



Abraham

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



СЕРИЯ "НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА"

Основана в 1959 г.

РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ
"НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА"
И ИСТОРИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ
ИНСТИТУТА ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ РАН
ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ БИОГРАФИЙ ДЕЯТЕЛЕЙ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ:

А.Л. Янин (председатель), *Э.Н. Мирзоян* (зам. председателя),
В.М. Орел (зам. председателя), *З.К. Соколовская* (ученый секретарь),

Е.А. Беляев, *В.П. Борисов*, *В.П. Визгин*, *В.Л. Гвоздецкий*,
А.А. Гуриштейн, *С.С. Демидов*, *Г.М. Идлис*, *Э.И. Колчинский*,
В.И. Кузнецов, *Н.К. Ламан*, *Б.В. Левшин*, *К.В. Манойленко*,
А.В. Постников, *В.Н. Сокольский*, *Ю.И. Соловьев*,
Ю.Я. Соловьев, *М.Г. Ярошевский*

Е. И. Клабуновский
Ю. И. Соловьев

Алексей
Александрович
БАЛАНДИН
1898 - 1967

К 100-летию со дня рождения

Ответственный редактор
академик В. М. ГРЯЗНОВ



МОСКВА
«НАУКА»
1998

УДК 541.128(929) А.А. Баландин
ББК 24.54
К 47

Рецензенты:
академик В.Б. КАЗАНСКИЙ
академик Х.М. МИНАЧЕВ

Клабуновский Е.И., Соловьев Ю.И.

Алексей Александрович Баландин. 1898–1967. – М.: Наука, 1998. – 184 с., ил. – (Серия "Научно-биографическая литература"). ISBN 5-02-004486-5

Книга посвящена жизни и деятельности выдающегося русского ученого-химика, академика Алексея Александровича Баландина – основоположника мультиплетной теории гетерогенного катализа, получившей мировое признание. Используя богатый фактический материал (опубликованный и архивный), авторы воссоздали достоверный образ замечательного ученого, жизнь которого была полна драматических событий, жизнь человека, пострадавшего от сталинских репрессий. А.А. Баландин – автор многих сотен научных статей и крупных монографий. Он основал научную школу, сыгравшую важную роль в развитии каталитической химии.

Для читателей, интересующихся жизнью и деятельностью творцов отечественной науки.

ТП-98-И-303

Научное издание

**Клабуновский Евгений Иванович,
Соловьев Юрий Иванович**

АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БАЛАНДИН

Серия "Научно-биографическая литература"

Утверждено к печати Редакцией серии
"Научно-биографическая литература" Российской академии наук

Заведующая редакцией "Наука – биология, химия"

А.М. Гидаевич

Редактор *М.Л. Франк*. Художественный редактор *В.Ю. Яковлев*

Технические редакторы *Т.А. Резникова, В.В. Лебедева*

Корректоры *А.В. Морозова, В.М. Ракитина*

Набор и верстка выполнены в издательстве на компьютерной технике

ЛР № 020297 от 23.06.1997

Подписано к печати 08.07.98. Формат 60 × 90¹/₁₆. Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 11,5 + 2,1 вкл. Усл.кр.-отт. 13,9. Уч.-изд.л. 16,8. Тип. зак.3723.

Издательство "Наука". 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., 90
Санкт-Петербургская типография "Наука". 199034, Санкт-Петербург В-34, 9-я линия, 12

ISBN 5-02-004486-5

© Е.И. Клабуновский, Ю.И. Соловьев,
1998

© Российская академия наук
и издательство "Наука", серия
"Научно-биографическая литера-
тура" (разработка, составление,
художественное оформление),
1959 (год основания), 1998

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

В связи со 100-летием со дня рождения Алексея Александровича Баландина важно отметить, что развитие науки, и в частности методов исследования структуры поверхности твердых тел и адсорбированных на них молекул, приносит все новые подтверждения мультиплетной теории катализа – главного дела его жизни.

В вышедшей в 1929 г. первой публикации А.А. Баландина о мультиплетной теории были рассмотрены различные варианты расположения молекулы циклогексана на грани (111) металлов с кубической гранецентрированной решеткой и выбрана ориентация, оптимальная для дегидрогенизации в бензол, когда атомы углерода попарно адсорбированы на атомах металла, образующих треугольник.

Как показывают современные данные, представления мультиплетной теории полностью оправдываются.

В 1988 г. с помощью сканирующего туннельного микроскопа было получено изображение молекул бензола, адсорбированных на грани (111) родия. В отличие от молекул бензола в паре, имеющих ось симметрии шестого порядка, адсорбированные на родии молекулы обнаруживают более низкую симметрию – ось третьего порядка. Из этих экспериментальных данных следует, что адсорбированные молекулы бензола имеют структуру Кекуле: три связи С–С, непосредственно примыкающие к атомам родия, длиннее, чем три остальные. Это было подтверждено теоретическим расчетом, опубликованным в 1992 г.

Именно так должна быть ориентирована на родии молекула бензола, образовавшаяся из молекулы циклогексана согласно секстетной модели А.А. Баландина. В статье 1992 г. положения центров шести атомов поверхности грани кристалла родия, участвующих в адсорбции молекулы бензола, полностью согласуются с секстетной моделью. На грани монокристалла золота, слабее взаимодействующего с бензолом, треугольные изображения молекул бензола имеют, как показано в 1995 г., гексагональное гало, свидетельствующее о меньшей их деформации, чем на родии. Это наглядная иллюстрация представлений А.А. Баландина о необходимости для катализа энергетического соответствия наряду со структурным. В том же году был получен перспективный катализатор гидрирования С=О-связи путем механосплавления никеля и рутения – нанокристаллический метастабильный интерметаллид, в котором атомы металлов наиболее сближены – до 2,56 Å, т.е. до оптимального расстояния, требуемого моделью А.А. Баландина.

Нет сомнений в том, что богатейшее научное наследие А.А. Баландина будет использоваться еще многие годы, а публикация данной книги поможет этому.

Академик В.М. Грязнов

ОТ АВТОРОВ

Предлагаемая вниманию читателей книга посвящена человеку, жизнь которого была наполнена и радостью научных успехов, и тяжкими днями, проведенными в тюрьмах и лагерях.

Американский катализатор, заведовавший лабораторией им. В.Н. Ипатьева в Северо-Западном университете (г. Эванстон, США), профессор Роберт Бэрвелл сказал: "Сколько бы еще Баландин сделал открытий в катализе, если бы репрессии не отняли у него 7 лет творческой жизни"¹.

Алексей Александрович Баландин вошел в историю науки как автор мультиплетной теории гетерогенного катализа, позволившей связать каталитическую активность вещества с его атомно-молекулярными характеристиками. Эта теория дала возможность управлять многими реакциями, важными для химической промышленности, и целенаправленно подбирать катализаторы для технически важных процессов.

Еще в 1930 г. в отчете Комитета по контактному катализу было написано: "Баландин предложил теорию гетерогенного катализа. Невозможно дать больше примеров применимости теории, чем это сделал сам Баландин... Эта точка зрения в настоящее время является наиболее многообещающим руководством для исследователя..."².

Ряд видных ученых физикохимиков отмечали положительное влияние мультиплетной теории на развитие катализа и физической химии.

Вот как охарактеризовал деятельность А.А. Баландина его учитель академик Н.Д. Зелинский:

"Исследования, направленные к пониманию каталитических процессов и к управлению ими, являются актуальнейшими по своей тематике в химии. К первостепенным работам в этой области из числа существующих в мировой литературе относятся работы А.А. Баландина.

А.А. Баландиным создана мультиплетная теория катализа, охватывающая обширный опытный материал. Теория А.А. Баландина связывает каталитические явления с соответствием в строении молекул и кристаллических решеток и с энергиями химических связей, что во многих случаях позволяет иметь суждение о каталитических свойствах веществ для различных реакций. Классификация, построенная на этой теории, позволяет находить новые каталитические реакции. Мультиплетная теория нашла широкий отклик в работах советских и иностранных ученых и вошла во все монографии по катализу. А.А. Баландиным и его сотрудниками проведены многочисленные исследования по кинетике органических катали-

¹ Алексей Александрович Баландин: Очерки. Воспоминания. Материалы. М.: Наука, 1995. С. 68. (Ученые России: Очерки, воспоминания, материалы).

² Eighth report of the Committee on contact catalysis [Восьмой отчет Комитета по контактному катализу, США] // J. phys. Chem. 1903. Vol. 34. P. 2129-2179; О мультиплетной теории А.А. Баландина см. с. 2138-2140, 2156, 2171, 2178.

ческих реакций, главным образом дегидрогенизации, по разработанной им методике. Эти работы являются одними из первых по времени кинетическими работами по проточному методу в органическом катализе. Полученные при этом закономерности (логарифмическая зависимость между коэффициентами уравнения Аррениуса и др.) неизменно цитируются в соответствующей отечественной и иностранной литературе.

Из различных работ А.А. Баландина, имеющих практическое значение, особого внимания заслуживают работы его и его сотрудников по дегидрогенизации бутана в бутилен, бутилена в бутадиен и этилбензола в стирол, важные для промышленности СК.

А.А. Баландин создал новую теорию гидрогенизации; в ней выдвигаются новые представления о механизме этой каталитической реакции, связанные с мультиплетной теорией. Важным звеном в построении теории является использование относительных адсорбционных коэффициентов, найденных в работах А.А. Баландина по кинетике дегидрогенизации. Теория позволяет количественно передать явления, не укладывавшиеся в рамки прежних взглядов. Сюда относятся: правильный вид кинетических уравнений, оправдывающихся в очень широком диапазоне концентраций; нулевой порядок и по водороду, и по гидрируемому веществу при их высоких концентрациях; обращение температурного коэффициента скорости реакции при повышении температуры и возрастание его с давлением; соответствующее опыту изменение скорости и порядка реакции при отравлении катализатора, проверенное на примере отравления никеля оксидом углерода; изменение скорости и порядка при проведении гидрогенизации в жидкой и газообразной среде; различная степень задержки ортопара-превращения водорода при гидрировании олефинов разной степени замещения; данный впервые вывод формул для кривых разного вида при гидрировании смесей; предвычисление показателей избирательности и многое другое. Это первая теория столь широкого охвата в данной области, имеющей большое практическое значение при промышленном получении высокооктановых бензинов, при гидрогенизации жиров и т.д.³

По словам академика А.Н. Несмеянова, "...многие реакции могли быть осуществлены благодаря тому, что каталитический метод в органической химии был благодаря исследованиям наших химиков, и в особенности школы Зелинского, поднят на большую высоту. С другой стороны, новые реакции давали богатую пищу теории катализа, которая также интенсивно разрабатывается школой Зелинского. Душой этого дела является А.А. Баландин – автор мультиплетной теории катализа"⁴.

Академик Г.К. Боресков в 1967 г. отмечал, что большой заслугой А.А. Баландина явилось использование представлений об оптимальной величине энергии промежуточного взаимодействия при решении задачи подбора катализаторов, сформулированных им в виде принципов энергетического соответствия мультиплетной теории. Применимость этого подхода не ограничивается, однако, схемами мультиплетной теории, а имеет общее значение: такой подход получил дальнейшее развитие и использо-

³ Архив РАН, ф. 411, оп. 3, д. 23, л. 3–4.

⁴ Несмеянов А.Н. Характерные черты развития органической химии в СССР за 25 лет // Успехи химии. 1943. Т. 12, вып. 1. С. 24.

вание в работах японских авторов (Ю. Йонеда, Х. Танака), а также В. Захтлера (Нидерланды), М.И. Темкина, В.А. Ройтера и др.

Известный специалист в области катализа профессор Г.М. Шваб (ФРГ) писал⁵ в 1964 г. А.А. Баландину: "Ваша гипотеза мультиплетов стимулировала мои исследования. Я исключительно благодарен Вам за это и хотел бы эту благодарность выразить еще и письменно. Желаю Вам, чтобы Вы еще долго были бы в состоянии проводить столь целеустремленные работы".

Профессор В. Лангенбек (ГДР) в том же году обратился к А.А. Баландину в своем письме⁵ со следующими словами: "С большой радостью получил я Вашу интересную книгу "Мультиплетная теория катализа" и сердечно благодарен за это. Я очень рад иметь в своем распоряжении это прекрасное обобщение Вашей мультиплетной теории. Эта книга будет очень полезна для нашего института..."

Профессор Р. Робинсон (Великобритания), лауреат Нобелевской премии, писал⁵: "Что касается физического аспекта органической химии, то можно упомянуть о смелой попытке Баландина навести некоторый порядок в гетерогенном катализе. Он соединил стереохимические и энергетические соображения и дал уже несколько полезных обобщений. Разрешение этой проблемы является делом громадной важности, и мы желаем ему новых успехов".

В 1970 г. в издательстве МГУ вышла в свет III часть "Мультиплетной теории катализа", куда вошли малоизвестные работы А.А. Баландина по теории сложных реакций, классификации органических реакций, основанной на мультиплетной теории, по структурной алгебре в химии. Последние разделы Е.И. Клабуновский и И.И. Кулакова подготовили в результате "расшифровки" записей Алексея Александровича в тетрадах с пометкой "Чкалов, 1937", которые бережно сохранила А.А. Толстопятова.

В 1972 г. были изданы "Избранные труды" А.А. Баландина, включившие его наиболее важные статьи по разработке принципов структурного и энергетического соответствия мультиплетной теории, общим вопросам мультиплетной теории, по кинетике и механизму каталитических реакций и разработке новых катализаторов.

А.А. Баландин был исключительно талантливым и работоспособным человеком. Однако судьба его не баловала: то возносила высоко, то нещадно била, но сломить так и не смогла. Алексей Александрович оставался самим собой – человеком мужественным, стойким и целеустремленным. Всю свою творческую жизнь он посвятил развитию каталитической химии и привлек для этого своих многочисленных учеников. Он создал большую научную школу. Среди его учеников – ряд действительных членов республиканских академий, много докторов и кандидатов химических наук, а также более 100 человек, окончивших университет по специальности "органический катализ".

В этой книге мы попытались достаточно подробно осветить жизнь и деятельность этого выдающегося ученого. Книга состоит из двух глав. Глава первая ("Жизненный путь") написана Ю.И. Соловьевым, глава

⁵ Личный архив А.А. Баландина.

вторая ("Мультиплетная теория гетерогенного катализа") – Е.И. Клубуновским. Некоторые подстрочные примечания, а также материалы из архивов Федеральной службы контрразведки России подготовлены дочерью А.А. Баландина Ниной Алексеевной Баландиной, которой мы приносим искреннюю благодарность.

В Приложении приведены две обзорные статьи: 1942 г. (Н.Д. Зелинский, А.А. Баландин, А.М. Рубинштейн) и 1958 г. (А.А. Баландин), характеризующие состояние исследований в области гетерогенного катализа в СССР в 40-е и 50-е годы. Кроме того, представлены воспоминания коллег и учеников А.А. Баландина о совместной работе с ним, не вошедшие в книгу "Алексей Александрович Баландин: Очерки. Воспоминания. Материалы" (1995). Дан исправленный и дополненный список сотрудников и учеников А.А. Баландина, выполнивших под его руководством кандидатские диссертации в 1937–1969 гг.

Авторы признательны ученикам и коллегам А.А. Баландина: И.П. Беломестных, Г.В. Исагулянцу, О.В. Крылову, И.И. Кулаковой, Г.В. Лисичкину, Е.Ф. Литвину, В.В. Патрикееву, А.П. Руденко, А.А. Толстопятовой, В.З. Шарфу за помощь при написании этой книги и ценные замечания, а также Ю.И. Дербенцеву, О.В. Крылову и А.Ф. Шолину за предоставление фотодокументов из личных архивов.

Особую благодарность авторы выражают дочери А.А. Баландина Нине Алексеевне Баландиной за помощь и предоставление уникальных фотографий из семейного архива.

Ряд фотодокументов взят из личных архивов Л.Х. Фрейдлина и одного из авторов (Е.К.).

При подготовке этой книги использован материал сборника "Алексей Александрович Баландин: Очерки. Воспоминания. Материалы", составленного нами (М.: Наука, 1995. 300 с.).

В 1998 г. исполняется 100 лет со дня рождения Алексея Александровича Баландина и мы рады приурочить издание книги к этому знаменательному юбилею.

Москва
30 сентября 1997 г.

Доктор химических наук *Е.И. Клубуновский*
Доктор химических наук *Ю.И. Соловьев*

ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ*

ДЕТСТВО

Морозным зимним утром 8 (20) декабря 1898 г. в небольшом сибирском городе Енисейске¹ в богатой купеческой семье Баландиных родился сын Алексей. Свое детство он провел на берегах Енисея – величавой реки России. Неповторимая сибирская природа, красота необозримых лесов и великих рек формировали спокойных, мужественных сибиряков.

Отец А.А. Баландина – Александр Алексеевич Баландин (1868–1919) – уроженец Енисейска. Окончил Красноярскую гимназию (1879) и поступил на естественное отделение физико-математического факультета Петербургского университета, после окончания которого в 1883 г. получил степень кандидата естественных наук по специальности "минералогия". После смерти отца – Алексея Сафроновича Баландина, енисейского купца первой гильдии – Александр Алексеевич Баландин получил большое наследство и стал крупным акционером-промышленником. Он владел в Енисейской губернии мельничными предприятиями, магазинами, а также был акционером Енисейского пароходства и владельцем нескольких угольных шахт.

Мать – Вера Арсеньевна Баландина (1871–1943), урожденная Емельянова, – родилась в селе Новоселово Минусинского уезда Красноярского края. Ее отец – Арсений Иванович Емельянов, волжанин, сначала работал у Михаила Косьмича Матонина, отца своей будущей жены, занимавшегося продажей хлеба и скота. Высоко ценя работоспособность и нравственные качества своего помощника, М.К. Матонин в январе 1866 г. отдал за него замуж свою 16-летнюю дочь Александру, которая была на 20 лет моложе А.И. Емельянова. Выйдя замуж за Арсения Ивановича против своей воли, она была несчастной в браке. Первый их ребенок – сын – умер через две недели после рождения. В живых остались две дочери, родившиеся: старшая, Мария, в 1869 г. и младшая, Вера, 5-го февраля 1871 г. Мать Веры Арсеньевны умерла в возрасте 28 лет, оставив дочерей на попечение свекрови и мужа. К этому времени их отец вел сплавное дело и, по-видимому, был состоятельным человеком. Во всяком случае настолько, что он смог осенью 1880 г. определить своих дочерей в Красноярскую женскую гимназию. После не слишком радостных дней в доме без матери жизнь в Красноярске и учение в гимназии были для них полны

* Глава представляет собой расширенный вариант очерка, написанного мной для сборника "Алексей Александрович Баландин: Очерки. Воспоминания. Материалы" (М.: Наука, 1995. С. 209–242. (Ученые России. Очерки, воспоминания, материалы)). – Ю С

¹ Енисейск основан в 1676 г. (с 1619 г. – Енисейский острог).

новых впечатлений. На протяжении всего учения Вера была первой ученицей в классе. Весной 1887 г. она окончила гимназию с золотой медалью [1].

Отец настаивал, чтобы Вера сразу после окончания гимназии вышла замуж, но в 1887 г. в Красноярск приехал ее дальний родственник, Арсений Ярилов², который оказал большое влияние на Веру Арсеньевну и сыграл немалую роль в том, что Вера решила продолжать образование. Она поехала в Петербург, где в 1889 г. поступила на Петербургские высшие женские курсы, которые были открыты в сентябре 1878 г. в Петербурге в составе двух отделений: словесно-исторического и физико-математического. (Все лучшие силы С.-Петербургского университета принимали деятельное участие в преподавании на курсах. По физико-математическому отделению лекции читали такие видные ученые, как А.Н. Бекетов, А.М. Бутлеров, А.П. Бородин, Д.И. Менделеев, И.М. Сеченов, М.Д. Львов и др.) В 1893 г. Вера Арсеньевна успешно окончила физико-математическое отделение по специальности "химия".

Живя в Петербурге, Вера Арсеньевна поддерживала дружеские отношения с рядом курсисток, известных впоследствии своей революционной деятельностью. Одновременно с ней на Петербургских высших курсах учились: сестра В.И. Ленина – Ольга Ульянова³, жена Г.М. Кржижановского – Зинаида Невзорова. Подпись Веры Арсеньевны вместе с подписью Ольги Ульяновой, Евгении Красиковой, Елены Окуловой и других революционно настроенных курсисток стоит под адресом соратнику Н.Г. Чернышевского, известному революционеру-демократу и писателю Н.В. Шелгунову (1824–1891).

Курсистки зачитывались такими статьями Н.В. Шелгунова, как "Талантливая бесталанность" (1869), публицистическим "Очерком русской жизни" (1886–1891), мемуарами "Из прошлого и настоящего" (1885–1886), революционными прокламациями "К молодому поколению" (1861) и др.

² Арсений Арсеньевич Ярилов (1868–1948) родился в Минусинском округе Красноярского края; после окончания гимназии в Красноярске в 1885 г. поступил в Казанский университет; за участие в студенческих волнениях исключен из университета (1887). Окончил сельскохозяйственный факультет Дерптского (Тартуского) университета. В 1894–1896 гг. учился в Лейпцигском университете, где защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора философии; в 1896–1900 гг. преподавал естествознание в фельдшерской школе Общества врачей в Красноярске. С 1907 по 1913 г. находился в эмиграции. В послереволюционный период принимал активное участие в организации Воронежского сельскохозяйственного института, Кубанского политехнического института, в работе международных конгрессов почвоведов. Секретарь, затем заместитель председателя Научной комиссии НТО ВСНХ, председатель Бюро съездов по изучению производительных сил Госплана СССР (1923–1931), член Пленума Госплана СССР, товарищ председателя Совета Севера Госплана, вице-президент Международной ассоциации почвоведов, иностранный член Чехословацкой академии сельскохозяйственных наук. Опубликовал многочисленные работы в области почвоведения [2].

³ Вскоре после смерти Ольги Ульяновой (5 мая 1891 г.) Вера Арсеньевна писала А.А. Ярилову: «О, Арсений, если бы ты знал, что за человек была Ульянова! Сколько надежд на нее возлагалось! Смело можно сказать, что в лице Ульяновой Россия лишилась одного честного, неутомимого деятеля-женщины. Об Ульяновой я, кажется, говорила с тобой, что это был человек выдающегося ума, развитой, высокообразованный, талантливый. Она владела хорошо английским, французским, латинским, шведским языками, она читала лучшие сочинения по политэкономии, по социологии, удовлетворяла все просьбы "разъяснить" своих однокурсниц, хорошо шла по математическому отделению» [3].

Лето 1893 г. Вера Арсеньевна проводила в Енисейске, и ее отец снова поднял вопрос о замужестве. Вера Арсеньевна согласилась и решила выйти замуж за Александра Алексеевича Баландина, которого знала уже несколько лет. Он был образованным человеком, спокойным и скромным. Его взгляды и убеждения встретили у Веры Арсеньевны одобрение; он обещал ей не только не препятствовать, а, наоборот, содействовать, ее будущей научной и общественной работе.

Много лет спустя в одной из своих автобиографий Вера Арсеньевна напишет: "Мой муж Александр Алексеевич Баландин был честнейшим, тихим человеком, любил книги и микроскоп (кандидат естественных наук СПб. университета, за работу по минералогии получил золотую медаль)".

Осенью 1893 г. молодожены поехали в Париж. Здесь В.А. в зимний семестр 1893/94 г. слушала лекции в Сорбонне и работала в Институте микробиологии, созданном Луи Пастером (будущий Институт Пастера) в Париже.

Вернувшись в родные края, Вера Арсеньевна в 1895 г. открыла в Енисейске частную бесплатную женскую школу, организовала бесплатную народную читальню и общедоступную библиотеку с большим количеством научной литературы для учащейся молодежи и интеллигенции. Она проводила чтения в воскресных женской и мужской школах, читала популярные лекции в народной аудитории. Вера Арсеньевна организовала передвижной музей для лекций и народных чтений. Благодаря ее усилиям в Енисейске было построено каменное здание Народного дома со сценой для театра и был открыт книжный магазин^{4,5}.

В 1897 г. Вера Арсеньевна обнаружила в 90 км от Енисейска, в районе реки Мельничной, впадающей в Енисей, первый в Сибири алмаз, за что была избрана пожизненным действительным членом Минералогического общества при Петербургском университете⁶. Это месторождение названо ее именем. В 1897 г. Вера Арсеньевну как способную ученицу пригласил к себе профессор М.Д. Львов⁷ ассистенткой по неорганической химии на Петербургских высших женских курсах. Здесь зимой 1897/98 г.

⁴ А.А. Ванеев – соратник В.И. Ленина, отбывавший ссылку в Сибири, в письме из Енисейска от 17 июня 1897 г. писал, что "Сибирь далеко не так страшна, как это кажется из России. Ведь вот живу, кажется, в какой глуши, а все, что ни пожелаешь, можешь достать очень легко. Пойдешь в библиотеку – к твоим услугам все новые журналы (жаль только, газет нет – одни лишь сибирские), все русские известные писатели. Есть и книжный магазин, в котором можешь найти все вновь вышедшие книги. Интересно, хозяйкой магазина состоит бывшая бестужевка-химичка, по мужу Баландина, молодая еще особа. Ее, вероятно, знает Зина (Невзорова. – Ю.С.). Вообще город хоть куда, и унывать не приходится..." [4].

⁵ Более подробно биография В.А. Баландиной приведена в книге [5, с. 244–251].

⁶ Приводим выписку из протокола заседания Петербургского минералогического общества от 9 декабря 1897 г.: "Действительный член С.Ф. Глинка представил собранию впервые найденный в енисейской тайге по р. Мельничной, притоку р. Рита, изящно образованный кристалл алмаза, который был доставлен г-жой Баландиной через И.В. Мушкетова" (Тр. С.-Петербург. минералог. о-ва. 1898. Ч. 35. С. 75).

