук исследовал и Я. Берцеллиус — авторитетнейший химик первой половины XIX в. Менее именитые ученые: У. Грегори, А. Бушарда, Г. Глэдстон, У. Гибберт — тоже внесли свой вклад в изучение актуального вопроса. Основные результаты, полученные первыми исследователями каучука, подтвердили его углеводородный состав, установленный А. Юром. В то же время экспериментальные данные по количественному составу каучука оказались очень противоречивыми. Виной тому было отсутствие надежных методов разделения углеводородных смесей, нестандартность и сильная загрязненность образцов каучука, различие условий опытов.

Полную ясность в этот запутанный вопрос внесли исследования Г. Вильямса. Он проводил сухую перегонку каучука очень медленно, при возможно низкой температуре, не давая каучуку осмолиться. Из продуктов перегонки каучука Г. Вильямс выделил две главные фракции. Низкокипящую фракцию, имевшую состав C_5H_8 , он назвал изопреном. Это название сохранилось до сих пор. Вторая фракция, состава $C_{10}H_{16}$, кипела при температуре $170^\circ C$ и оказалась идентичной с каучином, полученным К. Химли.

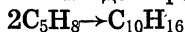
На основании результатов исследования Г. Вильямс сумел распознать генетическую связь между изопреном, каучином и каучуком. Оказалось, что каучин — это димер изопрена. Сам же каучук — полимер изопрена и имеет то же соотношение составных частей, что и изопрен. В статье «Об изопрене и каучине», опубликованной в 1862 г., Г. Вильямс писал, что атомный

состав каучука, оказывается, выдерживает те же самые простые соотношения, имеющиеся в углеводородах, которые получаются при его разложении под действием теплоты. Состав каучука совпадает с составом изопрена и каучина, как это обнаружено анализом. Таким образом, идея о полимерной связи между изопреном, каучином и каучуком была высказана Г. Вильямсом впервые и оказала большое влияние на последующие исследования каучука и изопрена. Г. Вильямсу принадлежит и одно из первых наблюдений полимеризации изопрена под действием кислорода. Оказалось, что если оставить изопрен на воздухе в течение нескольких месяцев, он становится вязким, а при перегонке его с азотом может даже превратиться в белую пористую эластичную массу.

После создания в 1861 г. А. М. Бутлеровым теории химического строения идеи этой теории стали широко проникать в науку и использоваться в исследованиях ученых.

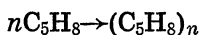
Из теории А. М. Бутлерова следовал, в частности, вывод о способности непредельных соединений полимеризоваться, т. е. образовывать соединения, имеющие тот же состав, но более высокую относительную молекулярную массу. Основываясь на этом выводе, А. М. Бутлеров в 1873 г. доказал особенность непредельного углеводорода изобутилена полимеризоваться под действием серной кислоты и хлорида цинка. Из теории А. М. Бутлерова следовало, что и изопрен, являющийся непредельным углеводородом, должен давать полимерные соединения.

Первым, кто попытался это доказать, был французский ученый Г. Бушарда. В 1875 г. он сделал попытку превратить изопрен в полимерный продукт. С этой целью Г. Бушарда сухой перегонкой каучука получил изопрен, а затем нагревал его в течение нескольких часов при температуре 280—290°C в запаянных трубках в атмосфере оксида углерода (IV). В этих опытах каучук не получился. Как показал позднее С. В. Лебедев, при такой высокой температуре процесс идет, в основном, в сторону образования димера изопрена:



Наибольший интерес представляет работа Г. Бушарды, выполненная в 1879 г. Ученый добавил к изо-

прему избыток концентрированного раствора соляной кислоты и оставил его в запаянной трубке на три недели. При вскрытии трубки оказалось, что некоторая часть изопрена превратилась в твердый каучукоподобный продукт. Полученное вещество по составу соответствовало каучуку, обладало эластичностью и другими характерными свойствами каучука. Таким образом, Г. Бушарда впервые синтезировал каучук, осуществив превращение:



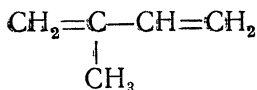
Это открытие имело большое принципиальное значение, так как был получен каучук при помощи химического синтеза в лаборатории в присутствии катализатора. Однако изопрен был получен из природного каучука, и поэтому работа Г. Бушарды представляла только теоретический интерес, поскольку бессмысленно было получать каучук из... каучука.