⁷ Михаил Дмитриевич Львов (1848–1899) – русский химик-органик, ученик и ближайший помощник А.М. Бутлерова, профессор Петербургского технологического института (с 1886 г.). В 1871–1895 гг. руководил практическими занятиями студентов на Петербургских высших женских курсах.

она провела анализ целебной, неисследованной до тех пор воды Плодбицанского озера, находящегося от Енисейска в 20 км. В апреле 1899 г. М.Д. Львов умер, и зимой того же года В.А. поехала в Женеву, где у профессора К. Гребе⁸ в "École de la Chimie" продолжила химические исследования. Вернувшись на родину весной 1900 г. Вера Арсеньевна активно занялась поисками полезных ископаемых родного края. С ее помощью на обширных пространствах абаканских степей было открыто мощное месторождение каменного угля хорошего качества. Вера Арсеньевна назвала его Черногорскими копиями (по-хакасски "Каратигей" – "Черная гора")⁹. Черногорские копи были электрифицированы как на поверхности, так и под землей, соединены с пристанью на Енисее узкоколейной железной дорогой, с пароходом¹⁰ и четырьмя специальными баржами. На копиях были открыты: больница, школа с двумя учительницами и библиотека. Теперь там город Черногорск, фактически основанный усилиями Веры Арсеньевны.

Энергичная женщина "организовала как технические, так и экономические исследования железнодорожной линии от г. Ачинска Сибирской магистрали до г. Минусинска на протяжении около 470 км, организовала Общество Ачинск-Минусинской железной дороги и нашла деньги на ее постройку через консорциум петербургских банков (36 млн руб.). Сколько сил и энергии взяло у меня создание Черногорских каменноугольных копей и Ачинск-Минусинской железной дороги, какие трудности пришлось преодолеть мне, – вспоминала Вера Арсеньевна. – Я была первой и единственной женщиной, участвовавшей на заседаниях Комиссии по постройке железных дорог при Министерстве финансов в 1912 г. История создания Черногорских копей и Ачинск-Минусинской дороги изложена в моей брошюре, напечатанной в Красноярске в 1918 г." [5, с. 247].

Живя зимой в Енисейске в 1894–1897 и в 1901–1906 гг., она работала в Обществе попечения о начальном образовании, а в 1903–1905 гг. была его председателем.

Вера Арсеньевна Баландина "состояла действительным членом Немецкого химического общества в Берлине в 1900–1914 гг., действительным членом Русского физико-химического общества при Петербургском университете с 1893 до 1917 г., действительным членом Петербургского минералогического общества, Вольного экономического общества в Петербурге, Общества изучения Сибири в Петербурге, Красноярского подотдела Русского географического общества, Красноярского отделения Московского сельскохозяйственного общества и др." [там же, с. 250, 251].

⁸ Карл Гребе (1841–1927) – немецкий химик-органик, профессор Кёнигсбергского (1870–1878) и Женевского (1878–1906) университетов. Автор фундаментальной "Истории органической химии" (1920). Президент Немецкого химического общества.

⁹ Черногорские копи находятся на левом берегу р. Енисея, в 40 км ниже г. Минусинска по течению реки и в 500 км от г. Красноярска вверх по течению реки.

Добыча каменного угля на Черногорских копиях из года в год возрастала, о чем свидетельствуют следующие данные (в пудах), приведенные В.А. Баландиной: в 1910 г. – 486 040, в 1911 г. – 503 448, в 1912 г. – 1 138 451, в 1913 г. – 1 309 308, в 1914 г. – 1 314 502.

¹⁰ По Енисею курсировал буксирный пароход "Отважный", принадлежащий В.А. Баландиной. Не зная простоя, таскал он по две баржи с углем от Подкунино (пристань близ Черногорских каменноугольных копей) до Красноярска.

ГОДЫ УЧЕБЫ

Несмотря на большую занятость, Вера Арсеньевна уделяла много внимания воспитанию детей: сына Алексея и дочери Вивей¹¹. Родители стремились привить им любовь к труду, развивали их любознательность и интерес к различным знаниям. Вера Арсеньевна, несомненно, сыграла решающую роль в развитии у сына и дочери интереса к науке вообще, и в частности к химии. В некоторых отношениях роль Веры Арсеньевны в становлении ее сына можно сравнивать с ролью матери Д.И. Менделеева. Обе были сибирячки. Обе проявили настойчивость и энергию, чтобы воспитать у своих сыновей чувства долга, справедливости и требовательности к себе и другим. Вспомним слова матери Менделеева – Марии Дмитриевны, обращенные к нему: "Избегай умственного самообольщения, будь постоянен не на словах, а на деле и терпеливо ищи божественную и научную истину. Только с помощью знания можно добиться утверждения истины, свободы, прогресса и личного счастья".

В отношении своего сына Вера Арсеньевна следовала тем же принципам, которые звучали в словах матери Менделеева. С детства развивала она интерес Алексея к естественным наукам, и особенно к химии, которую сама предпочитала всем остальным наукам. В одном из помещений их просторного двухэтажного дома была устроена небольшая химическая лаборатория с соответствующим оборудованием, посудой, реактивами. Детям разрешалось посещать эту лабораторию и даже пытаться что-то там делать. В детском возрасте Алеша Баландин начал изучать европейские языки¹² и жадно читал различную литературу. В доме была богатая библиотека¹³.

До 10-летнего возраста его начальное образование проходило в домашних условиях. По тем временам в семьях обеспеченной интеллигенции это было нередкое явление. Однако Вера Арсеньевна хотела, чтобы дети получили систематическое образование в хорошей гимназии. В 1908 г. се-

¹¹ По православным Святым Вивея – живущая, подвижная. Вивея Александровна Баландина (1902–1970), как и ее брат, была химиком. Она окончила химический факультет Московского университета. Затем много лет работала по специальности. Ее учитель – профессор Б.Н. Меншуткин.

С ранних лет ее влекла также магия стиха. Она интересовалась теорией стихосложения и разработала (1953) оригинальный графический метод анализа стихотворения. Пользуясь этим методом, она выявила определенную корреляцию "звуковой энергии" стиха и настроения поэта для десятков тысяч стихотворных произведений на различных языках. Эта незаурядная работа в области, которую теперь называют математической лингвистикой, намного опередила время.

Вивея Александровна не имела своей семьи и всю свою жизнь посвятила матери и брату, была их преданным соратником. С братом ее связывала крепкая дружба. Она была ему верным помощником в работе: переписывала и редактировала его статьи, была их первым критиком. Вивея Александровна Баландина скончалась в 1970 г. – *Примеч. Н.А. Баландиной.*

¹² Заполняя личный листок по учету кадров 3 сентября 1939 г., А.А. Баландин на вопрос о знании иностранных языков ответил: "Владею испанским, итальянским, голландским (слабо), немецким, английским, французским (свободно)" [1].

¹³ См.: Каталог книг библиотеки А.А. Баландина в Енисейске. Томск: Типолит. П.И. Макушина, 1899. 128 с.

мья переехала в Москву, для того чтобы Алексей и Вивея могли обучаться в московской гимназии. Наряду с "казенными", как тогда называли гимназии, подчиненные Министерству просвещения, в Москве имелись также частные средние учебные заведения, среди которых была гимназия Поповой (ранее Кирпичниковой), славившаяся своими квалифицированными педагогами. В этой гимназии, размещавшейся на Знаменке, впервые было введено совместное обучение мальчиков и девочек. Преподаватели гимназии имели либеральные взгляды и были образованными людьми.

В.Я. Василевская, учившаяся вместе с Вивеей и Алексеем, вспоминает о годах, проведенных в стенах этой гимназии: «Замечательное событие, да, господа мои хорошие, величайшей важности событие», – взволнованно повторял учитель географии Владимир Иванович... Он, казалось, забыл, что перед ним дети..., которые не в состоянии понять всего значения того события, которое его так взволновало. – "Резерфорд открыл разложение атома, атома, который всегда считали последней неделимой частицей всего вещества", – объявил Владимир Иванович¹⁴. Опыты Резерфорда были забыты, но урок не пропал даром. Мы почувствовали, что научные открытия могут быть волнующими событиями жизни и что наука не является чем-то отвлеченным».

Атмосфера, царившая в гимназии, способствовала тому, что у многих гимназистов впоследствии возникла тяга к дальнейшему образованию.

В 1916 г. А. Баландин окончил гимназию с золотой медалью и в том же году по совету родителей поступил на медицинский факультет Московского университета. Однако обучение в университете вскоре прервалось на несколько лет.

Весной 1917 г., закончив первый курс медицинского факультета Московского университета, А.А. Баландин с родителями и сестрой выехал на лето в Енисейск. Вынужденный задержаться в родных краях, он оформил перевод в Томский университет¹⁵.

Время было тревожное. Летом 1918 г. в Томске установилась власть Временного правительства, а затем Колчаковская директория. Баландина 2 раза призывали в армию Колчака, но освобождали по болезни.

В Томском университете юноша поступил на медицинский факультет, но вскоре перевелся на химическое отделение.

Почему любознательный юноша заинтересовался химией? Сам он в 1916 г. на этот вопрос ответил так: "Химия – это наука о веществе, о материи. Она разлагает вещество на атомы и переходит от качества к количеству. Но химия не только разлагает, она и обобщает. Мирозерцание, в основе которого стоит "философия химии", несомненно, будет самым интересным, если не самым глубоким. Тайнственные явления, связанные с радиоактивными веществами, явления, которые расширяют наши понятия о внешнем мире, – вот что дает химия, вот результат ее

¹⁴ Видимо, речь идет о работе знаменитого английского физика Э. Резерфорда "Рассеяние α - и β -частиц веществом и строение атома" (1911), в которой была описана новая модель сложного строения атома.

¹⁵ Томский университет был открыт в 1880 г. и стал первым высшим учебным заведением в Сибири.

грандиозных обобщений. Во всем перечисленном и состоит идеальная и материальная причина моих занятий химией.

Эти широкие перспективы, это проникновение в тайны естества манили меня всегда.

Можно наметить три формы занятий химией, которые, хотя и различны по существу, но часто соприкасаются, сливаются, т.е. одна форма без другой имеет мало смысла. Во-первых, можно при занятиях химией иметь в виду главным образом теоретическую часть: "философию химии", стараться отыскать высшие законы, высшие обобщения, которые дают нам верную картину окружающего мира. Такой химией занимались Менделеев, Гельмгольц, Рамзай. Во-вторых, можно при занятиях химией работать исключительно в лаборатории: разлагать материю на мельчайшие части и затем комбинировать их новым образом. Без этой формы химии нельзя обойтись теоретической химии. Но сама по себе она, скорее, вспомогательная часть. В-третьих, можно в занятиях химией иметь в виду применить теоретические и лабораторные открытия к практике. Эту часть химии можно назвать "инженерной" химией. При ее помощи можно принести много пользы человечеству, ибо она не следует формуле "наука для науки", но, наоборот, прикладывает к жизни теоретические знания, получаемые от второй формы.

Какой из этих форм химии лучше всего заняться? Мне кажется, лучше всего идеально объединить все три формы. Какая действительная причина привела меня к мысли о занятиях химией? Здесь, конечно, влияние мамы. Я признаю совершенную справедливость того, что она говорила: для всякого человека, выросшего в известном обществе, в известной стране, среди людей (а мы все воспитывались в обществе), возникает обязанность возратить то, что ты получил, чем пользовался. Моя родина – Сибирь. Для родины должен я прежде всего работать. В Сибири мало интеллигентных сил – следовательно, надо учиться, в Сибири много природных богатств – следовательно, надо ими научиться пользоваться. Для их отыскания, для их добычи, для их переработки главным образом нужны химические знания. Вот для чего, для того, чтобы быть полезным горячо любимой Сибири, я хочу заниматься химией" [1].

Такую запись оставил нам 18-летний юноша. Его размышления говорят о начитанности и способности самостоятельно мыслить. Патриотом Сибири Алексей Александрович останется на всю жизнь.

В 1919 г. в Красноярске от воспаления легких умер отец Алексея Александровича. На плечи Веры Арсеньевны легли все заботы. Семья переехала в Томск, где Вера Арсеньевна с осени 1920 до 1922 г. служила химиком Сибирского ученого медицинского совета (произвела анализ рапы Большого Утинового озера близ курорта Шира). В Минусинском уезде занималась определением химического состава воды важнейших курортов Сибири и Дальнего Востока в виде ионов для Московской бальнеологической выставки в 1921 г. Летом 1919 и 1920 гг. студент Томского университета Алексей Баландин работал в минералогической экспедиции, которую возглавлял профессор минералогии С.М. Курбатов. Экспедиция направилась в Минусинский уезд Красноярского края, который изобиловал местами, где сквозь толщу известняков проникали потоки лавы, которая очень

богата различными минералами; иногда здесь образуются и руды. Для теории было важно знать чередование минералов, их природу и состав, так как на этом основании можно составить себе представление об условиях образования данного контакта – о температуре и давлении. Для практики подобное изучение могло оказаться важным, если в контакте будут найдены полезные ископаемые. Именно поэтому экспедиция и направилась в Минусинский район, так как профессор Курбатов, будучи специалистом в области минералов контактных месторождений, хотел обследовать этот край.

Экспедиция собрала многочисленные образцы минералов для минералогической коллекции Томского университета. По заданию профессора неорганической химии Томского университета П.П. Орлова¹⁶ А.А. Баландин проводил испытание собранных образцов на радиоактивность.

В Томском университете А.А. Баландин решил долго не задерживаться, так как его не удовлетворял уровень знаний и научных интересов преподавателей и студентов. В письмах родным того времени он писал: "Если я порой и склонен был уже идеализировать Томск, то Кулик¹⁷ напомнил о внутренней пустоте томской жизни, о всех дрязгах, мелочах и ограниченностях, которые там царят" [1].

Однако бывали дни, когда в кружке студентов под руководством Н.Н. Семенова¹⁸ А.А. Баландин проводил счастливые часы, наполненные живым обсуждением актуальных научных проблем. Н.Н. Семенов в своей автобиографии вспоминал, что в Томске он "организовал при Технологическом институте постоянно действующий научный семинар и, наконец, также по собственной инициативе руководил научной работой и научным образованием кружка наиболее талантливой студенческой молодежи (многие из них сейчас стали хорошими научными работниками, как, например, доценты Томского университета Кудрявцева, Аравийская, Большанина, профессор Баландин)" [6].

В декабре 1920 г. Баландин уезжает из Томска вместе с К.Д. Глинкой¹⁹ – организатором и руководителем почвенно-географической экспе-

¹⁶ Петр Павлович Орлов (1859–1937) – один из первых ученых в России, работавших в области радиоактивности. Он исследовал на радиоактивность природные объекты Сибири, главным образом минеральные воды.

¹⁷ Леонид Алексеевич Кулик (1883–1942) – русский минералог. Автор трудов по метеоритике. Руководил в 1921–1922, 1927–1930 и 1938–1939 гг. экспедициями по изучению мест падения Тунгусского метеорита. С Л.А. Куликом (тогда ассистентом Томского университета) А.А. Баландин познакомился в 1920 г. во время работы минералогической экспедиции в Минусинском крае. О жизни и деятельности ученого см.: *Евгеньев И., Кузнецова Л.* За огненным камнем. М.: Географгиз, 1958.

¹⁸ Николай Николаевич Семенов (1896–1986) – русский физикохимик, академик АН СССР (с 1932 г.). Работал в Петроградском (Ленинградском) физико-техническом институте, одновременно (с 1928 г.) – профессор Ленинградского политехнического института. В 1931–1986 гг. – директор Института химической физики АН СССР, одновременно (с 1944 г.) – профессор Московского университета. Автор классических работ в области химической кинетики. Лауреат Нобелевской премии (совместно с С.Н. Хиншелвудом, 1956 г.).

¹⁹ Константин Дмитриевич Глинка (1867–1927) – русский почвовед, академик АН СССР (с 1927 г.). С 1922 г. – директор Ленинградского сельскохозяйственного института, с 1927 г. – директор Почвенного института АН СССР. Один из основоположников отечественного почвоведения.

диции в Сибири. В самом конце 1920 г. Баландин приехал в Петроград – музей под открытым небом, воспетый поэтами и художниками. Город сурово встретил молодого человека. Царил голод и холод. Магазины были закрыты. Еды и одежды не было. Унылыми выглядели пустынные улицы, занесенные снегом. Трамваи не ходили. На первых порах помогли продукты, которые дала мать, отправляя его в далекий путь. Затем подошли "академические пайки". (В 1920–1921 гг. работники умственного труда стали получать пайки от Петроградской комиссии по улучшению быта ученых при СНК РСФСР, которую в 1920 г. возглавил А.М. Горький. Эти пайки нужно было растянуть на весь месяц и на всю семью. Выдавали картошку, крупу, селедку, сахар, папиросы.) Потом к пайкам стали прибавлять "нансеновские посылки"²⁰ – мясные консервы.

В 1921 г. А. Баландина зачисляют в Петроградский государственный университет. Профессор В.Е. Тищенко²¹ засчитывает ему зачет по качественному анализу, полученный еще в Томске, и Баландин начинает работу в университетском практикуме по количественному анализу. Говоря о трудностях такого практикума в Петроградском университете, Алексей Александрович пишет в начале мая 1921 г.: "... трудно привыкать к работе по-настоящему. В Томске нас почти ничему не учили. Здесь же тянут всю" [1]. Он посещает заседания физиков и слушает доклады о новых научных результатах. В январе 1921 г. студент Баландин на семинаре по физической химии выступил с докладом "О значении молекулярных сил сцепления и отступления от газовых законов".

В середине февраля 1921 г. по предложению академика А.Е. Ферсмана²² он делает доклад "О минералах Минусинского уезда" в Комиссии по изучению естественных производительных сил России (КЕПС) при Российской академии наук.

Неудивительно, что его включают в число "активных студентов" и дают ему "ударный продовольственный паек". Начало его занятий в Петроградском университете, куда он поступил на четвертый курс химического отделения, оказалось удачным.

Юноша активно участвовал в научной жизни Петрограда: "Вчера (18 марта 1921 г. – Ю.С.) я был на заседании химического общества,

²⁰ Речь идет о продовольственной помощи, организованной Фритъофом Нансеном (1861–1930) – известным норвежским исследователем Арктики, иностранным почетным членом Петербургской Академии наук (с 1898 г.). В 1921–1923 гг. возглавлял Международный комитет русской помощи. Комитет был создан по предложению Международного Красного Креста с целью оказания помощи голодающим в советской России. Одновременно была создана специальная комиссия "Нансеновская помощь работникам интеллектуального труда". Комиссия обеспечивала пайками научных работников, снабжала научные учреждения специальной литературой, инструментарием и другим оборудованием. Более подробно см.: *Нансен-Хейер Л.* Книга об отце. Л.: Гидрометеиздат, 1971. С. 348–368; 447–448.

²¹ Вячеслав Евгеньевич Тищенко (1861–1941) – русский химик-органик, академик АН СССР (с 1935 г.), профессор химии Петербургского (Ленинградского) университета (с 1906 г.). Ученик Д.И. Менделеева и А.М. Бутлерова.

²² Александр Евгеньевич Ферсман (1883–1945) – русский геохимик и минералог, академик АН СССР (с 1919 г.). В 20-х годах – ученый секретарь Совета КЕПС, в 1927–1929 гг. – вице-президент АН СССР. Один из основоположников геохимии.

где делали доклады Пигулевский, Бородулин. Проф. Залькинд²³ сделал обстоятельный доклад о своей работе в области катализа²⁴. Не исключено, что доклад Залькинда зажег "каталитическую искру" в душе Баландина. Сосредоточие важнейших научных учреждений в Петрограде давало возможность присутствовать на лекциях и докладах крупнейших ученых страны. А.А. Баландин слушал выступления профессора В.Г. Хлопина, академика А.Е. Ферсмана, профессора В.Е. Тищенко, профессора Ю.С. Залькинда и других; он познакомился с академиком А.Ф. Иоффе. Все это, несомненно, позволило молодому ученому быстрее овладеть методами научного мышления.

Кроме того, он посещал лекции, не являвшиеся обязательными для студентов, специализировавшихся по физической химии. Так, он слушал лекции по органической химии, которые читал Ю.С. Залькинд. Несмотря на большую работу в университете, Баландин находит время побывать на вечере, посвященном памяти А.С. Пушкина, где выступали Блок, Сологуб, Кузмин, Ходасевич и др. Он пишет родным, что раза два в неделю бывает в театре и концертах.

Март 1921 г. был напряженным временем для жителей Петрограда из-за кронштадтских событий. Однако Баландин и в это время продолжает напряженно работать в лаборатории количественного анализа. В конце мая юноша сдал экзамен по курсу термодинамики, о котором писал: "Очень трудный предмет". Получив отметку "весьма" (весьма удовлетворительно. – Ю.С.), он решает сдать также экзамен по физической химии, что вскоре и осуществляет. Сложнее оказывается работа по выполнению задач в лаборатории количественного анализа, но он продолжает упорно трудиться над полученными заданиями, рассчитывая "закончить хотя бы до силиката", т.е. выполнить задачу по анализу образца силикатного минерала, наиболее трудную и потому предлагавшуюся студентам обычно последней. Об упорстве и настойчивости, с которыми он работал, говорят следующие строки из его письма: "Я сейчас занимаюсь почти исключительно количественным анализом. Иногда ночью внезапно просыпаешься и с волнением вспоминаешь о кальции и магнии (в то время Алексей выполнял задачу по количественному определению одновременно присутствующих кальция и магния. – Ю.С.). Прихожу к 10.30 и ухожу в 6 часов почти всегда; несмотря на скверные условия работы, только о ней и думаешь, что положительно что-то вроде заповя" [1].

²³ Юлий Сигизмундович Залькинд (1875–1948) – русский химик-органик. С 1899 г. работал в Петербургском технологическом институте (с 1930 г. – профессор). Автор учебника "Химия органических соединений с открытой цепью", выдержавшего несколько изданий (1-е изд. Л.: НХТИ, НТО ВСНХ, 1924. 383 с.; 4-е изд. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1937. 430 с.).

²⁴ Видимо, речь идет о работах Ю.С. Залькинда, посвященных изучению каталитического гидрирования ацетиленовых соединений в присутствии коллоидного палладия и платиновой черны.

РАБОТА В РАДИЕВОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Одновременно А.А. Баландин продолжал работать в Радиевой лаборатории, куда по рекомендации профессора П.П. Орлова в январе 1921 г. его зачислили ассистентом-химиком профессора В.Г. Хлопина²⁵. 27 апреля того же года Радиевая лаборатория Химического отдела ВСНХ была передана Наркомпросом в ведение Академии наук. Ее заведующим был назначен В.Г. Хлопин. 1 января 1922 г. она вошла в состав Радиевого института Российской академии наук, которым руководил В.И. Вернадский. В этой лаборатории по заданию Хлопина Баландин изучал адсорбцию хлористого бария и хлористого радия коллоидной перекисью марганца. В.Г. Хлопина интересовала возможность применить адсорбцию для отделения радия от бария. Задача получения чистого радия имела тогда первостепенное значение²⁶. Она открывала новую страницу в развитии отечественной радиохимии. За время пребывания в Радиевой лаборатории А.А. Баландину удалось выполнить только первую часть работы, а именно изучить адсорбцию хлористого бария перекисью марганца. Много позже А.А. Баландин вспоминал, что "хотя вопрос, поставленный Хлопиным и представляющий интерес для химии радиоактивных веществ не был решен, но результаты исследования представляли интерес совсем в другой области – области коллоидной химии" [5, с. 275].

В 1924 г. в "Трудах по изучению радия и радиоактивных руд" была опубликована работа В.Г. Хлопина "Радий и его получение из русского сырья". В разделе "О механизме поглощения хлористого бария из водных растворов коллоидальной перекисью марганца" Хлопин писал: "Наше изложение экспериментальных работ по методике постепенного отделения радия от бария мы и начнем с небольшого исследования над механизмом поглощения хлористого бария из водных растворов коллоидальной окисью марганца, выполненного мною совместно со студентом А.А. Баландиным" [7].

Тяжелые условия для экспериментальной работы в Радиевой лаборатории не позволили Баландину получить существенные научные результаты, однако опыт, приобретенный в процессе оборудования лаборатории своими силами, несомненно, принес ему пользу. Выработалась самостоятельность в вопросах организации и постановки научных исследований.

²⁵ Виталий Григорьевич Хлопин (1890–1950) – русский радиохимик, академик АН СССР (с 1939 г.), работал с 1922 г. в Радиевом институте в Петрограде (Ленинграде, в 1939–1950 гг. – его директор), одновременно с 1924 г. – в Ленинградском университете (с 1934 г. – профессор). Один из основоположников отечественной радиохимии и радиевой промышленности. О жизни и деятельности ученого см. [8]. Под руководством академика В.Г. Хлопина в 1947 г. был спроектирован завод для промышленного извлечения плутония из урана, подвергающегося облучению в атомном реакторе.

²⁶ В июне 1921 г. В.Г. Хлопин выехал на пробный Радиевый завод, организованный в системе Бондюжских химических заводов на р. Каме. Сюда в мае 1920 г. к пристани Тихие Горы пришел караван баржей, доставивший в поселок Бондюжский руду, радиоактивные остатки, инвентарь и аппаратуру для пробного завода. В.Г. Хлопин и его сотрудники работали по 14–16 ч в сутки в недостроенных помещениях, почти не отапливаемых, без вентиляции. Было переработано около 110 пудов (~ 1,8 т) радиоактивных остатков и 1 декабря В.Г. Хлопин и М.А. Пасвик получили первый препарат радия из отечественного сырья. В конце декабря 1921 г. В.Г. Хлопин привез в Москву полученные препараты и продемонстрировал их начальнику Главхимка ВСНХ академику В.Н. Ипатьеву.

В последующие периоды жизни и научной деятельности Алексею Александровичу не раз приходилось практически заново организовывать лабораторные исследования. Можно думать, что, вспоминая о своем первом опыте в этом отношении, он никогда в дальнейшем не сомневался в успешном завершении своей работы.

Описание петроградского периода студенчества А.А. Баландина будет неполным, если не упомянуть о его участии в общественной жизни университета. Он пишет в одном из писем: "Меня выбрали в академическое представительство от студентов химического отделения". Как видно, он пользовался уважением и доверием у студентов. В мае 1921 г. Алексей Александрович с радостью сообщает родным: «С удовольствием после праздников увидел всю нашу дружную химическую семью. Мы организовали "Союз студентов-химиков", куда вливается и бездействующий химический кружок. "Союз" имеет свою комнату, свою библиотеку (около 700 книг). Его цель – объединить студентов-химиков, чтобы студент, попадая в университет, сразу мог ориентироваться и найти поддержку, чтобы старшие студенты делились своим опытом и полученными результатами... Это хорошее начинание быстро пошло на лад» [1].

В это время А.А. Баландин продолжает интересоваться научными и культурными событиями, происходящими в городе. Он посмотрел, например, спектакль "Павел I"²⁷ в Народном доме. "Это самая замечательная вещь, которую я видел за последнее время... Из Москвы приезжали П.П. Лазарев²⁸ и еще А. Белый²⁹, которые прочли очень интересные лекции" [там же].

Напряженная работа А.А. Баландина в университете и в Радиевой лаборатории, осложненная трудностями петроградского быта, несомненно, была причиной все чаще появлявшихся у него мыслей о необходимости как-то изменить свою жизнь. К этому добавлялось беспокойство о матери и сестре, продолжавших оставаться в Томске. Из писем Алексея Александровича видно, что он предпринимал различные шаги, чтобы обеспечить Вере Арсеньевне работу в Петрограде, предлагал Вивее Александровне перевестись из Томского в Петроградский университет. Однако из-за трудностей петроградской жизни он советовал родным немного отложить переезд. Существенным моментом в подготовке переезда он считал свою поездку в Сибирь для облегчения выезда оттуда Веры Арсеньевны и Вивеи Александровны, но поехать туда он мог только по служебным делам, согласно командировочному удостоверению. В конце мая 1921 г. он получил, наконец, такую командировку от Радиевой лабо-

²⁷ Пьеса Дмитрия Сергеевича Мережковского (1866–1941) – известного русского писателя, автора трилогии "Христос и Антихрист" (1895–1905) и др. Автор с 1920 г. – в эмиграции.

²⁸ Петр Петрович Лазарев (1878–1942) – русский физик и биофизик, академик (с 1917 г.). В 1917–1922 гг. – директор Физической лаборатории Российской академии наук, в 1920–1931 гг. – директор Института биологической физики, с 1932 г. заведовал лабораторией биофизики ВИЭМа, с 1938 г. – Биофизической лабораторией АН СССР.

²⁹ Андрей Белый (псевдоним Бориса Николаевича Бугаева) (1880–1934) – известный русский писатель и поэт. Автор крупных литературных произведений: "Петербург" (1913–1914, второе переработанное издание вышло в свет в 1922 г.), "Москва" (1926), "На рубеже двух столетий" (1930) и др.

ратории. Однако к тому времени были установлены новые правила, запрещавшие выдачу пропусков на поездки в Сибирь, на Кавказ и в Туркестан. Еще раньше Алексей Александрович интересовался возможностями поездки в Сибирь с какой-либо экспедицией. Реальной оказалась поездка в качестве участника метеоритной экспедиции, организованной Л.А. Куликом, который предложил А.А. Баландину принять участие в экспедиции в качестве химика-радиолога. Молодой ученый с радостью согласился, и вскоре экспедиция выехала в Сибирь.

В личном архиве А.А. Баландина сохранился мандат от 25 мая 1921 г. за подписью народного комиссара просвещения А.В. Луначарского, выданный руководителю метеоритной экспедиции Российской академии наук Л.А. Кулику, командированному в Сибирь для исследования мест падения метеоритов, сбора их частей с целью дальнейшего изучения. Мандат предписывал "всем учреждениям, гражданским и военным, безотлагательно оказывать участникам экспедиции всемерное содействие при снаряжении экспедиции, в пути ее следования и при производстве работ" [1].

По окончании работы в экспедиции Баландин поехал в Томск к матери и сестре, чтобы вместе вернуться в Петроград. Проезжая через Москву, Баландины вынуждены были сделать остановку, так как Алексей Александрович заболел сыпным тифом. Семья решила остаться в Москве. После выздоровления, осенью 1921 г., Баландин перевелся из Петроградского университета на химическое отделение 1-го МГУ, которое и окончил в мае 1923 г. по специальности "физическая химия". Именно в этой области химии он хотел первоначально специализироваться. Физическая химия была тогда в моде. Многие ученые посвящали свои работы разработке отдельных ее проблем, особенно теории растворов.

В октябре 1922 г. Баландин написал статью "О сжатии при образовании твердых химических соединений", в которой писал: "... моя статья имеет целью показать, насколько результаты исследований Бекетова³⁰ и Заславского³¹ соответствуют требованиям термодинамики, и объяснить их с точки зрения модели биения³², предложенной мной раньше" [1] (статья не была опубликована).

4 июня 1923 г. А.А. Баландин представил дипломную работу "Об избирательной адсорбции электролитов органическими коллоидами. 1. Адсорбция хлористого бария гелем желатины". Работа была выполнена под руководством профессора Н.Д. Зелинского³³ в его лаборатории в

³⁰ Бекетов Н.Н. Исследования над вытеснением одних элементов другими в химических соединениях (1864) // Н.Н. Бекетов. Юбилейный сборник в память 50-летия научной деятельности. Харьков, 1905.

³¹ Заславский И.И. Попытка изучения молекулярного силового поля соединений по степени их сжатия // Тр. Рос. науч.-хим. ин-та. 1920. Вып. II. С. 53.

³² По А.А. Баландину, согласно модели биений, средство между атомами, составляющими молекулу, т.е. энергия образования, равная энергии разрушения, рассматривается как мера устойчивости этой молекулы. Устойчивость молекулы принимается тем меньшей, чем чаще в единицу времени расстояние между компонентами-атомами становится наибольшим.

³³ Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953) – русский химик-органик, академик АН СССР (с 1929 г.). Автор классических работ по органической химии, среди которых особое место занимают его исследования по органическому катализу. О жизни и деятельности ученого см. [9].

Московском университете. Изучая комплексные соединения бериллия, Баландин впервые получил дигидроксодикарбонатбериллиевую кислоту в виде ее кислых солей.

27 июля 1923 г. Алексею Александровичу Баландину была выдана справка следующего содержания, подписанная ректором Московского университета и деканом физико-математического факультета: «Настоящим удостоверяется, что студент Баландин Алексей Александрович за время пребывания в университете (1921–1923) на естественном отделении физико-математического факультета выполнил все требования учебного плана по специальности "физикохимия" и сдал все экзамены и зачеты» [1].

РАБОТА В БЮРЭЛе

Еще будучи студентом университета, Баландин начал работать в секции химической технологии Бюро редких элементов, руководимой Вл.И. Спицыным³⁴.

Бюро редких элементов (БЮРЭЛ), состоящее из трех секций (руды и минералы, химическая технология и механическая обработка), было создано в марте 1922 г. при Научно-техническом отделе ВСНХ. Основная задача БЮРЭЛа заключалась в изучении химии и технологии редких элементов (бериллий, вольфрам, молибден и др.). Работы велись в лабораториях неорганической и физической химии Московского университета, руководимых профессором И.А. Каблуковым³⁵. Здесь А.А. Баландин начал вести исследования, связанные с получением оксидов бериллия.

Внимание БЮРЭЛа к бериллию привлек в 1922 г. В.И. Вернадский, по мнению которого "свойства бериллия делают его весьма интересным для летательных аппаратов, тем более, что этот элемент встречается в России в количествах, заслуживающих серьезного технического внимания" [12].

К концу 1922 г. А.А. Баландин совместно с Л.И. Каштановым выделил 170 г оксида бериллия.

27–30 апреля 1925 г. в Москве состоялось Первое Всесоюзное совещание по редким элементам под председательством академика А.Е. Ферсмана. В работе совещания приняли участие крупные ученые в области химии, технологии, геологии и металлургии. В секции "Элементы новые в промышленности СССР" Баландин выступил с докладом "Бериллий", который закончил пророческими словами: "Бериллий найдет большое применение".

В 1926 г. в сборнике "Нерудные ископаемые" А.А. Баландин опубликовал статью "Бериллий", содержащую следующие разделы: "Природные соединения", "Свойства бериллиевых минералов", "Мировые место-

³⁴ Владимир Иванович Спицын (1893–1923) – русский химик-радиолог. Преподавал в Московском университете и Московской горной академии (1921–1923). Автор работ по исследованию редких элементов, радиоактивности и гидрологии. О жизни и деятельности ученого см. [10].

³⁵ Иван Алексеевич Каблуков (1857–1942) – русский физикохимик, почетный член АН СССР (с 1932 г.), профессор Московского университета (с 1903 г.). О жизни и деятельности ученого см. [11].

рождения", "Добыча и обработка", "Свойства и сплавы металла бериллия", "Применение и использование", "Опробование, оценка, марки, мировой рынок".

Обсуждая перспективы изучения и использования бериллия, Баландин писал: "Физико-химические свойства бериллия позволяют думать, что этот элемент найдет себе важное применение, в частности в авиационно-литейном и фарфоровой промышленности (изоляторы)... Необходимо обратить внимание в нашем Союзе на добычу и обработку бериллия. Для этого необходимы: 1) минералогические и горно-технические исследования русских месторождений; 2) химические исследования и выработка достаточно простой технологии бериллия; 3) физико-механическое и металлургическое изучение сплавов бериллия³⁶. Во всяком случае уже сейчас следует бережно относиться к запасам берилла, вести учет и сохранять отвалы, содержащие бериллий" [13].

Весной 1923 г. руководитель секции химической технологии БЮРЭЛа Вл.И. Спицын предложил В.И. Глебовой³⁷ и А.А. Баландину две темы для исследования: "Разработка метода получения полония и RaD из ферганской руды" и "Исследование способов переработки монацитов".

По первой теме в отчете, датированном 13 декабря 1923 г., В.И. Глебова и А.А. Баландин сообщали, что они продолжают исследования, связанные с концентрированием и отделением полония и RaD из ферганской руды. Указывается, что работа доведена до стадии отделения полония и RaD от свинца с помощью диализа. Результаты исследования обобщены В.И. Глебовой и А.А. Баландиным в работе "Получение полония из радиевой руды (ферганской)". В отчетных материалах БЮРЭЛа за август–сентябрь 1923 г. об этих работах сказано, что целью исследования является изучение способов извлечения полония из ферганской руды, из которой уже был извлечен радий. Сырьем служили сульфиды свинца и меди, получаемые с Радиевого завода. "Испробован ряд способов отделения, – отмечалось в отчете, – например, с помощью диализа и др. В настоящее время мы остановились на способе выделения радиоактивного висмута. Обработано около 1000 г исходного материала. Получены препараты, активность которых увеличена до 100 раз по сравнению с исходной.

Многочисленные определения активности производятся в лаборатории по радиоактивности в 1-м Московском государственном университете" (цит. по [10, с. 80–91]).

³⁶ Этот пункт программы изучения бериллия, составленной А.А. Баландиным, начал успешно осуществляться уже в 1930-е годы, когда сплавы бериллия с медью, никелем, железом показали высокие механические свойства. Рессоры из бериллиевой стали выдерживали без всяких следов износа 10 и 14 млн сгибаний с растяжением, в то время как обычные рессоры ломались уже после 850 тыс. сгибаний и растяжений.

Исследования показали, что бериллий сильно повышает твердость нержавеющей стали. Очень ценными оказались свойства бериллия как дегазатора и раскислителя при плавке металлов. Чрезвычайно эффективным оказалось и применение бериллия как поглотителя серы из металла.

³⁷ Вера Ильинична Глебова (1885–1935) – русский химик, видный общественный деятель первых лет советской власти. Проявила незаурядные способности в организации научных исследований в области химии и металлургии радиоактивных и редких элементов. Организатор и первый директор Государственного научно-исследовательского института редких металлов (Гиредмет) (1931–1934). О жизни и деятельности В.И. Глебовой см. [14].

В интересной книге [14] о В.И. Глебовой приведены архивные документы, из которых следует, что «... к разработке темы "Исследование способов переработки монацитов" В.И. Глебова приступила совместно с А.А. Баландиным с середины октября 1923 г. Интерес к исследованию монацитов был вызван тем, что в то время большим спросом стали пользоваться содержащиеся в них редкоземельные элементы, главным образом торий и церий, применявшиеся в газокалильной технике, для производства пирофорных сплавов, а также для получения мезотория, заменявшего в ряде случаев в медицинской практике радий. В задачи данного исследования входили: 1) анализ монацитовых песков и монацитов русского происхождения; 2) выработка методов получения оксидов тория; 3) получение препаратов тория, церия и других редкоземельных элементов для научно-исследовательских работ.

Поскольку в распоряжении БЮРЭЛа не было необходимого количества отечественных монацитов, исследования проводились с индийским монацитовым песком. Были проведены анализы монацитового песка на торий, церий и другие редкоземельные элементы; разработано несколько технологических схем приготовления препаратов различных солей церия и тория. Кроме того, авторами была начата работа по "концентрированию радиоактивных частей монацитового песка (мезотория)". В связи с тем что технология переработки монацитов и все основные способы, уже разработанные в Германии, оказались запатентованными, авторам пришлось практически заново изучать условия концентрации, фильтруемость осадков, температурные режимы и т.п. с точки зрения "хороших" выходов. Принятая схема обработки монацитов выгодно отличалась от немецкой: гораздо меньший расход щавелевой кислоты, дефицитной в России. Исследование монацитов В.И. Глебова и А.А. Баландин проводили в лаборатории неорганической и физической химии, а радиоактивные измерения – в лаборатории радиоактивности Московского университета» [там же, с. 81].

В 1924 г. в жизни А.А. Баландина произошло знаменательное событие. В январе этого года он женился на Валентине Алексеевне Державиной. В письме к своим друзьям Яриловым Вера Арсеньевна Баландина сообщала: "Свадьба Леша назначена на 20-е февраля, в среду. Венчание будет происходить у "Харитония" (Харитоньевский пер.) в 5 час. вечера... Дети и я будем очень рады видеть вас обоих (Арсения Арсеньевича и его жену Александру Александровну. – Ю.С.) на нашем скромном торжестве".

Мать Валентины Алексеевны – Софья Александровна (1870–1936), в девичестве Трубникова – происходила из богатой московской дворянской семьи, где дочери получили хорошее образование. Ее отец – профессор Алексей Никитич Державин³⁸ – всячески, чем мог, старался на первых

³⁸ Алексей Никитич Державин (1867–1943) – известный деятель в области текстильной промышленности. Он был очень неординарным человеком и "сделал себя сам". Отец рано умер и ему пришлось начать работу с 15 лет. После окончания реального училища он поступил в Высшее техническое училище (позднее МВТУ им. Н.Э. Баумана), получив по конкурсу стипендию. Еще студентом занимался переводами, писал научные статьи, участвовал в работе научно-технических обществ, овладел английским языком по самоучителю.

порах помочь А.А. Баландину в материальном отношении и в его научном становлении.

В мае 1935 г. у Баландиных родилась дочь Нина. Все годы семейной жизни прошли в дружбе и взаимном уважении.

НАЧАЛО РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

В 1924 г. Баландин переносит свои научные интересы в область органического катализа. Произошло это, несомненно, под влиянием его учителя Н.Д. Зелинского – крупнейшего специалиста в области органического катализа. Маститый ученый позвал юношу в мир катализа и не пожалел об этом.

О своем учителе А.А. Баландин впоследствии напишет: «... Николай Дмитриевич обладает способностью создавать непрерывный контакт со своими учениками. Для них общение с учителем всегда являлось праздником. У Николая Дмитриевича есть замечательная черта – исключительная память на лица, на все, что он узнает о данном человеке и, особенно, о его работе. Это, очевидно, происходит от его большого интереса к людям... В особенно ответственные моменты работы Николай Дмитриевич сам помогает сотрудникам. Поистине замечательна та особенная радость эксперимента, которая живет в нем и которой он заражает своих учеников. Вместе с тем он говорит: "Мне посчастливилось, что я редко ошибался в рекомендации моих учеников при представлении для подготовки к профессорскому званию. Я обладал какой-то интуицией, которая правильно подсказывала мне, о ком из окончивших университет надо было

После окончания училища он работал на текстильных производствах, последовательно поднимаясь до заведующего ткацкой, а затем и прядильной фабрик. Талантливого юношу трижды (в 1900, 1905 и 1910 гг.) посылали за границу для изучения постановки работы на бумагопрядильных и ткацких фабриках. Впоследствии он занимал руководящие посты в правлениях объединений ткацких производств в Раменском (заведующий прядильными фабриками Раменской области), Иваново-Вознесенске и Москве.

В 1920 г. он – профессор Иваново-Вознесенского политехнического института, декан созданного им инженерно-технического факультета. В 1922 г. – председатель секции хлопчатобумажного текстиля в Научно-техническом совете при Научно-техническом отделе ВСНХ, инициатор, а затем председатель комиссии по стандартизации текстильного сырья при ВСНХ.

В 1930 г. А.Н. Державин был арестован по "делу Промпартии". На допросах держался стойко, наотрез отказываясь от всех обвинений. Большинство его товарищей по "делу" были расстреляны. Он же в связи с тем, что не подписал ложного обвинения, был "только" сослан на поселение, где работал технологом ткацкой фабрики. В 1933 г. дело было пересмотрено, он вернулся в Москву и был восстановлен во всех должностях. Умер он в Москве в 1943 г. после возвращения из Казани, где был в эвакуации как член семьи А.А. Баландина.

Все участники "дела Промпартии" были реабилитированы в 1958 г., о чем семье Баландиных сообщили только в 1993 г.

А.Н. Державин и А.А. Баландин испытывали большую приязнь друг к другу. Державин имел большой опыт практической, педагогической, литературной и организационной работы и стал старшим другом своему молодому зятю. Несомненно, рассказы тестя о его заключении послужили для Алексея Александровича "школой выживания" и помогли ему позднее выработать линию поведения в периоды репрессий. – *Примеч. Н.А. Баландиной.*

позаботиться, чтобы этот человек пошел по научной дороге"» [5, с. 177].

Среди тех, кому он выбрал такую дорогу, был и А.А. Баландин, которого он любил и высоко ценил как талантливого ученого.

В ноябре 1924 г. А.А. Баландин поступает в аспирантуру Научно-исследовательского института химии при 1-м МГУ, которую окончил в апреле 1928 г. с отличием. Аспирантскую работу "Кинетика каталитической дегидрогенизации циклогексанола и циклогексанола" Алексей Александрович успешно защитил в МГУ в мае 1928 г. На защите Баландин выразил сердечную благодарность "за неизменную поддержку и интерес к этой работе" своему учителю Н.Д. Зелинскому, привлечшему его "к изучению интересной области дегидрогенизационного катализа".

В 1927 г. в Ленинграде состоялась Конференция по физико-химическим вопросам, организованная Н.Н. Семеновым. На этой представительной конференции физикохимиков из различных городов Алексей Александрович выступил с докладом "К теории дегидрогенизационного катализа". В нем он сказал, что для того чтобы "заглянуть в динамику химической молекулы, что представляет наивысший интерес", необходимо провести количественное изучение каталитических явлений.

Вскоре после защиты кандидатской диссертации Баландин начал вести интенсивную педагогическую работу. В 1928–1929 гг., будучи ассистентом 1-го МГУ по качественному анализу на кафедре органической и аналитической химии, он читал лекции по аналитической химии. Во 2-м МГУ Алексей Александрович работал ассистентом по физической химии (1928–1929), а в Высшем техническом училище – по аналитической химии (в те же годы).

Не следует удивляться совмещению молодым ученым преподавания химии в ряде вузов Москвы. Индустриализация страны требовала быстрой подготовки научных и научно-технических кадров, в связи с чем в конце 20-х и начале 30-х годов значительно увеличился прием студентов в вузы Москвы, Ленинграда и других городов. Ученых же, которые должны были готовить новых специалистов, также было недостаточно. По этой причине работа по совместительству в вузах в то время не только допускалась, но и поощрялась.

А.А. Баландин был участником конференции, посвященной организации высшего химического образования, которая состоялась в Москве в марте 1929 г.

Причиной, побудившей созвать эту конференцию, послужили решения июньского (1928) пленума ЦК ВКП(б), в которых были сформулированы директивы, связанные с расширением масштабов подготовки специалистов для народного хозяйства в связи с намечавшимся в первой пятилетке развитием промышленности в нашей стране. Развитию химической промышленности при этом придавалось особое значение. В докладе Главтуза (Главное управление высшими техническими учебными заведениями. – Ю.С.) ВСНХ СССР поднимался важный и актуальный тогда вопрос о подготовке высокообразованных специалистов, могущих решать проблемы, связанные с развитием химической промышленности. Эта конференция и была посвящена разработке основных принципов высшего химического образования.

Академик А.Е. Ферсман в своей статье "Науку – на службу химизации страны" писал:

"Подготовка хорошего химика должна заключаться, по-моему, в двух основных вещах: *в приобретении определенного комплекса знаний и умения химически мыслить.*

Первое дается умелыми, неперегруженными программами, связью с промышленностью и жизнью, охватом основных положений науки вообще и более детальным охватом какого-либо ее раздела в частности; второе составляет важнейшую часть задачи и требует дисциплины ума, умения научно мыслить, химически рассуждать. Именно это второе требует тесной связи высшего учебного заведения с научно-исследовательскими институтами и лабораториями. Современный отрыв школы от научного института и обратно должен быть изжит. Не может быть вуза и втуза без научного духа его учебных лабораторий, без научно-исследовательских проблем, без научной школы и ее хороших традиций.

Высшая школа неотделима от науки, которая должна проникать и пропитывать всю ее деятельность" [15].

А.А. Баландин полностью разделял эту точку зрения и старался в своих лекциях учить студентов химически мыслить. При этом он считал, что необходимо отвести достаточное место и научной работе в вузах, так как иначе преподаватели начнут отставать от современного уровня науки. Будучи еще молодым ученым, он выбрал правильный путь сочетания преподавания химии с научными исследованиями в этой области.

Чтобы получить звание приват-доцента 1-го МГУ по курсу "Гетерогенный катализ", А.А. Баландин должен был прочитать пробные лекции.

В Архиве РАН сохранились тезисы двух первых лекций, прочитанных Баландиным 19 декабря 1928 г. и 22 марта 1929 г.

Первая лекция, из области физической химии, была посвящена злободневной теме: "Современное состояние вопроса об осмотическом давлении". В ней Алексей Александрович рассмотрел следующие вопросы:

1. Осмотическое давление как одно из основных понятий физической химии, на котором построена классическая теория растворов Вант-Гоффа;

2. Критика этой теории голландской термодинамической школой во главе с Ван-дер-Ваальсом, которая во главу угла учения о растворах ставит понятие "термодинамического потенциала";

3. Учение о термодинамическом потенциале охватывает не только растворы, но и вообще все случаи физико-химических систем, находящихся в равновесии;

4. Основные положения теории диффузии, осмоса и броуновского движения, предложенной А. Эйнштейном с использованием методов статистической механики.

Закрывая свою лекцию, А.А. Баландин говорил: "Что же, спрашивается, действительно ли термодинамической школе удалось изгнать понятие "осмотическое давление" из физической химии? Ничего подобного. Это понятие вновь возродилось и уже на более прочной основе в теории Смолуховского и Эйнштейна" [1].

Из содержания лекции видно, что Баландин внимательно следил за современной литературой по теории растворов и прекрасно разобрался в

сложной физико-химической проблеме, привлекавшей к себе внимание многих ученых первых двух десятилетий XX в.

Вторая лекция – "О природе катализирующих поверхностей (теория Тэйлора³⁹)" – была посвящена той части химии, разработке которой ученый посвятил все свое научное творчество. Приводим содержание основных тезисов этой лекции: «В последнее время усиленно разрабатываются вопросы, связанные с теорией гетерогенного катализа. Особенно это заметно в Америке, где они приобрели большое практическое значение вследствие наличия новых больших производств, основанных на контактном катализе. Теория Тэйлора относится к строению поверхностей катализаторов, связывая адсорбцию и каталитическое действие, причем как то, так и другое очень специфично и приурочивается не ко всей поверхности в целом, а к отдельным "активным центрам". За такие активные центры принимаются выступающие атомы поверхности, не вошедшие в кристаллическую решетку» [16].

Далее А.А. Баландин изложил основные положения адсорбционной теории И. Ленгмюра⁴⁰, учитывающей количества ударяющихся и испаряющихся с поверхности молекул. В лекции были проведены экспериментальные данные, которые заставили Тэйлора, а с ним и большинство современных исследователей катализа, считать адсорбирующие и катализирующие поверхности не однородными, а очень дифференцированными. По словам Баландина, схема Тэйлора "является основанием для дальнейшего проникновения в понимание гетерогенных каталитических реакций" [там же].

Чтобы понять, в каком состоянии находились теоретические обоснования каталитических реакций к концу 1920-х годов, мы приведем мнение самого авторитетного в то время ученого в этой области – академика В.Н. Ипатьева:

"Если теперь мы постараемся оценить значение всех научных исследований, сделанных за последние 30 лет (1900–1930 гг. – Ю.С.) для разъяснения каталитических реакций, то мы должны прийти к заключению, что весь ценный научный материал, который мы имеем ныне в нашем распоряжении, главным образом касается изучения физико-химических условий катализа и объяснения каталитического процесса с физико-химической точки зрения. Мы видим у различных авторов применение самых новейших физических методов и теорий (рентгеноспектроскопии, теории адсорбции, электронной и ионной теории и т.д.) для изучения

³⁹ Хью Скотт Тэйлор (1890–1974) – английский физикохимик, член Лондонского Королевского общества (с 1932 г.), работал в Принстонском университете в США (1914–1958 гг., с 1922 г. – профессор). В 1925 г. выдвинул представление об активных центрах катализаторов, послужившее основой теории неоднородной поверхности, развитой в 1925–1930 гг.