Через три года англичанин У. Тилден повторил опыты Г. Бушары по полимеризации изопрена. Источником изопрена У. Тилдену служил не каучук, а скипидар, в качестве катализатора процесса полимеризации был испробован хлористый нитрозил NOCl . В результате полимеризации получилась густая сиропообразная жидкость, в которой плавало несколько больших желтоватых кусков каучука. У. Тилдену удалось также доказать, что процесс полимеризации изопрена, хоть и очень медленно, может протекать самопроизвольно, в отсутствии катализаторов. Говоря о склонности изопрена к полимеризации, У. Тилден указывал, что этот процесс представляет практический интерес, так как появляется возможность осуществить получение синтетического каучука в промышленном масштабе.

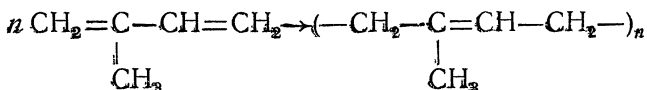
Таким образом, У. Тилден ставит на повестку дня вопрос о синтезе каучука. Для решения этой задачи необходимо было отыскать дешевые и доступные источники изопрена, а для этого предстояло хорошо изучить химическую природу этого углеводорода.

Заслуга в изучении и доказательстве структуры изопрена принадлежит русским ученым. В последней четверти XIX в. в лабораториях А. М. Бутлерова и других русских химиков интенсивно ведутся работы по синтезу и изучению химических свойств непредельных углево-

дородов. Исследования проводят И. Л. Кондаков, В. Н. Ипатьев, А. Е. Фаворский и другие ученые. Среди непредельных углеводородов тщательно изучался изопрен. Наконец, в 1897 г. В. Н. Ипатьеву удалось установить структуру изопрена. Его молекулярная формула выглядит так:

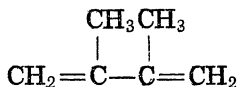


Процесс полимеризации изопрена отражает следующая схема:



Установление строения изопрена, а позднее и схемы его полимеризации, во многом способствовало дальнейшему успешному развитию работ по синтезу каучука.

Исследования, связанные с получением мономеров и их полимеризацией, становятся все более интенсивными. Русский химик А. М. Беркенгейм в 1895 г. нашел, что при нагревании полимеризуется другой диеновый углеводород — пиперилен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Несколькою годами раньше другой русский ученый Н. Н. Мариуца синтезировал ближайший гомолог изопрена — диметилбутадиен, или диизопропенил



и отметил способность этого соединения полимеризоваться под действием минеральных кислот. Особенно подробно изучил процесс полимеризации этого углеводорода И. Л. Кондаков. В результате опытов он получил белую губчатую каучукоподобную массу. Работа по синтезу полидиметилбутадиена была выполнена И. Л. Кондаковым настолько тщательно, что его исследование с очень небольшими изменениями было положено в основу промышленного производства метилкаучука.

Вот такие работы были проведены по химии каучука к началу работы С. В. Лебедева над проблемой получения и полимеризации бутадиена.

С. В. Лебедев считал, что бутадиеновый каучук — это только один из многих возможных каучуков. В докладе на общем собрании Академии наук СССР в 1932 г. он говорил, что синтез каучуков — источник бесконечного многообразия. Теория не кладет границ этому многообразию, а так как каждый новый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь рядом с натуральным также и синтетическими каучуками, получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств. Для одного каучука характерна большая механическая прочность, для другого — сопротивляемость истиранию, для третьего — стойкость при повышенных температурах, для четвертого — сохранение эластичности при низких температурах (морозостойкость) и т. д. Вот почему сейчас с полной уверенностью можно сказать, что резиновая промышленность недалекого будущего будет базироваться на нескольких каучуках — натуральном и синтетических.

Эти слова целиком оправдались на практике. Первые заводы вырабатывали сначала только один синтетический каучук — бутадиеновый. Его химические и механические свойства довольно близки к натуральному каучуку. Бурно развивающиеся автомобильная и авиационная промышленности стали предъявлять новые, повышенные требования к качеству резины. Срочно потребовались морозо- и термостойкие каучуки, не растворяющиеся к тому же в маслах и бензине.

И ученые обратились к творческому наследию С. В. Лебедева, в работах которого содержались теоретические предпосылки для решения многих назревших вопросов. Используя идеи С. В. Лебедева, его ученики продолжали совершенствовать технологический процесс производства каучука. Уже в 30-е годы внедряется автоматизация отдельных стадий процесса, в цехах появляются все более крупные агрегаты, позволяющие увеличить производство продукции. Все это дало ощутимые результаты: за восемь лет, прошедших после пуска первого завода, производство синтетического каучука возросло почти в пятьдесят раз.