⁴⁰ Ирвинг Ленгмюр (1881–1957) – американский физик и физикохимик, член Национальной академии наук США (с 1918 г.), работал в исследовательской лаборатории компании "Дженерал электрик" в Нью-Йорке (с 1909 г., с 1932 г. – ее директор). Серия его исследований посвящена изучению адсорбции газов на твердых поверхностях; предложил уравнение изотермы адсорбции; развил представление о строении мономолекулярных адсорбционных слоев. Лауреат Нобелевской премии (1932).

каталитических процессов, несомненно обогативших эту область химии весьма важным материалом, который уже дал нам и в науке, и в технике весьма ценные указания для более правильного ведения того или другого каталитического процесса.

Мы должны признать, что для выяснения химизма каталитических реакций было сделано очень мало. Если в настоящее время уже большинство химиков и физикохимиков склоняются к тому, что в каталитических реакциях катализатор образует нестойкие соединения с веществами, участвующими в реакции, то мы, химики, должны обратить самое серьезное внимание на констатирование образования таких промежуточных соединений⁴¹. Эта задача очень трудная, и быть может, во многих случаях в настоящее время и непосильная, но к решению ее должны быть направлены все наши усилия и для ее выполнения должны быть открыты и новые методы исследования, и наблюдения образования таких нестойких соединений, существование которых определяется тысячными долями секунды" [18].

В статье "Кинетика дегидрогенизационного катализа декагидронафталина", представленной 9 марта 1927 г. Н.Д. Зелинским и А.А. Баландиным, авторы, так же как и В.Н. Ипатьев, отмечали, что "в настоящее время нет еще теории, которая исчерпывающим образом объясняла бы действие катализаторов, в частности для случаев гетерогенного катализа при гидрогенизации и дегидрогенизации. Чтобы создать такую теорию, необходимо еще собрать обширный количественный экспериментальный материал. С этой целью и начаты наши работы" [19].

Попытаемся вникнуть в творческий процесс ученого. Что он знал о механизме катализа к 1927 г., когда у него возникла идея о мультиплеттах? Ключевой была идея американского физикохимика И. Ленгмюра об образовании химических поверхностных соединений в результате хемосорбции, высказанная им в 1914 г. Согласно Ленгмюру, на поверхности катализатора существуют специфические центры. На этих центрах адсорбируются молекулы реагирующего вещества, начинается реакция, которая ведет к появлению нового вещества. Возрождалась тем самым идея Д.И. Менделеева о том, что на поверхности вещества молекулы более активны. Следующим этапом в развитии этих представлений явились исследования Х.С. Тэйлора, о которых Баландин хорошо знал. Итак, восприняв идеи Д.И. Менделеева, И. Ленгмюра, Х.С. Тэйлора и Н.Д. Зелинского⁴², молодой ученый задумался о том, что из этого следует...

В один из сентябрьских дней 1927 г. Баландину пришла идея о том,

⁴¹ "Если стоять на точке зрения теории промежуточных реакций между катализатором и реагирующими веществами, – писал В.Н. Ипатьев в 1922 г., – то было бы логично назвать эти реакции мультипликационными, т.е. повторяющимися много раз" [17].

Был ли Баландин знаком с работой Ипатьева, где последний предложил новое определение катализа, мы не знаем. Ссылки на Ипатьева в работах Баландина нет.

⁴² В статье "Академик Николай Дмитриевич Зелинский (К 85-летию со дня рождения)" А.А. Баландин считал необходимым отметить, что "мультиплетная теория, усматривающая соответствие между формой молекул и структурой катализатора, возникла главным образом на основе работ Николая Дмитриевича и связана с теорией деформации. Согласно его взглядам, причиной катализа является изменение формы молекул, их деформация" [20].

что на поверхности катализатора существуют активные центры, обладающие избытком свободной энергии. Эти центры не рассеяны хаотично, а геометрически упорядочены, соответствуя кристаллической решетке катализатора. Если это так, то геометрическая картина химической реакции на поверхности катализатора вырисовывалась такой. Деформация и перераспределение связей в исходных реагирующих молекулах с образованием новых соединений происходят тогда, когда наблюдается *структурное соответствие* между реагентами и активными центрами катализатора. Адсорбция молекул может протекать на нескольких активных центрах, образуя триплет, квадруплет, секстет, т.е. *мультиплеты*.

Руководствуясь этими представлениями, Алексей Александрович начал писать статью, в которой впервые изложил идеи новой теории гетерогенного катализа. 17 октября он доложил об этом на коллоквиуме в лаборатории Н.Д. Зелинского (МГУ). После активного обсуждения статья была рекомендована к публикации.

23 октября 1927 г. в редакцию основного в то время журнала русских химиков "Журнал Русского физико-химического общества" Баландин сдал свою статью под названием "К теории гетерогенно-каталитических реакций. Модель дегидрогенизационного катализа". Редакция журнала, однако, не спешила публиковать статью. Видимо, были сомнения из-за того, что малоизвестный автор (и при том еще молодой) предложил новую теорию в такой сложной области, как катализ. Статья была все же опубликована, вероятно, с помощью Н.Д. Зелинского, но только в 1929 г. [21]. Ниже приведены некоторые отрывки из этой статьи.

"Современное состояние учения о гетерогенном катализе таково, – писал Баландин, – что имеется необходимость в выводе из обширного экспериментального материала каких-то общих основных принципов, которыми можно было бы затем руководствоваться при изучении каждой отдельной реакции... В этой работе я делаю попытку такого выбора; предлагаемую гипотезу я позволю себе назвать гипотезой *мультиплетов*. Не задаваясь целью полностью объяснить, почему происходит катализ, она ставит ряд условий, которым должно удовлетворять протекание реакции" [там же, с. 15].

А.А. Баландин высказал положение, которое стало фундаментальным, что из атомно-молекулярных моделей вытекает необходимость существования структурного и энергетического соответствий между реагирующими молекулами и катализаторами: из-за малого радиуса действия валентно-химических сил в молекуле реагируют только атомы, непосредственно соприкасающиеся между собой и с катализатором. По мультиплетной теории молекулы исходного вещества должны так накладываться на поверхность катализатора, чтобы между атомами реагирующих молекул и атомами катализатора могли образоваться необходимые химические связи, результатом чего является возникновение промежуточного активного комплекса, превращающегося в конечные продукты.

В начале 1929 г. Баландин выдвигает научную программу, связанную с обоснованием мультиплетной теории. Предстояло выяснить структуру активных центров и дополнить теорию принципом энергетического соответствия (соотношение между энергиями связей в молекуле субстрата, с

одной стороны, и в промежуточном комплексе на поверхности катализатора, с другой). На эту тему тогда же Баландин написал статью, которую послал в самый известный физико-химический журнал "Zeitschrift für physikalische Chemie", основанный В. Оствальдом и Вант-Гоффом еще в 1887 г. Статья была опубликована в том же 1929 г.⁴³

1 февраля 1929 г. А.А. Баландин подготовил к печати еще одну работу – "Реакции расщепления при каталитическом гидрировании в присутствии никеля. О роли катализатора при гетерогенном катализе", в которой он поставил вопрос: "От каких свойств данных молекул и катализатора зависит последовательность в разрыве связей?". Ответ на эти вопросы Баландин дает такой: "Последовательность в легкости разрыва зависит от катализатора: в первую очередь рвутся не те связи, которые наименее прочны в свободной молекуле. На катализаторе условия устойчивости другие" [22].

НАУЧНЫЕ КОМАНДИРОВКИ В ГЕРМАНИЮ И ФРАНЦИЮ

В октябре 1929 г. Наркомпрос РСФСР предоставил А.А. Баландину годовичную научную командировку в Германию и Францию для проведения научной работы и ознакомления с постановкой преподавания в ведущих университетах.

В ГЕРМАНИИ

Приехав в Берлин 8 октября 1929 г., Баландин уже на следующий день начал работать в Физико-химическом институте Берлинского университета, директором которого был известный немецкий физикохимик М. Боденштейн⁴⁴.

В то время Физико-химическому институту принадлежала ведущая роль в развитии физикохимии не только в Германии, но и за границей. Поэтому в институт приезжали совершенствоваться в области физической химии ученые из различных стран мира. Здесь Алексей Александрович встретился с Н.Д. Зелинским, который проездом со Съезда по прикладной химии в Барселоне принял участие в заседании Немецкого химического общества, и Баландин был свидетелем того, с каким почетом немецкие химики принимали его учителя.

⁴³ *Balandin A. Spaltungsreaktionen bei der Hydrierungskatalyse in Gegenwart von Nickel. Über die Rolle des Katalysators in der heterogenen Katalyse // Z. phys. Chem. 1929. Bd. 3, H. 3. S. 167–194.*

В этом же журнале была опубликована и первая статья Баландина о мультиплетной теории. См.: *Balandin A. Zur Theorie der heterogenen katalytischen Reactionen. Multipletthypothese. Model der Dehydrierungskatalyse // Z. phys. Chem. 1929. Bd. 2, H. 4. S. 289–316.*

⁴⁴ Макс Боденштейн (1871–1942) – немецкий химик, профессор Берлинского университета (1907–1908 гг., с 1923 г. – там же) и Высшей технической школы в Ганновере (1908–1923). С 1924 г. – директор Физико-химического института Берлинского университета. Автор работ по кинетике газовых реакций, катализу и фотохимии. Выдвинул принцип стационарных концентраций промежуточных продуктов газовых реакций (1913).

А.А. Баландину предоставили рабочее место в лаборатории неорганической химии профессора Марквальда⁴⁵. Одновременно Баландин проводил исследования в лаборатории профессора физической химии Берлинского университета Гюнтера, под руководством которого проработал рентгеноструктурный практикум.

В лаборатории Гюнтера А.А. Баландин часто общался с доктором Э. Пичем (сотрудник профессора Г. Шваба⁴⁶, разработавший вместе с последним топахимическую теорию катализа).

Как упомянул А.А. Баландин в своем "Отчете о заграничной командировке..."⁴⁷, он обсуждал теоретические вопросы катализа с Э. Пичем. Эти обсуждения оказались очень полезными для "нахождения точек соприкосновения... установления общей точки зрения на теорию катализа".

Во время пребывания в Берлине А.А. Баландин посещал научные коллоквиумы, которые проводились в Институте физической химии Кайзера Вильгельма профессором Ф. Габером⁴⁸, в Физическом институте профессором В. Нернстом⁴⁹, в Высшем техническом училище профессором М. Фольмером⁵⁰, а также заседания Немецкого химического общества.

В лаборатории Марквальда проводились работы в области экспериментальной термодинамики, изучалась химия сложных кислот серы. Здесь А.А. Баландин выполнил две работы, которые опубликовал в 1930 г. в "Zeitschrift für anorganische Chemie".

В первой статье [23] он сообщил об обнаружении новой светящейся реакции серной кислоты, начинающейся под влиянием свободных атомов водорода в горелке Бунзена. Реакция имела практическое значение как удобный способ аналитического открытия свободной серной кислоты. Во

⁴⁵ Марквальд – немецкий неорганик, профессор неорганической химии Берлинского университета, в 1929–1930 гг. – руководитель лаборатории неорганической химии при университете. В этой лаборатории под руководством доцента Э. Шреера А.А. Баландин работал около 2 мес.

⁴⁶ Георг Мария Шваб (1899–1984) – немецкий физикохимик, член Баварской академии наук (с 1952 г.). Работал в Вюрцбургском (1925–1927) и Мюнхенском университетах (в 1928–1939 гг. и с 1950 г., с 1933 г. – профессор), в Институте Канеллопулоса в Пирее и в Афинском университете (1939–1950). Автор многочисленных работ по гетерогенному катализу, автор известной монографии "Катализ с точки зрения химической кинетики", переведенной в 1934 г. на русский язык А.А. Баландиным, в которой широко цитировались работы последнего по теории катализа. Редактор многотомного издания "Handbuch der Katalyse".

⁴⁷ Личный архив А.А. Баландина.

⁴⁸ Фриц Габер (1868–1934) – немецкий химик-неорганик, директор (1911–1933) Института химии и электрохимии в Берлине. Основные работы – в области химии и технологии аммиака и электрохимии. В 1908 г. впервые на полужаводской установке осуществил синтез аммиака из азота и водорода при высоких температурах и давлениях. Лауреат Нобелевской премии (1918).

⁴⁹ Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864–1941) – немецкий физикохимик, член Берлинской академии наук (с 1906 г.), директор Физико-химического института Берлинского университета (1905–1924). Развил теорию диффузии, открыл третье начало термодинамики, разработал теорию кинетики гетерогенных химических процессов. Лауреат Нобелевской премии (1920).

⁵⁰ Макс Фольмер (1885–1965) – немецкий физикохимик, директор Института физической химии и электрохимии в Берлине (1922–1945). В 1945–1955 гг. работал в СССР. Основные работы посвящены исследованию поверхностной диффузии и кинетике гетерогенных реакций.

второй статье [24] светящиеся реакции были применены и для открытия очень малых количеств олова, что представило интерес для консервного производства.

Кроме того, А.А. Баландин пытался получить новый, тогда еще неизвестный оксид серы SO; несмотря на все усилия ученого, SO выделить не удалось. Однако это исследование позволило ему открыть светящуюся реакцию серной кислоты.

В начале января 1930 г. из Америки, куда он был приглашен для чтения лекций, вернулся директор Физико-химического института профессор М. Боденштейн, и Баландин начал работать в его лаборатории, где проводились исследования по кинетике газовых реакций, гетерогенному катализу и фотохимии.

Здесь Алексей Александрович закончил работу "Осмий как катализатор дегидрогенизации декагидронафталина" [25], экспериментальную часть которой он выполнил еще в Москве в лаборатории органической химии 1-го МГУ. В этой работе ему впервые "удалось очень полно математически охватить кинетику и осветить механизм этой каталитической реакции", и он пришел к таким важным выводам, что их сочли необходимым отметить на научных коллоквиумах в Мюнхене виднейшие специалисты в этой области профессора М. Боденштейн и Дж. Франк⁵¹.

Последняя работа касалась влияния УФ-излучения на катализ [26].

Эти две работы явились продолжением начатых А.А. Баландиным исследований по разработке выдвинутой им мультиплетной теории гетерогенного катализа. Ученым был накоплен большой экспериментальный материал по дегидрогенизации циклогексана, теоретическую обработку которого он провел уже по возвращении в Москву.

Из других институтов в Берлине А.А. Баландин ознакомился с Химическим институтом Берлинского университета, директором которого был профессор В. Шленк⁵², известный своими знаменитыми работами по свободным радикалам и выяснению их роли в химических реакциях.

В Институте физической химии Кайзера Вильгельма в Берлине А.А. Баландин детально ознакомился с работами лаборатории профессора М. Поляни⁵³, выдающегося физикохимика, публикации которого играли ведущую роль в этой области.

Ознакомился Алексей Александрович и с работами, которые велись в

⁵¹ Джеймс Франк (1882–1964) – немецкий физик, профессор Гёттингенского университета и директор Физического института (1921–1934), профессор университета Дж. Гопкинса (1935–1938) и Чикагского университета (1938–1947 гг.) в США. Автор классических исследований столкновений электронов с атомами. Труды по молекулярной спектроскопии и фотосинтезу. Участник создания атомной бомбы, выступал против ее применения. Лауреат Нобелевской премии (совместно с Г. Герцем, 1925 г.). Приезжал в СССР в 1925 г.

⁵² Вильгельм Шленк (1879–1943) – немецкий химик, в 1921–1935 гг. – профессор и директор Химического института Берлинского университета, с 1935 г. – профессор Тюбингенского университета. Основные работы связаны с изучением свободных радикалов.

⁵³ Макс Поляни (1891–1976) – английский физикохимик, член Лондонского Королевского общества (с 1944 г.). Работал в Институте физической химии Кайзера Вильгельма (1920–1933), в Манчестерском (1933–1958) и Оксфордском (1959–1961) университетах, высших учебных заведениях США (1962–1966). Один из создателей (1935, совместно с Г. Эйрингом и М. Эвансом) теории абсолютных скоростей реакций.

лаборатории коллоидной химии профессора Г. Фрейндлиха⁵⁴, в лаборатории по исследованию радиоактивности профессора О. Гана⁵⁵ и Л. Мейтнер⁵⁶, в фотохимической лаборатории, которой заведовал профессор В. Ноддак⁵⁷.

В Дрездене А.А. Баландин ознакомился с лабораториями Фотографического института, а в Лейпциге посетил весеннюю техническую выставку и лабораторию Лейпцигского университета.

В Карлсруэ А.А. Баландин ознакомился с лабораториями Химического института Высшей технической школы, директором которого был Г. Бредиг⁵⁸.

Во Фрейбурге А.А. Баландин осмотрел три института.

Он посетил Физико-химический институт (директор – профессор Д. Хевеши⁵⁹) и отметил превосходное научное оборудование, а из работ: исследование скорости диффузии в твердых телах, совместное определение щелочных металлов рентгеновским анализом в горных породах и др.

Химическим институтом руководил профессор Г. Штаудингер⁶⁰, известный специалист в области высокомолекулярных соединений. В лабораториях этого института широко использовались физико-химические методы для изучения свойств полимеров и коллоидных систем.

⁵⁴ Герберт Макс Фрейндлих (1880–1941) – немецкий физикохимик. Работал в Институте физической химии Кайзера Вильгельма (с 1916 г.), Берлинском университете (с 1923 г.), Высшей технической школе в Берлине (с 1925 г.); преподавал в Университетском колледже в Лондоне (1933–1938) и Миннесотском университете (США, с 1938 г.). Автор работ в области коллоидной химии.

⁵⁵ Отто Ган (1879–1968) – немецкий физик и радиохимик, член Берлинской академии наук (с 1924 г.). Работал в Берлинском университете (1906–1934 гг., с 1910 г. – профессор) и одновременно в Институте физической химии Кайзера Вильгельма (1912–1945 гг., с 1928 г. – директор), Геттингенском университете (с 1946 г.). Совместно с Ф. Штрассманом открыл (1939) деление ядра урана, что явилось основой для практического использования ядерной энергии.

⁵⁶ Лизе Мейтнер (1878–1968) – австрийский физик и радиохимик. Работала в Институте физической химии Кайзера Вильгельма (1917–1933) и одновременно в Берлинском университете (1922–1933 гг., с 1926 г. – профессор). После прихода в Германии к власти фашистов эмигрировала в Данию, затем в Швецию. С 1938 г. работала в Нобелевском институте в Стокгольме, с 1947 г. – профессор Высшей технической школы в Стокгольме. Основные исследования относятся к учению о радиоактивности и к радиохимии.

⁵⁷ Вальтер Карл Фридрих Ноддак (1893–1960) – немецкий физикохимик. В 1922–1935 гг. работал в Институте физической химии Берлинского университета, в 1935–1941 гг. – директор Института физической химии Фрейбургского университета, в 1941–1946 гг. – профессор Страсбургского университета, в 1946–1957 гг. – Философско-теологической высшей школы в Бамберге. С 1957 г. – директор Государственного исследовательского института геохимии в Бамберге. Основные исследования посвящены геохимии редких и рассеянных элементов. Вместе со своей женой, Идой Ноддак (1896–1978), открыл рений.

⁵⁸ Георг Бредиг (1868–1944) – немецкий физикохимик, профессор Высшей технической школы в Карлсруэ (с 1911 г.). Автор работ по электрохимии и катализу.

⁵⁹ Дьёрдь (Георг) Хевеши (1885–1966) – венгерский химик, профессор Копенгагенского (1920–1926 и 1934–1943 гг.), Фрейбургского (1926–1934) и Стокгольмского (с 1943 г.) университетов. Автор работ в области радиохимии. Лауреат Нобелевской премии (1943).

⁶⁰ Герман Штаудингер (1881–1965) – немецкий химик, руководитель химической лаборатории Фрейбургского университета (с 1926 г.). Основные работы относятся к химии полимеров. Лауреат Нобелевской премии (1953).

В Лейпциге Баландин ознакомился с работой Химического института, в котором ученики А. Ганча⁶¹ успешно применяли методы физической химии к исследованию органических соединений.

Посетил А.А. и Физико-химический институт. "Это знаменитый институт, где первым директором был Вильгельм Оствальд⁶² и откуда началось развитие всей физической химии..." [5, с. 148].

В Гейдельберге А.А. Баландин участвовал в работе Бунзеновского физико-химического съезда по спектроскопии и строению молекул.

Тема имела важное значение для теории и практики. На съезде присутствовали крупные ученые: Лаури⁶³, Томсон⁶⁴, Милликен⁶⁵ и др.

Говоря об итогах работы съезда, Алексей Александрович написал, что "колоссальный интерес, вызванный этой, казалось бы исключительно теоретической и довольно отвлеченной, темой, объясняется прежде всего тем, что, по-видимому, здесь лежит ключ к объяснению (а следовательно, и к предвидению) химических реакций, что имеет для будущего особый практический интерес. Материал в этой области накопился уже большой, и его истолкование при помощи волновой и квантовой механики за последние несколько лет значительно продвинулось вперед. На этом съезде совершенно ясно наметились те пути, по которым идет современная физикохимия. Сейчас она переживает переломный период, когда старая классическая физическая химия значительно утратила свой интерес. Расцветает новая наука, которую иногда называют химической физикой и которая, собственно говоря, имеет уже почти 10-летнюю давность. Она вобрала в себя все самое интересное из старой физикохимии; именно она сможет ответить на основные вопросы химии по существу, а не чисто формально, как до сих пор" [5, с. 149].

ВО ФРАНЦИИ

Во Франции А.А. Баландину удалось осмотреть все главные лаборатории Парижа и несколько химических заводов.

В Сорбонне, в лаборатории общей химии, его принял профессор

⁶¹ Артур Рудольф Ганч (1857–1935) – немецкий химик-органик. Профессор Цюрихского политехнического института (с 1882), Вюрцбургского (с 1893 г.) и Лейпцигского (1903–1927) университетов. Автор работ по синтезу и стереохимии органических соединений.

⁶² Вильгельм Фридрих Оствальд (1853–1932) – немецкий физикохимик. Работал в Дерптском университете (1875–1881), Рижском политехническом училище (1881–1887 гг., профессор), Лейпцигском университете (1887–1906). Одновременно (в 1898–1905 гг.) – директор Физико-химического института Лейпцигского университета. В 1906 г. организовал свою химическую лабораторию в Гроссботене (близ Лейпцига). Один из основоположников физической химии. Лауреат Нобелевской премии (1909).

⁶³ Томас Мартин Лаури (1874–1936) – английский химик, член Лондонского Королевского общества (с 1914 г.), профессор Кембриджского университета (с 1920 г.).

⁶⁴ Джозеф Джон Томсон (1856–1940) – английский физик, член Лондонского Королевского общества (с 1884 г.), директор Кавендишской лаборатории (1884–1919). Один из основателей атомной физики. Лауреат Нобелевской премии (совместно с К. Девиссоном, 1906 г.).

⁶⁵ Роберт Эндрюс Милликен (1868–1953) – американский физик, член Национальной академии наук США (с 1915 г.). Основные работы – в области элементарных зарядов и фотоэлектрического эффекта. Лауреат Нобелевской премии (1923).

Ж. Урбэн⁶⁶ – известный специалист по неорганической химии и термодинамике. В этой лаборатории имелись усовершенствованные рентгеновские установки и кварцевый спектрограф. Работы были сосредоточены в основном на изучении комплексов ванадия, молибдена и кобальта и соединений редкоземельных элементов.

Лабораторией минеральной химии раньше заведовал знаменитый А. Муассан⁶⁷. Его преемник и ученик профессор Паскаль ознакомил Баландина с работами по оптическим и магнитным свойствам соединений и показал ему первый препарат фтора, полученный Муассаном, а также бюст А. С.-К. Девиля⁶⁸, отлитый из первого алюминия. Здесь же работал А.Л. Ле Шателье⁶⁹.

В лаборатории физики профессор Коттон⁷⁰ рассказал А.А. Баландину о результатах работ в области оптической активности органических соединений, об исследованиях по влиянию магнитного поля на их оптические свойства.

Физико-химическим институтом руководил профессор Ж.Б. Перрен⁷¹. В институте изучались действие рентгеновских излучений, эффект Оже⁷², фотохимия и кинетика газовых реакций. В лаборатории П.В. Оже имелась установка для фотографирования путей вторичных электронов, вырывааемых рентгеновскими лучами, на которой и был открыт этот эффект (получивший в настоящее время применение, в частности, в изучении катализа).

При осмотре заводов вблизи Парижа А.А. Баландин посетил завод фирмы "Дюпон", занимавшийся изготовлением душистых веществ для парфюмерного производства. Внимание Баландина привлекло использование в заводской практике каталитических методов, основанных на

⁶⁶ Жорж Урбэн (1872–1938) – французский химик, член Парижской академии наук (с 1921 г.), с 1908 г. – ректор, а с 1928 г. – директор Института химии Парижского университета (Сорбонна). Автор работ в области химии редкоземельных элементов.

⁶⁷ Анри Муассан (1852–1907) – французский химик, член Парижской академии наук (с 1891 г.), профессор Высшей фармацевтической школы в Париже (1887–1990) и Сорбонны (с 1990 г.). Основные исследования относятся к неорганической химии.

⁶⁸ Анри Сент-Клер Девиля (1818–1881) – французский химик, член Парижской академии наук (с 1861 г.). Разработал технический способ получения алюминия электролизом расплава хлоридов алюминия и натрия. Изготовил сплав платины и иридия для международного эталона метра и килограмма.

⁶⁹ Анри Луи Ле Шателье (1850–1936) – французский физикохимик и металлург, член Парижской академии наук (с 1907 г.), профессор Парижского университета (1907–1925). Основные исследования посвящены развитию физической химии ("принцип Ле Шателье").

⁷⁰ Эме Коттон (1869–1951) – французский физик, член Парижской академии наук (с 1923 г.), профессор Парижского университета (1920–1942). Основные работы относятся к магнетизму, оптике, магнитооптике, акустике и атомной физике.

⁷¹ Жан Батист Перрен (1870–1942) – французский физик и физикохимик, член Парижской академии наук (с 1923 г.), руководитель кафедры физической химии в Парижском университете (Сорбонна, 1910–1940 гг.). Основные работы посвящены исследованию рентгеновских лучей, проводимости газов, флюоресценции, радиоактивности, атомной физике, акустике. Лауреат Нобелевской премии (1926).

⁷² Пьер Виктор Оже (р. 1899 г.) – французский физик, член Парижской академии наук (с 1977 г.), работал в Парижском университете (1927–1969 гг., с 1937 г. – профессор). Основные работы посвящены атомной и ядерной физике, физике космических лучей, философии науки.

работах знаменитого П. Сабатье⁷³, открывшего новую страницу в изучении гидрогенизационных процессов с применением никеля на пемзе.

На заводе "Сопрос" в г. Мантё, который осмотрел А.А., также производились душистые вещества с широким применением каталитических методов.

В октябре 1930 г. А.А. Баландин выехал из Берлина и вернулся в Москву.

Позднее он писал: "... свою работу за границей считаю плодотворной: в результате ее явились 4 печатных научных работы... Первое время своего пребывания я использовал для посещения ряда лекций, чтобы ознакомиться как с методами преподавания, так и для более глубокого усвоения учений таких выдающихся специалистов, как Шрёдингер (волновая механика), Лауэ (рентгеновские спектры), Нернст, Эйнштейн и др. (...) Столкновение с заграничной научной мыслью, и в частности частые беседы с профессором Боденштейном о катализе, породили у меня новые мысли" [1].

Несомненно, заграничная командировка сыграла большую роль в становлении Баландина как ученого. Непосредственное знакомство с известными химиками Германии и Франции позволило ему увидеть, что уровень исследований, проводившихся в нашей стране, и новые научные идеи, разработкой которых занимались ученые Москвы, Ленинграда и других городов, не уступали по своей значимости и оригинальности заграничным. Эта поездка стала толчком для развития Баландиным работ по катализу, в том числе и работ, связанных с дальнейшим обоснованием и использованием мультиплетной теории катализа.

ПОДГОТОВКА ХИМИКОВ-КАТАЛИТИКОВ

Сразу после возвращения из командировки А.А. Баландин предпринимает ряд шагов для развития исследований по катализу и подготовки студентов по этой специальности. В 1930 г. впервые в мире он начал читать студентам химического факультета МГУ специальный курс "Органический катализ". В этот курс входил большой материал по физической химии и строению вещества, основам органического катализа и мультиплетной теории. На своих лекциях он призывал молодежь обогатить "материальную культуру человечества" путем умелого управления химическими процессами с помощью катализаторов.

Для того чтобы подготовить полноценных специалистов по катализу, необходимо было, чтобы будущие каталитики кроме теоретических основ овладели бы также и экспериментальными методами каталитической химии. Для этого нужно было организовать студенческий практикум по органическому катализу, который и был создан в 1931 г. при кафедре Н.Д. Зелинского на химическом факультете МГУ.

Одновременное чтение курса лекций и выполнение студентами экспе-

⁷³ Поль Сабатье (1854–1941) – французский химик, член Парижской академии наук (с 1913 г.), работал в Тулузском университете (1882–1930 гг., с 1884 г. – профессор). Автор классических работ в области органического катализа. Лауреат Нобелевской премии (1912).

риментальных заданий по органическому катализу в специализированной лаборатории явились основой для создания на химическом факультете МГУ специальности "органический катализ".

Алексей Александрович уделял большое внимание работе со студентами. В основном он встречался с ними на лекциях по катализу органических реакций и при выполнении ими дипломных работ на кафедре органического катализа. Нередко дипломники кафедры позднее становились его аспирантами⁷⁴ или в качестве научных сотрудников начинали работать в одной из лабораторий, руководимых им⁷⁵.

"В лаборатории, – писал Баландин в 1932 г., – работает около 20 студентов V курса, проходя специальный практикум и затем выполняя дипломные работы под непосредственным руководством 2 доцентов и 2 ассистентов. В настоящее время проходит уже третий выпуск студентов, в 1931 г. было поставлено 10 тем по заданиям промышленности, имевших характер дипломных работ; часть результатов печатается и часть уже применена или применяется в промышленности" [27].

Одна из наиболее активных учениц А.А. Баландина доктор химических наук Анна Андреевна Толстопятова⁷⁶ вспоминает:

«Впервые, будучи студенткой химфака МГУ, я увидела А.А. Баландина в 1932 г., когда он (замещая нашего преподавателя) вел семинар по физической химии. В то время А.А. был доцентом химфака... Наша группа слушала курс "Органический катализ", который Алексей Александрович впервые начал читать в 1930 г. В этот курс входили большой материал по физической химии и строению вещества и основы органического катализа. Слушать курс Алексея Александровича и выполнять практикум по органическому катализу у талантливого молодого ученого было большим счастьем...

Читая курс, Алексей Александрович иногда задумывался и начинал развивать ту мысль, которая пришла ему в голову в это время. Такие отступления от плана лекций обычно включали новые вопросы и мне особенно нравились. Мы, студенты, считали, что у нас самая интересная специальность. Курс, который читал А.А., для нас в то время был сложным, это заставляло нас много работать, стремиться пополнить свои знания, чтобы понимать читаемый материал. Наша группа студентов даже начала дополнительно заниматься математикой и изучать курс строения вещества, который в то время на химфаке еще не читался. На экзаменах по органическому катализу Алексей Александрович не задавал

⁷⁴ Первыми аспирантами А.А. Баландина были: С.А. Балезин, Д.В. Сокольский, А.А. Толстопятова и Л.Х. Фрейдлин. Среди учеников А.А. Баландина более 300 химиков-катализаторов. Подготовка таких специалистов была крайне необходима для развития каталитической химии и внедрения каталитических процессов в химическую промышленность. Большое число катализаторов, подготовленных А.А. Баландиным, стали крупными учеными и ныне успешно работают в научно-исследовательских и учебных учреждениях.

⁷⁵ Первыми научными сотрудниками лаборатории были: А.М. Рубинштейн (1931–1936), А.Х. Борк (1932–1937), А.Н. Титова (1932–1936), Н.Ф. Глушнев (1934–1939), Б.А. Казанский (заместитель заведующего лабораторией с 1934 по 1936 г.).

⁷⁶ Анна Андреевна Толстопятова (р. 1912 г.) – ученица А.А. Баландина, доктор химических наук, профессор кафедры органического катализа химического факультета МГУ (1944–1974); старший научный сотрудник ИОХА РАН.

много вопросов, а предлагал тему и молча слушал. По выражению его лица было видно, когда он доволен рассказом. В 1933 г. я отработала практикум по органическому катализу и выполнила под руководством Алексея Александровича дипломную работу "Влияние генезиса окиси алюминия на каталитическую активность в реакции дегидратации этилового спирта" [5, с. 29–30].

Работать под руководством Алексея Александровича было интересно, он давал полную самостоятельность, никогда не выражал недовольства и не торопил, но всегда при его посещении хотелось рассказать о чем-либо новом в работе. Когда он рекомендовал меня в аспирантуру, это было большим радостным событием в моей жизни. С сентября 1934 г. я была принята в аспирантуру и работала под руководством Алексея Александровича по теме "Кинетика каталитической дегидратации спиртов гомологического ряда C_nH_{2n+2} на окиси алюминия". В эти годы (1935–1936 гг.) под его руководством проводились семинарские занятия по органическому катализу для аспирантов, в которых принимали участие и некоторые сотрудники... Занятия проводились очень интересно; аспиранты делали доклады, затем следовало их обсуждение (по теме, данной Алексеем Александровичем), а потом А.А. Баландин давал объяснения по всем вопросам, вызвавшим затруднения, и обобщал материал».

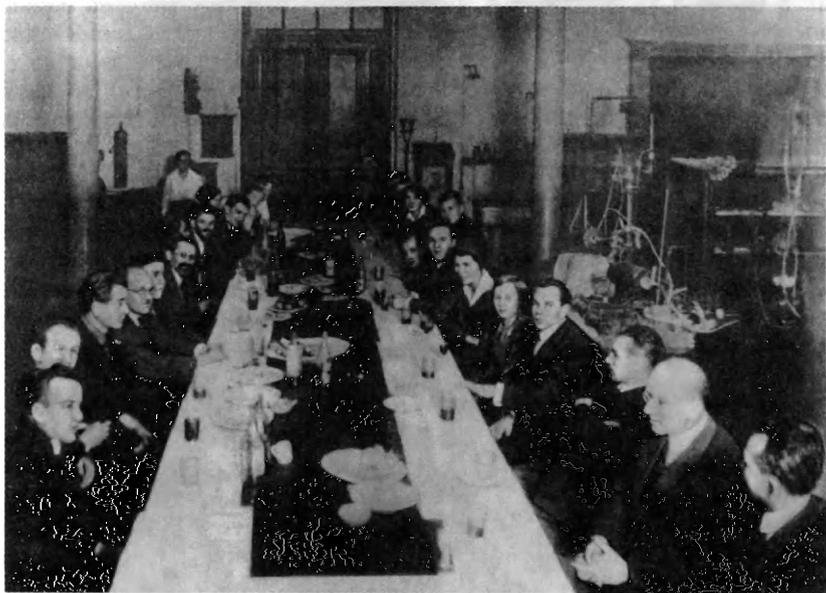
Важным событием в научной жизни молодого ученого было его участие в работе VI Всесоюзного Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии, который проходил в Харькове с 25 октября по 1 ноября 1932 г. На секции по проблемам теории катализа А.А. Баландин выступил с докладом "Современная теория гетерогенного катализа", в котором изложил основные положения мультиплетной теории. Доклад произвел хорошее впечатление на специалистов.

20 ноября 1933 г. в лаборатории А.А. Баландина был большой праздник. Его учителю, академику Н.Д. Зелинскому, была присуждена премия им. В.И. Ленина за основополагающие труды в области органического катализа. Радостно было, что на правительственном уровне так высоко оценили научные исследования патриарха отечественной химии. Это воодушевляло и вселяло новые силы для научных исследований. О творческих возможностях самого А.А. Баландина говорят следующие цифры. В 1933 г. он опубликовал 6 работ по органическому катализу, в 1934 г. – 19, в 1935 г. – 12, в 1936 г. – 15.

Особую ценность в практическом отношении имела статья А.А. Баландина (совместно с И.И. Брусовым) "Молекулярная ориентация и катализ. Дегидрогенизационный катализ циклогексана в присутствии окиси хрома" (1937 г.) [28]. Последующими исследованиями А.А. Баландина и его сотрудников было установлено, что окись хрома является эффективным катализатором в процессах получения синтетического каучука.

Много лет спустя о судьбе этого важного открытия рассказал президент АН СССР академик А.Н. Несмеянов в 1955 г. на одном из заседаний в ЦК КПСС:

"В 1935 г. будущий академик А.А. Баландин открыл, что окись хрома – катализатор дегидрогенизации парафинов в олефины. Процесс этот под его руководством был разработан для получения бутадиена из бута-



Алексей Александрович Баландин

среди сотрудников химического факультета МГУ, 1935 г.

(старое здание факультета на Моховой, д. 11; большой органический практикум)

Слева: третий – Александр Моисеевич Рубинштейн, далее – Алексей Александрович Баландин, Николай Дмитриевич Зелинский, Адам Владиславович Раковский, Савелий Еремеевич Райк; справа: Николай Иванович Шуйкин, Борис Александрович Казанский, далее: Анна Андреевна Толстопятова, Лев Хацкелевич Фрейдлин, Яков Тевелевич Эйдус и др.

на и бутилена. Понятно, какое значение это имеет для базирования промышленности СК на непищевом сырье.

Разработанные катализаторы были переданы Ярославскому заводу Наркомата химической промышленности для испытания на ползаводской установке. К сожалению, главная тактика некоторых ответственных работников завода состояла в том, чтобы несколько изменить состав катализатора и в результате считать его своим изобретением. Все это вместе заняло много лет. В США давно главную массу СК получают из сотен тысяч тонн бутадиена, добытого этим процессом, а у нас дело еще не пошло далее опытных установок и проектирования" [29].

Одновременно А.А. Баландин вел большую и плодотворную научно-издательскую работу. Ей он отдал много сил и времени.

В конце 20-х – начале 30-х годов на русском языке учебной и научной обзорной литературы по катализу вообще не было. Только в начале 30-х годов благодаря стараниям А.А. и его ученика и сотрудника А.М. Рубинштейна она начала появляться. А.А. стал инициатором перевода на русский язык ряда монографий по катализу, известных за рубежом. Он выступал как переводчик и редактор таких книг по катализу, как: *Райдил Э., Тэйлор Х. Катализ в теории и практике* (Пер. А.А. Баландина, А.М. Ру-



Алексей Александрович Баландин на партийном собрании
Института органической химии АН СССР, 1949 г.
(старое здание института на Б. Калужской, д. 29).

Слева направо: в 1-м ряду – Виктор Кондратьевич Матвеев, Алексей Александрович Баландин, Валентина Алексеевна Баландина; во 2-м ряду четвертый – Александр Николаевич Несмеянов; в 3-м ряду – Гоарик Михайловна Марукян, Георгий Вачеевич Исагулянц, ?, Мария Алексеевна Прянишникова, Лев Хацкелевич Фрейдлин и др.

бинштейна, Н.И. Шуйкина; Под ред. А.А. Баландина. Л.: ОНТИ, 1933. 416 с.) и *Шваб Г.М.* Катализ с точки зрения химической кинетики (Ч. 1; Пер. А.А. Баландина, Б.А. Казанского; Под ред. А.А. Баландина. Л.: ОНТИ, 1934. 220 с.). Эти руководства сыграли немаловажную роль в подготовке специалистов в области катализа⁷⁷.

Работа А.А. Баландина по подготовке специалистов и развитию научно-исследовательской работы в области катализа вскоре была официально поддержана Высшей аттестационной комиссией Народного комиссариата просвещения РСФСР, которая в 1934 г. утвердила решение Ученого совета МГУ о присвоении Баландину звания профессора. Ходатайствуя о присвоении Алексею Александровичу Баландину звания профессора по

⁷⁷ Ученики академика В.Н. Ипатьева Н.А. Орлов и А.Д. Петров в 1932 г. перевели со 2-го дополнительного немецкого издания монографию: *Сабатье П.* Катализ в органической химии. Л.: Госхимтехиздат, 1932. 418 с.

кафедре органической химии, академик А.Н. Фрумкин в своем отзыве писал: "Я считаю работы А.А. Баландина значительным вкладом в мировую науку и в подтверждение такой оценки мог бы привести также отзывы авторитетных иностранных ученых" [30, л. 34]. 21 января 1935 г. академик Н.Д. Зелинский направил в квалификационную комиссию АН СССР письмо, в котором отметил, что "профессор А.А. Баландин опубликовал ряд исследований по катализу органических соединений, имеющих высокую теоретическую ценность. Он, несомненно, достоин ученой степени доктора химии без защиты диссертации" [31].

31 марта того же года А.А. Баландин получил письмо от непрямого секретаря АН СССР академика В.П. Волгина с уведомлением о том, что "Президиум Академии наук Союза ССР на заседании своем от 15.III с.г. вследствие представления квалификационной комиссии по химии присудил Вам ученую степень доктора химии за работы по катализу органических соединений" [30, л. 32].

Ко времени создания специальности, а затем и кафедры органического катализа на химическом факультете МГУ значение мультиплетной теории было высоко оценено уже большим кругом ученых, специалистов в области катализа. Об этом свидетельствует также создание в 1935 г. в Институте органической химии (ИОХ) АН СССР лаборатории кинетики контактных органических реакций (ЛККОР). В результате этого еще более расширились возможности развития научных исследований по катализу. В этой лаборатории Баландин возглавил исследования, связанные с развитием мультиплетной теории, изучением кинетики каталитических превращений и механизма важнейших реакций органического катализа.

МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ПРЕМИЯ

За работы в этом направлении А.А. Баландину в июне 1936 г. была присуждена Малая премия им. Д.И. Менделеева. История этого вопроса такова.

25 сентября 1935 г. Президиум Академии наук СССР утвердил следующее положение о премиях им. Д.И. Менделеева.

"1. В ознаменование исполнившегося в 1934 г. столетия со дня рождения Д.И. Менделеева – великого творца периодической системы элементов, Всесоюзная академия наук учреждает постоянный фонд для премирования выдающихся научных работ по химии и физике.

2. Менделеевские премии устанавливаются в количестве 6: двух больших, в размере 5000 руб. каждая, и четырех малых, по 2500 рублей...

Менделеевскими премиями награждаются:

а) законченные, оригинальные по тематике и методике теоретические исследования, содержащие новые открытия, наблюдения или крупные обобщения, имеющие большую научную ценность, обнимающие или всю область химии и физики, или только отдельные вопросы;

б) оригинальные работы в области физики и химии, приводящие к особенно полезным и актуальным практическим применениям и развитию социалистического хозяйства (создание новой отрасли промышленности, значительные улучшения в существующих отраслях)" [31].

В Комиссию по присуждению Менделеевских премий вошли академики: А.П. Карпинский (председатель), А.Ф. Иоффе, Д.С. Рождественский, П.П. Лазарев, А.Н. Бах, Н.Д. Зелинский, Н.С. Курнаков, А.Н. Фрумкин, Л.И. Мандельштам.

В декабре 1935 г. А.А. Баландин представил Комиссии отгиски своих 30 статей, посвященных органическому катализу, развитию и обоснованию мультиплетной теории катализа.

7 июня 1936 г. Президиум АН СССР принял постановление о присуждении в 1936 г. Большой премии по химии академику Н.С. Курнакову за работы по теории химических равновесий и по приложению этой теории к исследованию практически важных систем.

Большая премия по физике была присуждена академику Л.И. Мандельштаму и члену-корреспонденту Н.Д. Папалекси за теоретические и прикладные работы по электрическим колебаниям и по распространению электромагнитных волн.

Малые премии были присуждены: по химии – академику Н.Н. Семенову за монографию "Цепные реакции" и профессору А.А. Баландину за работы по катализу в области органической химии; по физике – члену-корреспонденту АН СССР В.А. Фоку за работы по квантовой теории строения сложных атомов и профессору Д.В. Скобельцыну за работы по изучению элементарных частиц. Радостно встретил А.А. Баландин известие о присуждении ему почетной премии. Приятно было и то, что он оказался в "компани" таких выдающихся ученых.

Президиумом АН СССР было принято решение опубликовать статьи о каждом лауреате Менделеевской премии. Статья о Баландине, однако, не появилась.

АРЕСТ "СОЦИАЛЬНО ОПАСНОГО ЭЛЕМЕНТА"

В июле 1936 г. Алексей Александрович Баландин вместе с семьей уехал отдыхать в Подмоскowie в деревню Булатниково, где снял дачу на лето. Здесь он отдыхал и работал над очередными статьями по катализу. 15 июля у дома, где жили Баландины, остановилась черная "эмка", из которой вышли три незнакомых человека. Они предъявили ордер на арест и обыск. При обыске были обнаружены "разная переписка, химикалии в баночках и один боевой патрон трехлинейной винтовки (?)". Алексей Александрович простился с заплаканной женой и дочкой. Его посадили в машину. Справа и слева от него сели сотрудники НКВД. Он не представлял себе куда его везут, и только по общему направлению догадывался, что на Лубянку. В предварительной камере у него выдернули шнурки из ботинок, остригли, сфотографировали и повели в баню, а затем в камеру, где уже находились несколько человек.

Никто не знал, за что он арестован. Только теперь, после того как дочь А.А. Баландина Нина Алексеевна Баландина сделала выписку из дела № 1553 по обвинению Баландина А.А. как социально опасного элемента, выяснилось, что арестованный в то время студент химического факультета В.И. Усинин оговорил А.А. Баландина, сказав, что в его лаборатории изготавливались взрывчатые вещества для террористических

актов против советской власти. На этом ложном показании и было построено дело о террористической организации на химическом факультете МГУ.

Следствие, основанное на оговорах, велось следующим образом.

Вопрос следователя Баландину: Признаете ли Вы себя виновным в части предъявленного Вам обвинения в том, что Вы, будучи враждебно настроенным к советской власти и ВКП(б), систематически занимались контрреволюционной деятельностью?

Ответ. Виновным себя в этой части я не признаю. Вообще я себя виновным не признаю лишь потому, что я никогда контрреволюционной деятельностью не занимался.

Вопрос. Вы следствию не хотите говорить правду. Вы даете неправдивые показания. Следствие располагает материалами и документами, что Вы в среде своих знакомых и студентов занимались контрреволюционной агитацией, направленной против мероприятий партии и правительства. Вам предлагают дать правдивые показания по этому вопросу.

Ответ. Я следствию даю только правдивые показания, так как я не антисоветский человек, мероприятия партии и правительства я выполнял честно. {...}

Вопрос. Знаете ли Вы студента МГУ Усина, если знаете, то как часто с ним встречались и какие у вас с ним взаимоотношения?

Ответ. Студента МГУ Усина я знаю, но как его зовут и отчество – не знаю. Усинин проходил под моим руководством практикум: с декабря 1935 г. под моим руководством делал дипломную работу на тему изучения диссоциации гидрида никеля. От Усина я получал зачетные работы и по работе-учебе с ним часто (2–3 раза в шестидневку) встречался.

Вопрос. Приходилось ли Вам разговаривать с Усининым на политические темы, когда, где и при каких обстоятельствах?

Ответ. Разговаривать когда-либо на политические темы с Усининым не приходилось, за исключением разговоров на тему его учебы. Разговоры по учебному делу носили исключительно официальный характер, других же бесед и разговоров я с Усининым никогда не имел.

Вопрос. Что Вам известно о контрреволюционных настроениях и деятельности со стороны Усина?

Ответ. До моего ареста о контрреволюционных настроениях и деятельности Усина мне ничего не было известно. О контрреволюционной деятельности Усина я узнал только на следствии, т.е. из тех показаний Усина, выдержки из которых мне зачитывались.

Вопрос. По этому вопросу Вы следствию даете неправдивые показания. Следствию известно, что вам известны КР-настроения Усина и его деятельность. Кроме того, Вы сами разделяете КР-установки Усина и сами занимались КР-деятельностью?

Ответ. Это неверно. Следствию я даю только правдивые показания. О контрреволюционной деятельности Усина я не знаю, так как от него лично ничего подобного не слышал. Кроме того, сам я также никогда не занимался КР-деятельностью.

Вопрос. Ваши встречи с Усининым носили преступный характер. Говорите об этом.

Ответ. Ничего преступного в своих встречах с Усининым я не вижу.

Вопрос. Усинин обращался к Вам с просьбой оказать ему содействие в изготовлении и испытании взрывчатого вещества?

Ответ. Нет. Повторяю, что мои беседы с Усининым не выходили за пределы темы его дипломной работы.

Вопрос. Арестованный Усинин на допросе показал: "... в конце 1935 г., да и в начале 1936 г., я Баландину заявил о том, что с советской властью нужно вести организованную борьбу, причем я заявил, что являюсь сторонником террористических методов борьбы и что я принимаю все меры к тому, чтобы подготовить и совершить покушение на руководство советской власти... Я заявил Баландину, что к этому я привлек уже студентов Агапова и Палицына. Баландин одобрил мои террористические намерения и заявил о том, что он – Баландин – окажет нужную помощь...".

Может быть, достаточно этого, чтобы Вы начали показывать о своих преступных связях?

Ответ. Усинин показал неправду.

Вопрос. Вы напрасно пытаетесь отрицать это. О ваших вражеских делах показал также и арестованный Агапов В.С.: "... Усинин говорил о том, что в организации принимает активное участие профессор Баландин, который, так же как и мы все, резко враждебно настроен к советской власти и ее руководителям...".

Прекратите отпираться и показывайте о своих преступных связях.

Ответ. Преступных связей с Агаповым, Палицыным и Усининым я не имел... С Агаповым и Палицыным я не знаком [5, с. 255–257].

Впоследствии несколько заключенных, содержащихся в одной камере с Усининым, сообщили Баландину, что Усинин просил ему передать, что он ложно его оговорил, так как его к этому принуждали. По свидетельству ученика А.А. Баландина профессора Л.Х. Фрейдлина, следователь, который вел "дело" А.А. Баландина, вызывал сотрудников лаборатории органического катализа и предлагал им оговорить своего учителя. Ни один из них не позволил себе бросить тень на талантливого ученого и прекрасного человека.

"Меня, – вспоминает А.А. Толстопятова, – неоднократно вызывали в НКВД и допытывались, как А.А. Баландин вел семинары, какими научными работами занимался в лаборатории. Я пыталась, как могла, убедить чекистов, что Алексей Александрович – это большой ученый, который своими работами приносит пользу нашей стране" [там же, с. 31].

Обеспокоенный арестом своего любимого ученика, Н.Д. Зелинский решительно встал на его защиту. 2 августа 1936 г. он написал [там же, с. 252–253] письмо неперемемному секретарю Академии наук СССР академику Н.П. Горбунову следующего содержания:

"16-го июля этого года подвергнут аресту заведующий лабораторией органического катализа Академии наук профессор МГУ тов. Баландин Алексей Александрович.