С ростом производства каучука возросло и потребление этилового спирта. Перед химиками остро встала

задача перевода промышленности синтетического каучука на этанол, получаемый из непищевого сырья. За короткий срок были построены заводы синтетического этилового спирта, сырьем для которых служили продукты переработки нефти и нестрогая древесина. К концу первой послевоенной пятилетки на этих заводах было выработано около 40% всего спирта, а к середине 60-х годов весь каучук стали получать из синтетического спирта.

С развитием техники в послевоенные годы к каучуку стали предъявлять все более и более жесткие требования относительно прочности, термостойкости и других показателей. Стало ясно, что бутадиеновый каучук не сможет удовлетворять всем этим новым требованиям. Оставался путь, указанный в работах С. В. Лебедева, — создание новых видов каучука. Усилиями целого ряда научных коллективов были получены десятки новых каучуков.

Производство искусственного каучука пошло по двум направлениям. Ряд каучуков — полибутадиен, полиизопрен, бутадиенстирольный сополимер дублируют в той или иной мере свойства натурального каучука. Из этих каучуков изготавливают автомобильные шины, резиновые трубки, шланги, мячи и т. д. Это каучуки общего назначения. Другой ряд каучуков, называемых специальными, включает эластомеры, отличающиеся по своим свойствам от натурального каучука. К ним относятся бутадиеนนитрильный, полисульфидный, полиуретановый, хлорсульфоновый и фторкаучук. Эти каучуки, а также кремнийорганические и полиуретановые эластомеры обладают высокой износостойкостью и устойчивостью к действию высоких и низких температур.

Пять десятилетий отделяет нас от того далекого времени, когда в заводских условиях впервые был получен синтетический каучук. Сейчас трудно себе представить, что в конце 20-х годов потребление каучука на одного человека в год в нашей стране составляло около 50 г, а один автомобиль приходился на три тысячи жителей. В настоящее время производство синтетического каучука, выросшее из первых небольших заводов, достигло гигантских размеров. Значительно расширилась география заводов, производящих каучук.

Использование синтетических каучуков неограниченно увеличило возможности применения резины. Получены резины, не теряющие своих эластичных свойств под воздействием радиоактивных излучений и ультрафиолетовых лучей. Существуют резины, работающие и в жарких тропиках, и на полюсе холода. Современные резины не боятся действия растворителей и масел, обладают высокой стойкостью к истиранию.

Сейчас химикам известно более 25 тысяч видов искусственного каучука. Промышленность освоила около ста из них. Однако работа над созданием новых разновидностей этого материала не прекращается. В Ленинграде и Ереване, Москве и Ярославле, в других городах проводят все новые и новые исследования ученики С. В. Лебедева и ученики их учеников. Впереди их ждут новые, удивительные открытия.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумова-Лебедева А. П. Автобиографические записки, т. 1—3. М., Изобраз. искусство, 1974.
2. Пиотровский К. Б. Сергей Лебедев. М., Мол. гвардия, 1960.
3. Писаржевский О. Н. Наука древняя и молодая. Глава «Выигранное состязание». М., Мол. гвардия, 1962.
4. Тихомиров В. В. Ошибка Эдисона. М., Политиздат, 1973.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора	3
Детские годы	4
Счастливый багаж юности	6
Путь к призванию	12
Выбор цели	18
Продукт реакции — каучук	19
Химики воюют в лабораториях	31
На кафедре старейшины русских химиков	36
В полимеризаторах — олефины	44
Поиски волшебного ключика	52
Девиз — «Диолефин»	60
Шины из спирта	71
Действительный член Академии наук СССР	80
«Бесконечное многообразие»	82
Рекомендуемая литература	94

Михаил Михайлович

Андрусов

Елена Матвеевна

Андрусева

С. В. ЛЕБЕДЕВ

Редактор В. В. Баулина

Художник С. В. Лухин

Художественный редактор Л. Г. Бакушева

Технический редактор Е. В. Кузьмина

Корректор О. В. Ивашкина

ИБ № 5866

Сдано в набор 09.10.80. Подписано к печати 22.04.81.
84×108¹/₃₂. Бум. книжно-журнальная. Гарнит. шк. Печать
высокая. Усл. печ. л. 5,04: Усл. краскоотт. 5,46. Уч.-изд.
л. 4,77. Тираж 80000 экз. Заказ 2477. Цена 15 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство
«Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 3-й проезд Марьиной рощи. 41

Типография № 2 Росглавполиграфпрома,
г. Рыбинск, ул. Чкалова, 8.

15 к.