Баландин – мой ученик, прошедший университетскую школу в условиях советской государственности. Еще будучи студентом, он обнаружил

определенное стремление к научной работе, которую продолжает вести в течение 14 лет и до последних дней с большим успехом. Научные интересы лаборатории органической химии МГУ, директором которой я состою, давно уже связаны были с каталитическими реакциями углеродистых соединений. Баландин примкнул к работам в этой области с той энергией и талантом, которые так необходимы для выяснения и решения основных вопросов катализа: кинетика, поверхностные явления на катализаторах, значение и роль активных центров, теория мультиплетов, им созданная, позволяющая разобраться в том удивительном механизме дегидрогенизационного катализа, который присущ только гексагидроароматическим соединениям и неприменим для остальных циклических систем. Своими теоретическими и экспериментальными исследованиями, расширившими и углубившими значение теории мультиплетов для понимания и предвидения течения контактных процессов в явлениях распада, синтеза и диссоциации органических молекул, Баландин завоевал себе имя серьезного и очень талантливого исследователя в мировой науке. Созданной им теорией считаются, ее выводами пользуются, и выводы эти проверяются на опыте всеми химиками, работающими в этой и интересной, и важной области.

Баландин, несмотря на свои еще молодые годы, пользуется заслуженной и справедливой мировой известностью; с ним считаются, постоянно цитируют его исследования выдающиеся ученые за границей и у нас в Союзе. Он собрал уже вокруг себя школу ближайших своих сотрудников, которые с успехом ведут исследовательскую работу.

Считаю очень ценным то обстоятельство, что Баландин овладел высшим математическим анализом, не состоя студентом математического отделения, и это дает в руки его то орудие, без которого во многих отделах химии нельзя уже плодотворно научно работать.

Считаю Баландина хорошо образованным химиком в лучшем смысле этого слова и хочу этим сказать, что он не представляет узкого специалиста в той или иной области химического знания.

Такую характеристику Баландина я даю на основании продолжительной совместной научной работы и непрерывного общения с ним; эта характеристика вытекает из всей его выдающейся творческой деятельности как в области теоретической, так и экспериментальной. Его труды, стоящие на научной высоте работ действительных членов Академии наук, получили в этом году должную оценку присуждением ему Комиссией Академии наук Менделеевской премии.

За все время работы Баландина в МГУ и Академии он проявил себя и как весьма деятельный общественник и организатор коллектива научных работников, а многие годы совместной работы я никогда не слышал о нем плохого мнения со стороны общественности, и, насколько мне было известно, он всегда был на хорошем счету, никогда ни в чем не был замечен. Крайне поражен происшедшим именно потому, что всегда знал его как талантливого человека, скромного, трудолюбивого и честного.

Я совершенно уверен в том, что Баландин не мог совершить какого-либо поступка, который был бы политически несовместим со всем строем социалистического строительства в нашей Родине.

Я не выдвигал бы его по дороге академической и научной деятельности, если бы у меня явилось сомнение, что он не может быть честным советским гражданином. Такого сомнения у меня ни разу не возникало, и я оставался вполне спокойным за выдвигаемую мною кандидатуру. Арест Баландина поэтому больно отразился и на мне, и я жду с нетерпением выяснения его невиновности.

Баландин слабого здоровья, страдает отитом и началом развития глаукомы; его до выяснения дела необходимо было бы поместить в больницу. Слабое здоровье (начало глухоты и слепоты) этого выдающегося молодого ученого требует к себе бережного отношения, так как нельзя допустить, чтоб Союз наш и наша советская наука потеряли столь ценного человека.

Академик Н.Д. Зелинский"

Это ходатайство крупнейшего ученого осталось без ответа. Шесть месяцев, пока шло следствие, Баландин находился в Бутырской тюрьме. 27 января 1937 г. Особым совещанием при НКВД он был осужден по статье 58–10 УК на вольную ссылку на пять лет и в начале марта 1937 г. был сослан в Оренбург. Такое решение Особого совещания было определенным "счастьем" для А.А. Баландина, потому что "участники террористической организации" студенты В.И. Усинин и В.С. Агапов были расстреляны.

В Оренбурге А.А. Баландин работал в аналитической лаборатории завода "Автотрактородеталь", а с марта 1938 г. по июль 1939 г. – преподавателем математики в средней школе для взрослых № 1 Оренбурга.

Ссылка не могла помешать ученому думать. Сохранились его письма жене за тот период, наполненные радостью научных исканий. 31 октября 1937 г. Алексей Александрович послал из Оренбурга письмо, в котором сообщал: "Вчера и сегодня я сам не свой, не знаю, ходят ли ноги, касаясь земли, или я плыву по воздуху. Мне открылся новый отдел науки, который пока не знаю, как назвать: может быть, структурной алгеброй или геометрией с многочисленными применениями в химии и физике. Разнообразные, прежде несвязанные вопросы предстоят в новом, связном виде: структура химических молекул, расположение атомов в пространстве, направление химических реакций, в том числе адсорбционные и каталитические равновесия, пути кристаллизации и диаграммы состав–свойство – в химии, и задачи на осцилляторы, ротаторы, моменты инерции, рамановские спектры – в физике. Решение получается тем простым способом, о котором я тебе писал, – путем изоморфной подстановки. Невольно вспоминаешь Понселе⁷⁸, который изобрел проективную геометрию в Саратове, где он, ученик Лапласа и Манжа, принужден был жить в 1812–1814 гг., попав в плен. Не знаю, не переоцениваю ли я этот новый метод, многие задачи не решены, а только намечены и могут возникнуть непредвиденные трудности. Многое нужно еще не только разработа-

⁷⁸ Жан Виктор Понселé (1788–1867) – французский математик и инженер, один из основоположников проективной геометрии.

тивать, но и еще учиться. Во всяком случае, все это необыкновенно интересно"⁷⁹.

Арест А.А. Баландина и его ссылка в Оренбург расценивались его коллегами и учениками как трагическая ошибка. Добрými словами надо вспомнить академиков Н.Д. Зелинского, А.Н. Баха, В.И. Вернадского, Н.С. Курнакова и А.Н. Фрумкина, которые проявили мужество и не побоялись выступить в защиту репрессированного ученого в то суровое время.

"Я знаю профессора Баландина, – писал академик А.Н. Бах, – как талантливого научного работника больше 10 лет. Рядом работ по катализу в органической химии он в последние годы выдвинулся как специалист, приобретший известность не только в нашем Союзе, но и за границей.

За все время моего знакомства с Баландиным я от него не слышал ничего, что могло бы дать повод усомниться в его лояльности по отношению к советской власти. Скорее, я о нем вынес впечатление как о сознательном стороннике нового строя" [1].

Такой же точки зрения придерживался и академик А.Н. Фрумкин [там же]:

"Я глубоко уверен в полной невозможности того, чтобы А.А. Баландин был бы причастен к каким-либо антисоветским действиям или хотя бы настроениям.

А.А. Баландина я знаю давно и неоднократно встречался с ним по совместной работе в университете и различных научно-общественных организациях.

В последнее время научная деятельность А.А. Баландина была отмечена особой наградой – присуждением Менделеевской премии Академии наук СССР.

Член Президиума Академии наук академик А. Фрумкин"

2 апреля 1937 г. из Оренбурга А.А. Баландин послал непременно секретарю Академии наук СССР академику Н.П. Горбунову [там же] следующее заявление:

"Обращаюсь к Вам с просьбой о переводе мне в Оренбург не полученных еще мной денег по Менделеевской премии, присужденной мне в 1936 г. за работы по катализу. Хотя я осужден Особым совещанием на вольную ссылку в г. Оренбург на 5 лет (уверен, что произошла судебная ошибка, о пересмотре же дела имею право ходатайствовать только в июле месяца с.г.), но имущественных прав я не лишен.

Так как поступить здесь на работу по своей специальности – химии – мне не удастся, то эти деньги помогут мне до пересмотра дела продолжить (пока в теоретическом направлении) те работы по катализу, которые были отмечены Менделеевской премией. Я уже сделал здесь две работы:

⁷⁹ Две статьи А.А. Баландина под общим названием "Химия и структура" были опубликованы в 1940 г. в "Известиях АН СССР. ОХН" (с. 295–310, 571–584), в "Успехах химии" (т. 9, с. 390–412) – обзорная статья "Структурная алгебра в химии", которая намного превосходила развитие компьютерной химической технологии.

1. О последовательных состояниях молекул при гетерогенном катализе. (Модель адсорбции и дегидрогенизационного катализа спиртов на основании данных кинетики. Работа выясняет некоторые химические вопросы, связанные со спиртовой промышленностью, получением ускорителей для резиновой промышленности и с промышленностью синтетического каучука.)

2. Расчет промежуточных равновесий в гомогенно-каталитических реакциях как проблема геометрии situs (найден совсем новый простой метод расчета для кинетики сложных реакций, важный для всех лабораторий, работающих по кинетике).

Оренбург, Кавалерийская ул., д. 29.
А. Баландин"

Из содержания этого письма ясно, какой "социально опасный элемент" находился в ссылке в Оренбурге. Этот "элемент" искренне старался помочь развитию нашей науки и промышленности и просил для этого всего лишь отдать деньги, по праву ему принадлежавшие. Была ли удовлетворена просьба ученого? В личном деле А.А. Баландина сохранилась справка следующего содержания: "Тов. Литвин (сотрудник НКВД) по телефону сказал, что выдавать ему деньги не следует, о чем было сообщено ак. Зелинскому, т.к. он очень интересовался" [32], т.е. непременный секретарь академии Н.П. Горбунов, а "товарищ" Литвин решал давать или не давать Баландину причитавшиеся ему деньги. В этой ситуации и заступничество академика Н.Д. Зелинского ничего не значило для системы НКВД.

Прошел еще один год заключения.

В Оренбурге Баландин тяжело переболел бруцеллезом. Изможденный болезнью и трудными бытовыми условиями Алексей Александрович 5 марта 1938 г. послал из Оренбурга заявление прокурору СССР [5, с. 258–261] следующего содержания:

"Постановлением Особого совещания при НКВД от 27 января 1937 г. я осужден по ст. 58–10 УК к ссылке в Оренбург на 5 лет, где с 11 марта того же года и проживаю.

Прошу о пересмотре моего дела по следующим основаниям:

Я, научный работник, до ареста состоял профессором по органическому катализу в МГУ и старшим ученым специалистом Академии наук СССР в Институте органической химии; заведовал лабораторией органического катализа в МГУ и в Академии. 15 июля 1936 г. я был совершенно неожиданно для себя арестован органами НКВД. Первоначально мне было предъявлено обвинение в том, будто я был участником контрреволюционной террористической группы студентов в МГУ. При допросах мне были названы имена участников этой группы, причем из всех этих имен мне было известно только одно имя – студента Усинина, который в течение 4 мес., предшествовавших его аресту, работал в моей лаборатории под моим руководством, подготавливая свою дипломную работу. Все остальные лица, о которых упоминалось на следствии, мне совершенно неизвестны. В ходе допросов выяснилось, что обвинение против меня основывается на оговоре именно этого студента, Усинина, который показал, что

он будто бы сблизился со мной на почве общих антисоветских настроений и что я якобы консультировал его по вопросам изготовления взрывчатых веществ для намеченного им террористического акта. Я категорически отрицал и отрицаю все показания студента Усинина в части, касающейся меня. Усинина я знал лишь как профессор студента. Он всегда производил на меня впечатление человека способного, но со странностями; при вызове к доске он паясничал, старался смешить аудиторию, к чему привыкли все студенты настолько, что всякое появление Усинина вызывало насмешливые улыбки и ожидания каких-либо выходок с его стороны. Сами по себе зачитанные мне следователем показания Усинина в части якобы проводившихся мной с ним консультаций по вопросам об изготовлении взрывчатых веществ были с точки зрения химической совершенно безграмотны и нелепы. В течение многих месяцев следствия, производившегося несколькими следователями, я старался разъяснить им всю нелепость оговора Усинина. По-видимому, мне это в значительной степени удалось, так как обвинение против меня в участии в террористической организации было снято и мое дело было выделено из дел Усинина и других лиц, осужденных, как я слышал, за участие в такой организации.

Очевидно, следствие не поверило оговору меня со стороны Усинина. Тем не менее я осужден по обвинению в контрреволюционной агитации. На чем основано это обвинение, для меня неясно. В течение всего следствия мне не было сделано ни одной очной ставки и при заключении следствия я не был ознакомлен с материалом дела, никаких показаний о моих антисоветских высказываниях, кроме показаний Усинина, мне не предъявлялось, за исключением показания какого-то лица, фамилию которого следователь мне не сообщил и которое составлено в одинаковых выражениях с показанием Усинина. Мне известно со слов следователей, что по моему делу было допрошено много свидетелей из числа научных работников и студентов, соприкасавшихся со мной. Один из этих свидетелей (фамилия его мне названа не была) давал мне отрицательную характеристику как руководителю лаборатории. По поводу этих показаний я дал свои объяснения, которые, по-видимому, удовлетворили следователя, так как никаких обвинений в этой плоскости мне предъявлено не было. Наоборот, все свидетели неизменно подчеркивали высокое качество моей научной работы. Из всего этого я делаю вывод, что обвинение в контрреволюционной агитации основывается также только на оговоре Усинина. А если это так, то я не понимаю, каким образом следствие, убедившись в оговоре Усинина в части обвинения меня в принадлежности к террористической организации, тем не менее могло положить в основу моего осуждения его оговор. Впоследствии несколько заключенных, содержащихся ранее в одной камере с Усининым, из которых помню шофера Чистякова и журналиста Герценштейна, мне сообщали, что Усинин просил мне передать, что он ложно меня оговорил, так как его к этому принуждали. Я, конечно, не могу с доверием относиться к этому заявлению Усинина, но оно служит для меня лишним доказательством странности и нелепости его поведения. Правда, следователь мне сообщил, что Усинин подвергался психиатрической экспертизе и был признан вменяемым, но я

все же думаю, что какие-то дефекты в его психике имеются и только этим я могу объяснить его чудовищно нелепый оговор против меня.

Я сознательный сторонник советской власти и полностью ей предан; никогда я не был и не могу быть контрреволюционером. Быть может, по происхождению меня и можно было бы отнести к классово чуждым элементам (умерший 18 лет назад мой отец, кандидат естественных наук, был довольно крупным промышленником). Так, один из следователей говорил мне, что ему понятны мои антисоветские настроения, так как я, очевидно, жалею о потерянном наследстве. Однако сам я, утверждаю это категорически, являюсь подлинно советским ученым и горжусь этим.

Я имею трудовой стаж с 20-летнего возраста. Высшую школу я окончил после революции. Вся моя деятельность протекает в условиях советских учебных и научных учреждений и доказывает мое подлинное советское лицо. Одним из первых в Химическом институте МГУ я подготовил себе смену: 3 аспирантов-коммунистов, превосходно защитивших диссертации. Под моим руководством получили специальность по органическому катализу более 100 оканчивающих студентов, теперь молодых специалистов, которые успешно работают на наших советских заводах, в лабораториях и научно-исследовательских институтах. Организованная и руководимая мною лаборатория органического катализа в МГУ, входящая в состав лаборатории акад. Н.Д. Зелинского, была первой открытой в СССР специальной лабораторией органического катализа. В своей теоретической работе я и моя лаборатория были тесно связаны с практикой, с социалистической промышленностью: разработан ряд промышленных методов, из которых здесь отмечу использование ряда отходов при синтезе каучука и способ приготовления щавелевой кислоты, осуществленный в промышленном масштабе, что освободило нашу страну от импорта этого дорогого продукта из-за границы, сэкономяв несколько тысяч фунтов золотом. И я, и моя лаборатория неоднократно премировались. Помимо педагогической и научной работы я вел также и общественную работу, например, состоял ученым секретарем Московского отделения Всесоюзного химического общества им. Менделеева и др.

На собственном опыте я каждодневно имел случай оценить те исключительные возможности, которые предоставлены советскому ученому, и эти возможности полностью использовал. Мне сейчас 39 лет, но я имею уже свыше 80 печатных трудов и в своей области пользуюсь репутацией ученого с мировым именем. В 1936 г. Академией наук СССР мне присуждена Менделеевская премия, выдаваемая "за наиболее выдающиеся работы по химии в СССР за последние три года". Мои труды заслужили высокую оценку со стороны авторитетнейших представителей советской науки академиков Баха, Фрумкина и моего учителя Зелинского (отзывы имеются при деле). Созданная мною мультиплетная теория катализа заслужила признание, и я имею школу своих учеников и последователей.

Моя научная деятельность давала мне глубочайшее удовлетворение, и те материальные условия, в которых я находился, вполне меня удовлетворяли. Ни малейших оснований питать какое-либо недовольство советской властью у меня не было и нет. Я считаю свое осуждение ошибочным и считаю, что эта ошибка будет исправлена.

Находясь в ссылке, я без лаборатории не имею возможности продолжать научную работу во всем ее объеме. Поэтому делаю, что могу. За время ссылки мною написано 6 новых теоретических исследований, но в нормальных условиях я сделал бы гораздо больше. Мое отстранение от научной жизни задерживает развитие органического катализа, так как я являюсь одним из немногих крупных специалистов в этой области. Область же эта является очень важной областью химии, так как на ней основана и промышленность синтетического каучука, и сжижение угля, и гидрогенизация нефти, и отверждение жиров и многое другое.

Должен, наконец, отметить, что я тяжело больной человек – я лишен слуха на правое ухо и у меня происходит прогрессирующее ослабление слуха и другого уха. Кроме того, передо мною стоит угроза и потери зрения ввиду приступов глаукомы ("желтая вода"). До своего ареста я систематически лечился в поликлинике КСУ у орденоносца проф. Свержевского и других крупнейших специалистов. В Оренбурге, конечно, я лишен возможности пользоваться помощью специалистов подобной квалификации.

Все это заставляет меня просить о скорейшем пересмотре моего дела, так как, повторяю, никакой вины я за собой не чувствую и убежден, что при надлежащей проверке материалов по моему делу я должен быть полностью реабилитирован.

А. Баландин"

В апреле 1938 г. В.М. Молотову было направлено письмо, подписанное Н.Д. Зелинским, В.И. Вернадским и Н.С. Курнаковым. Крупнейшие ученые обращались с просьбой освободить А.А. Баландина из заключения⁸⁰. Профессор А.М. Рубинштейн вспоминал: "...Зелинскому в то время уже было 75 лет, он боролся за реабилитацию А.А. Баландина и его возвращение в Москву до тех пор, пока не добился этого в 1939 г. Это было в то время неслыханной дерзостью, актом исключительной смелости! Много ли людей тогда могло на такое решиться? {...} Те, кто не пережил лично 37-й год, не могут себе представить, каким бесстрашным человеком надо было быть, для того чтобы так поступить, ведь, невзирая ни на какие заслуги, в те времена не щадили никого!" [33].

РЕАБИЛИТАЦИЯ

14 мая 1939 г. А.А. Баландин был освобожден, пробыв в ссылке почти три года.

25 мая 1939 г. ему была выдана справка следующего содержания: "Выдана административно ссыльному Баландину Алексею Александровичу в том, что он постановлением Особого совещания при НКВД

⁸⁰ В своем дневнике 26 апреля 1938 г. В.И. Вернадский записал: "Подписал просьбу Молотову о Баландине, химике, ученике Зелинского... Обвиняли в подготовке взрывчатых веществ для контрреволюционеров. Зелинский считает его лучшим из своих учеников... Подписались Курнаков, Зелинский и я" [32].

СССР из ссылки досрочно освобожден, дело производством прекращено"⁸¹.

Можно представить радость А.А. Баландина, когда он майским днем 1939 г. вступил на перрон московского вокзала свободным человеком. Утром следующего дня он был уже в Институте органической химии АН СССР и зашел в кабинет его директора А.Н. Несмеянова. Все понимающий, мудрый Александр Николаевич ни о чем не стал его расспрашивать и 1 сентября утвердил его руководителем новой лаборатории – лаборатории кинетики контактных органических реакций (ЛККОР).

Коллектив лаборатории радостно встретил своего любимого учителя и скоро работа закипела. Основное внимание сотрудников лаборатории Баландин направил на создание высокоактивного катализатора дегидрирования бутилена и изучение механизма получения бутадиена из α -бутилена. Уже к концу 1941 г. степень превращения бутилена была доведена до 84%. Этот результат имел большое техническое значение, но, к сожалению, не получил дальнейшего практического применения.

Участник этих событий профессор А.М. Рубинштейн вспоминал: "Главкаучук выдал технико-экономические данные, показывающие, что стоимость СК из бутилена или смеси с бутеном в несколько раз ниже, чем его стоимость из этилового спирта. Это не помешало Главкаучуку вместо содействия продвижению в промышленность более селективного катализатора затянуть выполнение указания наркома химической промышленности на многие годы, защищая "честь мундира" и возможность продолжать производство бутадиена на своем катализаторе К-16. Печальная судьба этой замечательной работы" [33, с. 177].

Иную судьбу имела работа А.А. Баландина и его сотрудников, выполненная в 1941–1942 гг. в Казани. Она была связана с разработкой методов производства бензостойкого тиоколового каучука, из которого стали производить бензобаки для самолетов. Бензобаки, изготовленные с использованием тиоколового каучука, оказались вполне надежными: после попадания пули отверстие в баке немедленно затягивалось вследствие пластичности материала. Это спасало машину от возгорания, а летчиков от гибели. "Легко понять, почему такой каучук был немедленно внедрен в промышленное производство; сначала его производил завод СК-4 в Казани" [там же].

13–16 мая 1940 г. в Москве состоялась организованная Отделением химических наук АН СССР конференция по гетерогенному катализу, на которой А.А. Баландин выступил с докладом "О последовательных состояниях при гетерогенном катализе".

Среди практических задач конференция отметила особую актуальность работ по каталитической переработке природных и технических газов.

К концу 1941 г. А.А. Баландин, Г.М. Марукян и Р.Г. Сеймович, выполняя "закрытую" тематику по заданию Главкаучука, разработали ка-

⁸¹ Редчайший случай для того времени. Освобождение некоторых заключенных в 1939 г. было проведено с определенной целью. По словам А.И. Солженицына, "это была сдача копейки с рубля; это нужно было, чтобы все свалить на грязного Ежова, укрепить вступающего Берия и чтобы ярче воссиял Вождь" [34].

тализаторы, с помощью которых они синтезировали стирол (до 46%) каталитическим дегидрированием этилбензола. Эти работы, продолженные в 1942 г. и последующие годы, дали возможность получать ценные мономеры из природных нефтяных газов для каучуков новых видов [35–37].

В конце 1930-х годов благодаря успехам каталитической химии удалось практически решить вопрос о переводе промышленности синтетического каучука с пищевого сырья (спирт) на непищевое. Работы, которые подвели новую, непищевую, базу – нефтяные газы – под промышленное получение синтетического каучука, имеют свою историю.

Еще в 1933 г. академик С.В. Лебедев писал, что "мысль построить производство синтетического каучука на базе спирта из непищевых продуктов – заманчива... Но на это потребуются годы интенсивной работы. Тем не менее необходимо это дело форсировать" [38]. Этот вопрос был решен довольно быстро, но в ином направлении.

В 1934 г. О.К. Богданова в работе, проводившейся на заводе СК, установила возможность получения дивинила с выходом до 30% из бутилена ($\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_3$), выделяемого из бутан-бутиленовой фракции газов нефтепереработки. Однако тогда никакого значения этому важному открытию не было придано. Тот, кто мог бы оценить это открытие, А.А. Баландин, был в 1936 г. арестован. И за то время, когда Баландин находился в ссылке в Оренбурге (1936–1939), американские химики выполнили работы, связанные с превращением бутана в бутилен и далее в бутадиен (C_4H_6). Как только в 1939 г. Алексея Александровича освободили, он быстро организовал исследования в этом направлении.

В 1939–1940 гг. А.А. Баландин и его сотрудники О.К. Богданова и А.П. Щеглова разработали катализаторы дегидрогенизации предельных углеводородов с образованием непредельных [39]. Так была решена проблема СК на базе нефтяного сырья, о чем настойчиво в свое время говорил Б.В. Бызов⁸².

С началом войны, в октябре 1941 г., часть учреждений Академии наук эвакуировалась в Казань. 23 октября 1942 г. А.А. Баландин в письме к А.А. Толстопятовой сообщал, что "лаборатория в Казани устроилась в общем неплохо. Институт органической химии разместился в Бутлеровском химическом институте университета. Хотя многое мешало сотрудникам регулярно работать, – то отсутствие необходимых реактивов, то распилка дров, то заготовка продовольствия, – однако у нас получены интересные результаты по продолжению работ, связанных с получением синтетического каучука (СК), которые сейчас внедряются" [1].

В Казань А.А. Баландин приехал больным, и его довольно быстро отправили лечиться на курорт Боровое на севере Казахстана, где он находился до 1943 г., когда Академия наук вернулась в Москву, и Баландин вновь со всей присущей ему энергией принимается за восстановление и развитие прерванных работ в МГУ и ИОХе.

⁸² Борис Васильевич Бызов (1880–1934) – русский химик, профессор Петроградского (Ленинградского) технологического института (с 1923 г.). Разработал в 1913 г. способ получения дивинила (бутадиена) пиролизом нефтяного сырья, который в то время не нашел своего практического решения. Более подробно см.: *Максименко А.М., Мусабеков Ю.С.* Борис Васильевич Бызов. М.: Наука, 1972. 115 с.

Академия Наук СССР
УПРАВЛЕНИЕ
КАБРЕТ
23.1.43

В ПРЕЗИДИУМ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ.

Нижеподписавшиеся представляют доктора химических наук профессора А.А.Баладина, заведующего лабораторией кинетики контактных органических реакций Института Органической Химии Академии Наук СССР в качестве одного из достойнейших кандидатов в члены-корреспонденты на довыборах в Академию Наук СССР в 1943 г.

При сем прилагаются следующие материалы /в 2 экземплярах/: автобиография с личным листком, список научных трудов, характеристика кандидата с отзывом о его научной деятельности и отзыв общественных организаций.

Академик А. Арбузов
Академик Г. Миллер
Академик В. Шенников
Академик В. Шенников

Член корреспондент А. Мещеряков

Проф. Б. Карачинский
Проф. Илларионов
Проф. Илларионов

Доктор хим. наук А. Филлиппович
доктор хим. наук Фридрих

Доктор хим. наук Филлиппович

зам. директора
ком. комиссар Виланов

Представление в Президиум АН СССР кандидатуры А.А. Баладина для избрания его членом-корреспондентом АН СССР (1943 г.)

30 сентября 1943 г. А.А. Баландин был избран членом-корреспондентом АН СССР по Отделению химических наук (органическая химия, катализ). Выдвигая кандидатуру А.А. Баландина для избрания его членом-корреспондентом, академики Н.Д. Зелинский, С.С. Наметкин, А.Е. Арбузов, В.И. Вернадский отмечали: "В его лице мы имеем выдающегося химика, талантливо применяющего физико-химические методы в области органической химии... Проф. Баландин создал целую школу... в которой проводится тесная связь между изучением синтетических реакций в области углеродистых соединений и их физико-химическим истолкованием... Это – химик, с которым считаются и без особых оговорок признают выдающееся значение его теоретических исследований в связи с его экспериментальными достижениями. Последние же почти всегда имели своей целью практическое приложение их в химической промышленности и обороне СССР" [40].

Избрание в состав Академии наук было для Баландина большой радостью. Но в 1943 г. Алексей Александрович пережил и большое горе – умерла любимая мама – Вера Арсеньевна. Только он знал, сколько душевных сил отдала она его воспитанию, сколько пережила во время его ареста и ссылки. А сколько она сделала доброго для сибиряков, благоустроявая Минусинский край⁸³.

В 1945–1946 гг. А.А. Баландин оказался в центре дискуссии между Н.Н. Семеновым и Н.С. Акуловым⁸⁴. Она началась еще в 1940 г., а закончилась в 1953 г. со смертью Сталина. В марте 1945 г. А.А. Баландин вошел в состав авторитетной комиссии под председательством академика А.Н. Несмеянова. Ее членами были также академики А.Н. Теренин, А.Н. Колмогоров, В.А. Фок и член-корреспондент АН СССР С.С. Медведев. Комиссия была создана в связи с просьбой академика Н.Н. Семенова, который в октябре 1944 г. направил в бюро Отделения химических наук АН СССР письмо следующего содержания: "Профессор Московского университета Акулов Н.С. в своей брошюре, статьях (ДАН СССР) и в публичных выступлениях развивает и популяризирует свое новое уравнение химической динамики, которое, как я утверждаю, противоречит основным принципам естествознания и вывод которого основан на заведомо неправильных математических операциях. Это особенно вредно потому, что профессор Акулов читает студентам лекции по химической динамике. Одновременно профессор Акулов в ряде публичных выступлений, статье, посланной им в свое время в "Журнал физической химии", и на лекциях студентам неправильно освещает историю развития цепной теории, умаляя и дискредитируя роль советской науки (в частности, моей школы) в развитии современной химической кинетики. Поэтому я прошу Отделение назначить авторитетную комиссию для разбора работ Акулова и его нападок на мои работы с тем, чтобы результаты деятельности комиссии были бы опубликованы в химических журналах" [41, л. 1].

⁸³ Биографию этой замечательной женщины см. в книге [5, с. 244–251].

⁸⁴ Николай Сергеевич Акулов (1900–1976) – русский физик, в 1931–1954 гг. – профессор физического факультета МГУ. Лауреат Сталинской премии (1941). Основные работы посвящены изучению ферромагнетизма.

9 апреля 1945 г. на заседании комиссии А.А. Баландин высказал свое мнение о "теории" Акулова. Он сказал:

"Я остановлюсь на тех возражениях, которые делает Семенову Акулов. Таких возражений по существу дела хотя и много, но их можно свести к следующим: первое – приоритет Шилова в открытии цепных реакций."

Что касается приоритета Шилова⁸⁵, то в теории Шилова нет всех тех результатов, которые связаны с газовыми реакциями, – обрыв цепей на стенках, зависимость скорости от размеров сосуда, верхнего и нижнего пределов давления и пр. Для работ Семенова характерно и то, что он не только вводит количественные законы цепного взрыва, но и указал возможность четкого и экспериментального их различия.

Работы Шилова выполнены классически, и очень хорошо, что их сейчас вспомнили. Однако неправильно говорить о приоритете Шилова в открытии цепных реакций. После работ Семенова работы Шилова получили особый интерес, но их существование несколько не умаляет значения работ Семенова" [там же, л. 34].

Общее заключение Баландина звучало так: "Теория Акулова просто неверна".

12 апреля 1946 г. комиссия собирается вновь. Первым попросил слово академик А.Н. Фрумкин. "Принципиальная позиция Акулова в вопросе приоритета заключалась не в том, чтобы восстановить права и достоинства русской науки, а в том, чтобы опорочить Семенова", – заявил он. Позднее академик Ю.Б. Харитон отмечал: "Акуловщина немало нервов попортила Н.Н. Семенову. Можно сказать, что Акулов – это был его Лысенко" [42].

Но то, что произошло в биологии, не произошло в химии. "Одолеть" академика Н.Н. Семенова не удалось. Выдающиеся химики, физики, математики единым фронтом энергично выступили против нападков на автора теории цепных реакций и этим самым предотвратили трагедию, которую пережили биологи и генетики [42а]. И среди тех, кто активно выступил в защиту Н.Н. Семенова, был А.А. Баландин.

В эти годы он энергично, совместно со своими сотрудниками, продолжал исследования в области органического катализа.

В 1946 г. за цикл работ по органическому катализу, выполненных в 1943–1944 гг., А.А. Баландин был удостоен Сталинской премии второй степени. В том же году ему была присуждена премия им. С.В. Лебедева первой степени за работы по каталитическому получению мономеров синтетического каучука.

30 ноября 1946 г. А.А. Баландин был избран действительным членом Академии наук СССР.

⁸⁵ Николай Александрович Шилов (1872–1930) – русский физикохимик. Окончил Московский университет (1895), с 1910 г. – профессор Московского технического училища. Научные работы посвящены изучению кинетики сопряженных реакций. Ввел представления о химической индукции и самоиндукции, связав их с понятиями о катализе и автокатализе. Высоко ценил работы Н.Н. Семенова по химической кинетике.

15–20 мая 1947 г. в Москве состоялась IV Всесоюзная конференция по катализу⁸⁶, созванная Отделением химических наук АН СССР и Всесоюзным химическим обществом им. Д.И. Менделеева.

Конференцию открыл председатель оргкомитета академик А.А. Баландин. В своем вступительном слове он отметил громадные успехи каталитической химии в нашей стране. "Можно констатировать, – сказал он, – что в области катализа Советский Союз занимает одно из ведущих мест в мировой науке". На первом заседании Баландин выступил с докладом "О теории катализа", в котором высказал важную мысль о возможности объединения большинства существующих теорий в единую теорию гетерогенного катализа.

В 1948–1949 гг. А.А. Баландин – декан химического факультета МГУ и председатель Ученого совета, принимавшего к защите работы по всем разделам химии.

В 1949 г. он стал членом КПСС.

Академик Х.М. Миначев вспоминал, как А.А. Баландина принимали в партию (см. фото на вклейке): «На собрании присутствовал и Н.Д. Зелинский, патриарх отечественной химии. Все выступавшие поддерживали кандидатуру Алексея Александровича и желали ему еще более плодотворной работы. Тут попросил слова Николай Дмитриевич (в то время ему уже исполнилось 88 лет) и ворчливым голосом сказал: "Зачем Алексею Александровичу желать еще больше трудиться, он и так отдает всю жизнь без остатка науке и большего требовать от него нельзя!"» [5, с. 67].

ПОВТОРНЫЙ АРЕСТ

В феврале 1949 г. общественность и друзья отмечали 50-летие Алексея Александровича. В московском Доме ученых состоялось торжественное заседание и ужин, где присутствовало большое число академиков, членов-корреспондентов АН СССР, профессоров и молодых научных сотрудников из Академии наук, Московского университета и других научных учреждений. Тогда никто из присутствовавших не мог предположить, что не сможет увидеть Алексея Александровича в течение следующих четырех лет. В ночь на 1 апреля 1949 г. Баландин вновь был арестован.

Еще в 20-е годы репрессивные органы начали использовать публикации в прессе как сигнал для преследования ученых, их ареста, а порой и расстрела. Эта практика получила широкое распространение в 30-е и последующие годы. Достаточно было появиться статье в "Правде"⁸⁷ о "вредительстве" в работе Министерства геологии, как последовали арес-

⁸⁶ I Всесоюзная конференция по катализу состоялась в 1928 г., II – в 1933 г., III – в 1940 г.

⁸⁷ По доносу корреспондента "Правды", некоей А.Ф. Шестаковой, были арестованы 27 геологов, которых обвиняли в сокрытии урановых месторождений на территории Красноярского края [43]. Среди них геолог профессор Томского технологического института Ф.Н. Шахов (сослан в Норильлаг), директор Геологического института АН СССР академик И.Ф. Григорьев. Последний умер в тюрьме 14 мая 1949 г. после очередного допроса.

ты. Вместе с геологами был арестован и А.А. Баландин, который к Министерству геологии не имел никакого отношения. Подумать только, Алексей Александрович изобличался во вредительской деятельности в области геологии (!?) и преступном укрывательстве богатых месторождений ископаемых в Красноярском крае и других районах Западной Сибири!

На основании такого ложного обвинения ученый вновь оказался на Лубянке. Сейчас разуму не поддается такое обвинение в адрес выдающегося ученого, но факт остается фактом. Алексей Александрович, опять стриженный и без шнурков в ботинках, сидел перед следователем и отвечал на его вопросы [5, с. 273–279]:

Вопрос. Материалами следствия установлено, что Вы скрываете от Советского государства природные богатства Красноярского края. С какой целью Вы это делали?

Ответ. Основной задачей нашей экспедиции являлось изучение минералов контактных месторождений, не имеющих практического значения.

Наша работа состояла в том, что мы через лупу осматривали камни в отвалах, штольныхх, шурфах и отбирали образцы по указанию профессора Курбатова. В этих условиях мы не могли найти новых месторождений полезных ископаемых, имеющих какое-либо практическое значение, так как шли по следам уже проведенных горных работ. (...)

Вопрос. С кем из иностранцев Вы были знакомы?

Ответ. Лично я был знаком с иностранцами: Боденштейном Максом, Швабом Георгом, Питчем Эрихом, Шреером Эрихом, Поляни Максом, Робинсоном Робертом, Хиншелвудом Сирилом и Трефуэлем...

Вопрос. Когда вы установили связь с Робинсоном, Хиншелвудом и Трефуэлем?

Ответ. В 1945 г. в Москве во время Юбилейной сессии Академии наук СССР. Прибыв в качестве гостей на Юбилейную сессию, Робинсон, Хиншелвуд и Трефуэль посетили Институт органической химии Академии наук СССР, где я работал заведующим лабораторией. При знакомстве с работой института Робинсон, Хиншелвуд и Трефуэль зашли в мой кабинет, где я имел с ними научную беседу.

Вопрос. Этим не ограничиваются ваши отношения с иностранцами. Показывайте о других своих заграничных связях.

Ответ. Кроме личных встреч с иностранными учеными я посылал за границу отписки своих научных работ. В частности, в 1929–1936 гг. мною в порядке научного обмена были посланы за границу отписки своих работ: "К теории гетерогенного катализа. Модель дегидрогенизационного катализа", "О реакциях расщепления при гидрогенизации над каталитическим никелем", "О логарифмической зависимости между константами уравнения Аррениуса", "Полная система каталитических дублетных реакций".

Вопрос. Кому Вы послали свои работы?

Ответ. Отписки перечисленных мною работ я послал уже названным мною Боденштейну, Швабу, Питчу, Шрееру и Поляни.

Кроме того, отписки этих своих работ мною были посланы: Тейлору Х.С. – профессору университета в Нью-Йорке; Эдкинсу Гомеру –

профессору Висконсинского университета в США; доктору Берк Р. – редактору сборника "Пограничные области химии", бывшему доценту университета в Кливленде, США; Паскалю – профессору Парижского университета (Сорбонна) и Райдилу Эрику – директору исследовательской лаборатории им. Дэви и Фарадея в Королевском институте в Лондоне.

Вопрос. Показывайте о своих преступных связях с иностранцами!

Ответ. Преступных связей с иностранцами я не имел...

Вопрос. Когда Вы вступили в ВКП(б)?

Ответ. В члены партии я был принят в январе 1949 г. Ленинским райкомом ВКП(б) г. Москвы.

Вопрос. Вы сообщили партийным органам о своем буржуазном происхождении?

Ответ. Да.

На партийном собрании и в райкоме партии я рассказал, что являюсь сыном крупного промышленника-акционера и что в 1936 г. подвергался аресту органами НКВД. Однако следует сказать, что партийным органам я не сообщил о порочащих меня поступках⁸⁸.

Вопрос. Каких?

Ответ. Я не сказал, что до 1931 г. скрывал свое буржуазное происхождение и при заполнении различных анкет указывал, что происхожу из семьи служащего. Сообщая эти ложные данные о себе, мне удалось устроиться на учебу в Московский государственный университет, в 1929 г. получить назначение в научную командировку в Германию.

Только в 1931 г. я набрался смелости честно сказать о своем прошлом. Тогда же я подал заявление о приеме меня в партию.

Вопрос. И были приняты?

Ответ. Нет.

Фрунзенский райком ВКП(б) г. Москвы, рассматривавший тогда мое заявление, отказал мне в приеме в партию. (...)

Вопрос. Вам предъявлено обвинение в том, что Вы, будучи врагом советской власти, поддерживали связь с участниками террористической организации и оказывали им содействие в подготовке взрывчатого вещества, предназначавшегося для совершения террористических актов. Кроме того, распространяли клевету против ВКП(б) и Советского правительства, т.е. совершили преступления, предусмотренные ст.ст. 17–58–8, 58, 10, ч. 1, ст. 58–11 УК РСФСР. Обвинение Вам понятно?

Ответ. Да, понятно.

Вопрос. В предъявленном обвинении вы признаете себя виновным?

Ответ. Нет, не признаю.

Вопрос. В проведении вражеской работы против советской власти Вы изобличались показаниями осужденных участников террористической организации Усинина В.И. и Агапова В.С.

Показывайте правду о своих преступных делах.

⁸⁸ В то время велась беспощадная борьба с представителями дворянства, с людьми буржуазного происхождения, и только сейчас можно понять и правильно оценить "порочащий поступок" А.А. Баландина. Поступи Баландин иначе – и страна потеряла бы автора мультиплетной теории. Один из авторов этой книги (Ю.С.) сам многие годы скрывал, что он – сын "врага народа". Если бы он поступил иначе, то сгинул бы в ГУЛАГе [44].

Ответ. С участниками террористической организации Усининым, Агаповым и другими я связан не был и никакого содействия им в осуществлении их вражеских замыслов не оказывал. Зачитанные мне на прошлых допросах показания Усинина и Агапова являются вымышленными и я их отрицаю⁸⁹.

28 октября 1950 г. Особое совещание МГБ СССР приговорило А.А. Баландина по статьям 58–10 и 58–11 Ук РСФСР к 10 годам заключения в исправительно-трудовых лагерях. Он был по этапу направлен в Норильлаг МВД СССР.

Можно только догадываться, что пережил ученый, когда "вагон-зэк" увозил его в далекий город. Но можно и не догадываться, а прочитать "Архипелаг ГУЛАГ" А.И. Солженицына и содрогнуться, представив те мучения, которые испытывали арестанты в тюрьме, на этапе, в лагере. Издевательства и унижению не было предела. А.И. Солженицын упоминает об А.А. Баландине в своей книге "В круге первом".

В Норильлаге лауреата Сталинской премии поместили в барак вместе с уголовниками. Среди заключенных были член-корреспондент Н.М. Федоровский – крупный специалист в области минералогии, физиолог В.В. Парин (будущий академик), группа физиков-атомщиков, группа летчиков-асов, разведчики, партийные работники, но много было и уголовников, садистов, издевавшихся над остальными заключенными. От уголовников Алексей Александрович настрадался в полной мере...

Б. Витман, один из политзаключенных, отбывавших срок в Норильлаге, вспоминал: "Несмотря на наше относительно сносное положение, лагерные будни постоянно напоминали о себе. По промзоне в поисках наживы шаталось много уголовников. В одиночку ходить стало опасно. Одним из пострадавших оказался академик Баландин. Его остановили двое с пиками (куски стального железного прута), положили лицом в снег. Забрали несколько рублей (больше у него ничего не было), прокололи бушлат, поранили спину" [45]. В следующий раз у него отняли шапку, а морозы в Норильске стояли лютые.

Арест главы научной школы больно ударил по многим его ученикам и сотрудникам. Поступило распоряжение прекратить исследования по мультиплетной теории, не ссылаться на работы ее основателя. Была уволена из Московского университета ученица А.А. Баландина доктор химических наук А.А. Толстопятова. Она вспоминает:

«Наступил 1949 г., Алексей Александрович стал деканом химфака МГУ и тогда же вступил в ряды КПСС. 1 апреля Алексей Александрович должен был быть на кафедре органического катализа в МГУ, но не пришел. Я послала к нему домой лаборантку со срочными гранками его статьи. Вернувшись, лаборантка рассказала, что в квартире Баландина произведен обыск: все перевернуто вверх дном, а сам он снова арестован. Опять началось ужасное время для Алексея Александровича и его со-

⁸⁹ Алексей Никитич Державин, отец жены Баландина, как-то рассказал Алексею Александровичу, что, будучи арестован по "делу Промпартии", он не подписал предъявленное ему обвинение во враждебной деятельности и тем самым спас себе жизнь. Этот разговор запомнился, и когда мягкий и отзывчивый Алексей Александрович оказался перед следователем, то проявил железную твердость и решимость, не согласившись с ложными обвинениями. Пойти на сделку со своей совестью он не мог.

трудников. Полтора года кафедра работала без заведующего, а затем заведование кафедрой было передано академику Б.А. Казанскому. Я стала читать студентам 4- и 5-го курсов курс органического катализа, который раньше читал Алексей Александрович. И вот однажды на вечере по случаю защиты кандидатской диссертации мой дипломник И.Ф. Бельский произнес тост: "За здоровье академика А.А. Баландина". После этого вечера была создана комиссия, которой было поручено разобратся в случившемся. В результате студент И.Ф. Бельский и некоторые сотрудники были исключены из университета, я была также уволена» [5, с. 33].

И снова, как в 1936 г., за ученика вступился Учитель – Николай Дмитриевич Зелинский.

В начале мая 1951 г. он написал письмо первому заместителю председателя Совета Министров СССР В.М. Молотову с просьбой освободить академика А.А. Баландина⁹⁰. 18 мая того же года управляющий делами Совета Министров СССР М. Помазнев направил это письмо министру государственной безопасности СССР В.С. Абакумову. Никакой реакции на письмо не последовало.

Прошло еще некоторое время, и 26 июня 1951 г. Н.Д. Зелинский решил обратиться к И.В. Сталину. По инициативе математика Алексея Андреевича Ляпунова⁹¹, давнего друга семьи Баландиных, на имя "вождя всех народов" было составлено письмо, которое подписал Николай Дмитриевич Зелинский. Приводим текст этого письма [5, с. 262–263]:

"Дорогой Иосиф Виссарионович!

Позвольте мне обратиться к Вам как к великому другу науки, единственно и исключительно в интересах нашей науки.

В апреле 1949 г. был арестован академик Алексей Александрович Баландин, а затем приговорен к 10 годам исправительно-трудовых лагерей в г. Норильске.

Я знаю академика Баландина в течение 25 лет, и мне трудно себе представить, что он мог стать человеком, враждебным нашему государству, поэтому я допускаю возможность рокового недоразумения. За время многолетней совместной работы я знал А.А. Баландина с самой положительной стороны, как честного человека и патриота, не жалеющего сил для работы на благо нашей Родины.

Академик А.А. Баландин (1898 г. рождения) – один из наиболее одаренных моих учеников, крупнейший специалист по органическому

⁹⁰ В 1949 г. А.А. Баландин был лишен звания действительного члена Академии наук. Параграф 19-й Устава Академии наук СССР 1930 г. гласил: "Действительные члены, почетные члены и члены-корреспонденты Академии наук лишаются своего звания постановлением Общего собрания, если их деятельность направлена во вред Союзу ССР".

Этот позорный для высшего научного органа параграф Устава был единогласно принят на закрытом чрезвычайном Общем собрании АН СССР 2 февраля 1931 г. Ни одна Академия в мире не имела такого параграфа в своем уставе. Сколько бед принес он нашим ученым! Часто еще до окончания суда и следствия Академия исключала из своего состава достойных членов.

⁹¹ Алексей Андреевич Ляпунов (1911–1973) – русский математик, член-корреспондент АН СССР (с 1963 г.). Основные труды посвящены теории функций, математическим вопросам кибернетики, математической лингвистике. Его усилиями создавалась кибернетика в нашей стране, он обладал разносторонними знаниями в различных областях естествознания.

катализу. В последние годы он, несмотря на серьезные заболевания, сильно подорвавшие его здоровье, отдавал все свои силы науке.

В своих 270 научных трудах, имеющих выдающееся научное значение, он дает образец глубокого применения физико-математических методов в химических исследованиях.

В последние годы А.А. Баландин руководил работой по внедрению в производство разработанного им нового метода синтеза каучука из нефти, имеющего большое оборонное значение. Его сотрудникам, завершившим начатую им работу, была присуждена в 1950 г. премия Вашего имени.

На своем опыте и по опыту других я знаю, дорогой Иосиф Виссарионович, Ваше исключительное внимание к людям науки, Ваше постоянное поощрение каждому человеку нашего государства, который трудится на благо его. Вот почему я, уверенный в политической честности А.А. Баландина, прошу Вас вернуть его к любимой работе, вне которой для него нет жизни, дав ему возможность и дальше проявлять свой редкий талант ученого на пользу и благо нашего великого народа.

Любящий Вас и преданный Н. Зелинский"

Ответа не последовало. Более того, Н.Д. Зелинскому дали понять, что такое обращение приведет к обратному результату и, кроме того, может плохо кончиться для него самого. Патриарху отечественной химии было тогда 90 лет.

В заключении А.А. Баландин пробыл с декабря 1950 г. по май 1953 г. Первое время его под конвоем вместе с уголовниками водили на "черные" (тяжелые) работы, но в начале 1951 г. главный инженер Норильского горнометаллургического комбината привлек А.А. Баландина к работе в опытном металлургическом цехе. В лаборатории этого цеха он занялся разработкой технологии очистки никелевого порошка, который нужен был для получения никеля высокой степени чистоты.

РЕАБИЛИТАЦИЯ

После смерти Сталина, 23 апреля 1953 г., мудрый старый ученый академик Зелинский послал Л.П. Берии, который тогда руководил всеми репрессивными органами, письмо в защиту А.А. Баландина, текст которого дословно повторял текст его письма к Сталину. Аргументы в защиту А.А. Баландина в своем письме Зелинский не счел нужным менять [5, с. 263–264].

Рвавшийся к власти Берия решил на первых порах проявить милосердие и прикрыть тем самым свои злодеяния. Он дал соответствующее распоряжение, и 12 мая 1953 г. Особое совещание при МВД СССР приняло решение: "Постановление Особого совещания при МГБ СССР от 28 октября 1950 г. в отношении Баландина Алексея Александровича отменить, дело производством прекратить, его реабилитировать и из-под стражи освободить". 20 мая 1953 г. начальнику управления Норильлага МВД (пос. Норильск Красноярского края) была направлена выписка из протокола № 22-а Особого совещания по делу № 100743 об освобождении

Вера Арсеньевна
Баландина –
мать А.А. Баландина
(1890 г.)



Александр Алексеевич
Баландин –
отец А.А. Баландина
(1880 г.)



Алексей Баландин с сестрой Вивеей
(1915 г.)



А.А. Баландин в кругу друзей-гимназистов с любимой учительницей
Зинаидой Аполлоновной Торгонской



Валентина Алексеевна и Алексей Александрович Баландины
(1925 г.)



А.А. Баландин в кругу семьи
(1944 г.)



Группа сотрудников БЮРЭЛа НТО ВСНХ
(1923 г.).

Слева направо: в 1-м ряду – Алексей Александрович Баландин, Л.И. Каштанов,
Вера Ивановна Глебова, Виктор Иванович Спицын; во 2-м ряду – П.С. Зайцев,
Г.А. Меерсон; Александр Николаевич Несмеянов, М.В. Ефимов,
П.С. Киндяков



Химический научно-исследовательский институт ИГУ. Первый в мире выпуск студентов группы органического катализа (1931 г.).

Слева направо: в 1-м ряду третий – Юсуф Гейдарович Мамсдалиев, четвертый – Лев Хацкелевич Фрейдлин, пятый – Борис Александрович Долгопосок; во 2-м ряду – Николай Иванович Шуйкин, Борис Александрович Казанский, Алексей Александрович Баландин, Михаил Иванович Ушаков; в 3-м ряду первый справа – Анатолий Львович Либерман



В большом органическом практикуме с группой дипломников (1933 г.)
Справа налево в 1-м ряду – Елена Сергеевна Григорян, Анна Андреевна Толстолягова, Алексей Александрович Баладин
и Борис Александрович Казанский

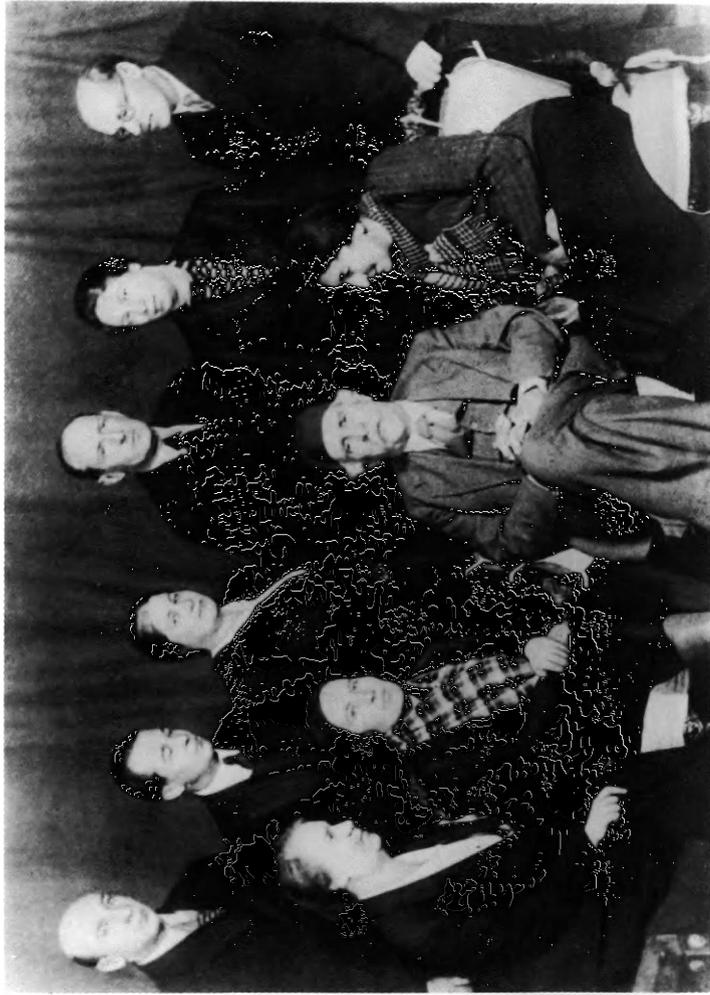


Алексей Александрович Баландин среди сотрудников Института органической химии Академии наук СССР (1940 г.).

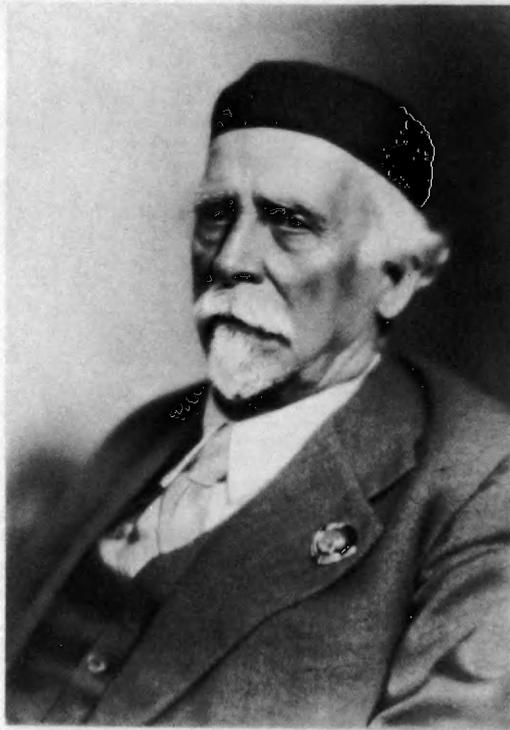
Слева направо: в 1-м ряду – Лев Хацкелевич Фрейдлин, Александра Ивановна Лебедева, Леонид Федорович Верещагин, Галина Александровна Тарасова, Яков Тевелевич Эйбус, Марк Исифович Розенгарт, И.А. Мусаев, Владимир Иванович Иванов; во 2-м ряду – Ольга Константиновна Богданова, Алексей Александрович Баландин, Александр Николаевич Несмеянов, Николай Дмитриевич Зелинский, Сергей Семенович Наметкин, Борис Александрович Казанский, Николай Иванович Шуйкин, Александр Моисеевич Рубинштейн; в 3-м ряду – Иван Иванович Бруссов, А.Ф. Романова, Хабиб Миначевич Миначев, Семен Романович Сергиенко, Марианна Юлиановна Луккина, О.П. Соловьева, Альфред Феликсович Плате,

Анатолий Львович Либерман, Григорий Давыдович Гальперн, Екатерина Дмитриевна Тулупова; в 4-м ряду –

Гоарик Михайловна Марушян, Полина Николаевна Кашкина, Татьяна Лазаревна Федичкина, Анна Дмитриевна Набер, Семен Львович Лельчук, И.А. Неклепаева, Татьяна Петровна Добрынина, Михаил Николаевич Марушкин



Сотрудники кафедры органической химии МГУ (начало 40-х годов).
Слева направо: в 1-м ряду – Е.М. Тарасова, Роза Яковлевна Левина, Николай Дмитриевич Зелинский, Мария Бенедиктовна Турова-Поляк; во 2-м ряду – Юрий Константинович Юрьев, Николай Иванович Шуйкин, Елизавета Иосифовна Марголис, Петр Павлович Борисов, Инна Николаевна Тиц-Скворцова, Алексей Александрович Баландин



Другу дорогому и сотруднику А.А. Баладину
Н.Д. Зелинский
23/V. 45г.

Николай Дмитриевич Зелинский
(1945 г.)



А.А. Баландин среди группы сотрудников Института органической химии (1945 г.).

Слева направо: в 1-м ряду – Семен Львович Лельчук, Ольга Константиновна Богданова, Алексей Александрович Баландин, Александр Моисеевич Рубинштейн, Лев Хацкелевич Фрейдлин, Яков Тевелевич Эйдус; во 2-м ряду – Александра

Ивановна Лебедева, Александра Потаповна Беленькая, Татьяна Владимировна Роде, Роза Григорьевна Сеймович,

Гоарик Михайловна Марукян, ?, Анна Петровна Щеглова, Нина Алексеевна Прибыткова, ?; в 3-м ряду – Г.А. Фридман,

Вениамин Васильевич Патрикеев, Виктор Эммануилович Вассерберг, Георгий Вачеевич Исагуляни, Давид Наумович Васкевич,

Михаил Николаевич Марушкин



А.А. Баландин среди сотрудников лаборатории каталитических контактных органических реакций (ИОХ) и ЛИНДЗа (1960 г.).

Слева направо: сидят – Надежда Алексеевна Васюнина, Надежда Петровна Соколова, Алексей Александрович Баландин, Александр Александрович Пономарев (Саратовский университет), Ирина Диомидовна Рождественская, Екатерина Панкратьевна Холомьева; стоят – Анна Петровна Щеглова, Александр Моисеевич Рубинштейн (заместитель директора ИОХа АН СССР), Гоарик Михайловна Марукян, Александр Петрович Копка, А.П. Оберемок-Якубова, Евгений Иванович Попов, Григорий Иосифович Леви, Ирина Федоровна Жукова, Тамара Акимовна Сладкова, Людмила Михайловна Козлова, Ольга Константиновна Богданова, Георгий Вачеевич Исагуляни, Анна Андреевна Толстомятова, Иван Иванович Брусов, Вениамин Васильевич Патрикеев, Елена Сергеевна Григорян

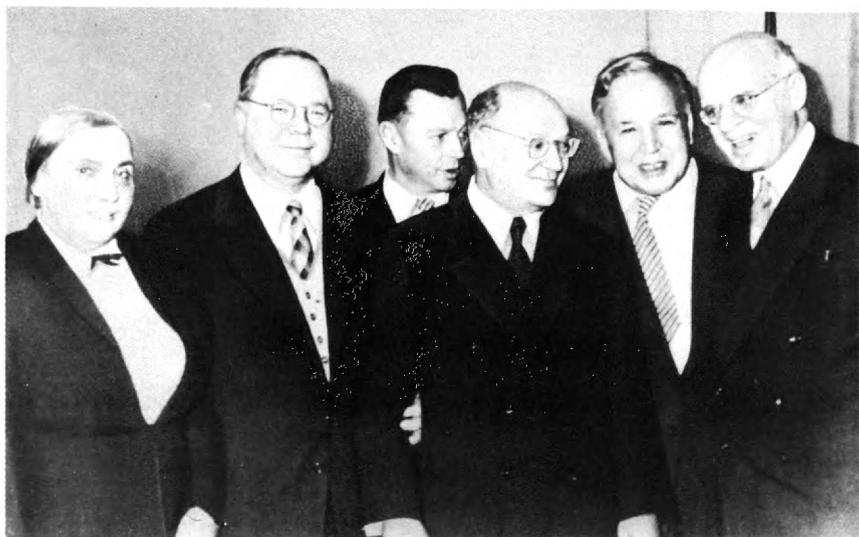


Среди группы сотрудников Мемориальной лаборатории им. Н.Д. Зелинского (ЛИИДЗ) (1958 г.).

Слева направо: сидят – Надежда Петровна Соколова, Надежда Алексеевна Васонина, Алексей Александрович Баладин, Людмила Сергеевна Бондарь, Татьяна Васильевна Георгиевская, Савелий Львович Киперман; стоят – Раиса Михайловна Полтнина, Лидия Хабибовна Миначева, Ростан Александрович Окунев, Галина Семеновна Барышева, Андрей Николаевич Зелинский, Матрена Порфирьевна Клочкова, Ирина Диомидовна Рождественская, вахтер лаборатории, Элла Петровна Микос, механик лаборатории, Галина Сергеевна Ахтырская, Алевтина Самуиловна Брайнес, Изабелла Рубеновна Давыдова, Григорий Иосифович Леви, Марина Павловна Максимова



Кафедра органического катализа химического факультета МГУ (1958 г.). Слева направо: сидят – Татьяна Аркадьевна Словохотова, Мария Бенедиктовна Турова-Поляк, Алексей Александрович Баландин, Анна Андреевна Толстопятова, Александра Ивановна Кукина; стоят – Петр Герасимович Иванов, Александр Евгеньевич Агрономов, Савелий Еремеевич Раик

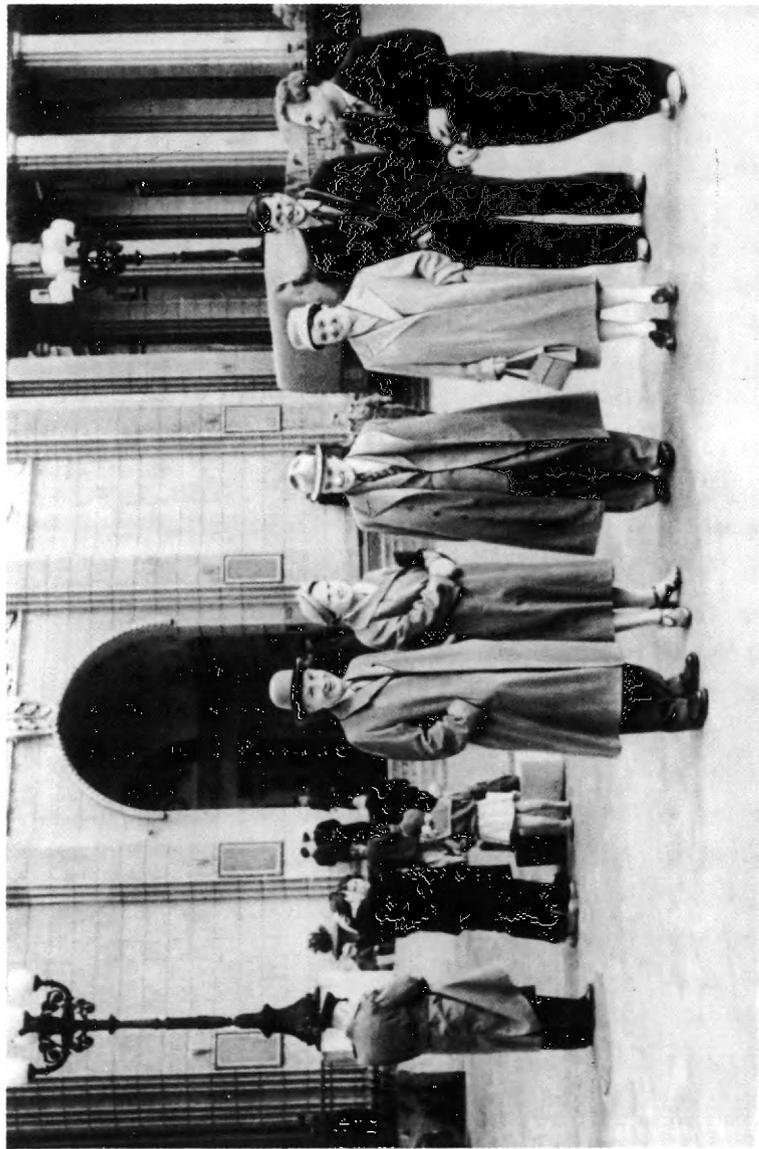


В Институте органической химии (начало 60-х годов). Слева направо: Валентина Алексеевна Баландина, Виктор Иванович Спицын, Константин Титович Порошин, Алексей Александрович Баландин, Петр Александрович Ребиндер, Борис Александрович Казанский

Алексей Александрович
Баландин
(60-е годы)



На заседании Ученого совета Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского АН СССР.
Выступает директор института академик Борис Александрович Казанский
(начало 60-х годов).
Слева направо: Александр Моисеевич Рубинштейн, Алексей Александрович
Баландин



Поездка в Польшу на Конференцию по кинетике и катализу. У вокзала в Бресте (сентябрь 1958 г.). Слева направо: Михаил Михайлович Дубинин (руководитель делегации), Елена Фаддеевна Дубинина, Алексей Александрович Баландин, Надежда Алексеевна Васюнина, Олег Валентинович Крылов, Евгений Иванович Клабуновский



Члены советской делегации на Конференции по кинетике и катализу у здания Института физической химии
Польской академии наук.

На переднем плане слева направо: Константин Борисович Яцимирский, Алексей Александрович Баладин, Симон Залманович Рогинский, академик ПАН Войцех Свентославский (директор Института), Надежда Алексеевна Васюнина, Михаил Михайлович Дубинин (Варшава, сентябрь, 1958 г.)



Выступление Алексея Александровича Баландина
на Конференции по кинетике и катализу (Вроцлав, 1958 г.)



Посещение Кракова (1958 г.).
Слева направо: З. Сокальский, Г. Черски, Георгий Константинович Боресков,
Надежда Алексеевна Васюнина, Алексей Александрович Баландин



Вроцлавский
политехнический
институт.

Слева направо:
Михаил Михайлович
Дубинин,
Богуслава Ежовска-
Тщебятковска,
Алексей Александрович
Баландин

У входа в главное зда-
ние Вроцлавского поли-
технического института,
где происходили заседа-
ния Конференции по ки-
нетике и катализу. Впе-
реди: Алексей Алексан-
дрович Баландин, На-
дежда Алексеевна Васю-
нина; сзади: Георгий
Константинович Борес-
ков, Симон Залманович
Рогинский

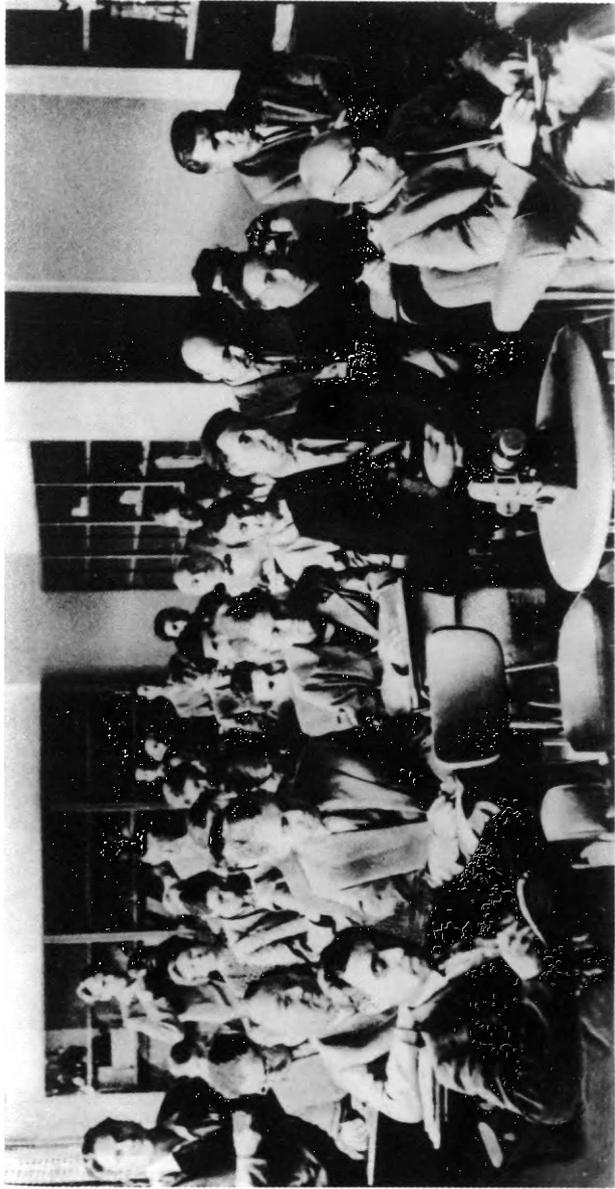




Выступление Алексея Александровича Баландина
на II Международном конгрессе по катализу (Париж, 1960 г.)



У здания Института катализа (Лион, 1960 г.).
Слева направо: Мария Бенедиктовна Турова-Поляк, Григорий Давыдович
Любарский, гиды французской фирмы, Евгений Алексеевич Шилов, Алексей
Александрович Баландин, Александра Ивановна Кукина, Евгения Алексеевна
Тимофеева, Евгений Иванович Клабуновский



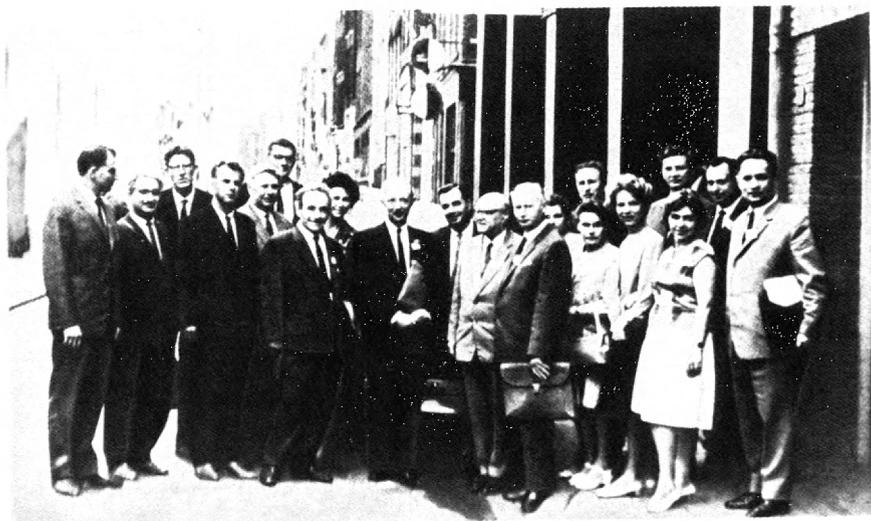
В Институте катализа (Лион, 1960 г.).

Слева направо: в 1-м ряду – Альфред Феликсович Платэ, Алексей Александрович Баландин; во 2-м ряду – Николай Иванович Шуйкин, Евгений Алексеевич Шилов, Хабиб Миначевич Миначев, Роза Яковлевна Левина, Семен Романович Сергиенко; в 3-м ряду – Александр Мойсеевич Рубинштейн, ?, Ольга Константиновна Богданова, Евгения Алексеевна Тимофеева; в 4-м ряду – Евгений Иванович Клабуновский, Ирина Александровна Смирнова, Христофор Иосифович Арешидзе; в последних рядах – Александра Ивановна Кукина, Анатолий Иванович Горбунов, Вера Ивановна Шмонина, Анна Андреевна Толстопятова,

Юрий Константинович Юрьев



Главная площадь Амстердама – Дам.
 На заднем плане – гранд-отель "Краснопольск", где проходил
 III Международный конгресс по катализу (Амстердам, 1964 г.)



Участники III Международного конгресса по катализу.

Слева направо: Георгий Вачеевич Исагулянц, Зульфугар Гусейнович Зульфугаров, Леонид Андреевич Сазонов, Роман Алексеевич Буянов, Серафим Степанович Лачинов, Олег Валентинович Крылов, Симон Залманович Рогинский, Клавдия Васильевна Топчиева, Ян Де Бур (президент конгресса), Альфред Феликсович Платэ, Алексей Александрович Баладин, Георгий Константинович Боресков, Елена Алексеевна Фокина, И.П. Погодин, Ирина Александровна Смирнова, Евгения Алексеевна Тимофеева, Ирина Владимировна Крылова, Дмитрий Владимирович Сокольский



Участники конгресса у отеля "Krasnapolsky".

Слева направо: Зульфугар Гусейнович Зульфугаров, Борис Васильевич Ерофеев, Симон Залманович Рогинский, гид голландской фирмы, Елена Алексеевна Фокина, Алексей Александрович Баландин, Георгий Вачеевич Исагулянц, Аида Моисеевна Сокольская, гид голландской фирмы, Альфред Феликсович Платэ, Дмитрий Владимирович Сокольский, И.П. Погодин



Участники конгресса на главной площади г. Гоорна. Около знака "стрелка" – профессор Э.К. Ридил



У памятника жертвам бомбардировки Роттердама фашистами в 1940 г.
Слева направо: Владимир Александрович Ройтер, Дмитрий Владимирович
Сокольский, Аида Моисеевна Сокольская, Григорий Давыдович Любарский,
Алексей Александрович Баландин, Георгий Вачеевич Исагулянц,
Симон Залманович Рогинский, Евгения Алексеевна Тимофеева, ?, ?,
Альфред Феликсович Платэ, ?



**Алексей Александрович Баландин и Анна Андреевна Толстопятова
(1960 г.)**



**На новоселье у В.В. Патрикеева (1965).
Слева направо: Светлана Константиновна Шахова, Ирина Ростиславовна
Коненко, Михаил Львович Хидекель, Ирина Диомидовна Рождественская,
Алексей Александрович Баландин, Иван Иванович Брусов**



Научная группа сотрудников А.А. Толстопятовой
в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (1960 г.).
Слева направо: сидят – Анна Андреевна Толстопятова, Алексей Александрович
Баландин; стоят – Ирина Ростиславовна Коненко, Лилия Степановна
Горшкова, Владимир Алексеевич Ферাপонтов, Елена Исааковна Карпейская,
Юй Ци-цюань (аспирант)



Научная группа сотрудников Г.М. Марукян
в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (1960 г.).
Слева направо: сидят – Роза Григорьевна Сеймович, Гоарик Михайловна Ма-
рукян, Тамара Константиновна Лавровская; стоят – Иван Иванович Брусов,
Виктор Константинович Михайловский, Ольга Федоровна Кремнева



Научная группа сотрудников Л.Х. Фрейдлина
в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (60-е годы).
Слева направо: сидят – Нина Михайловна Назарова, Ирина Федоровна Жукова,
Лев Хацкелевич Фрейдлин, Борис Дмитриевич Полковников; стоят – Светлана
Ивановна Щербакова, Антонина Ивановна Палий, Владимир Скоробогатко,
Людмила Михайловна Козлова, Василий Николаевич Жаров, Наталья Вла-
димировна Борунова, Владимир Зиновьевич Шарф, Кира Георгиевна Руднева,
Виктор Иванович Быстров, Евгений Федорович Литвин



Научная группа сотрудников Е.И. Клабуновского, Г.В. Исагулянца и О.К. Богдановой в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (60-е годы).

Слева направо: сидят – Мария Семеновна Кузнецова, Инна Ивановна Захарычева, Ольга Константиновна Богданова, Людмила Федоровна Годунова, Георгий Вачеевич Исагулянц, Юрий Исакович Петров, Елена Николаевна Комарова; стоят – Инна Павловна Беломестных, Вениамин Васильевич Патрикеев, Евгений Иванович Клабуновский, Юрий Иустинович Дербенцев

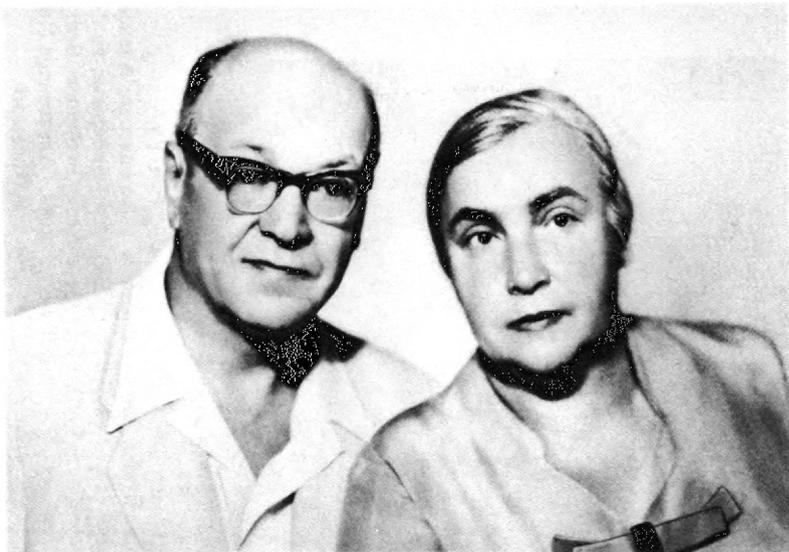


На XX Международном конгрессе по фундаментальной и прикладной химии (Москва, 12–18 июля 1965 г.).
Первый справа – Алексей Александрович Баладин



Алексей Александрович Баландин среди коллег и учеников (химический факультет МГУ, июнь 1966 г.).

Слева направо: в 1-м ряду – Яков Тевелевич Эйбус, Александр Моисеевич Рубинштейн, Анна Андреевна Толстопятова, Алексей Александрович Баландин, Александр Христофорович Борк, Гоарик Михайловна Марукян, Анатолий Львович Либерман; во 2-м ряду – Татьяна Аркадьевна Словохотова, Зоя Васильевна Грязнова, Лев Хацкелевич Фрейдлин, Ольга Константиновна Богданова, Надежда Алексеевна Васюнина, Иван Иванович Брусов; в 3-м ряду – Вениамин Васильевич Патрикеев, Александра Ивановна Кукина, Григорий Иосифович Леви, Александр Евгеньевич Агрономов, Евгений Иванович Клабуновский, Александр Прокофьевич Руденко, Гусейн Рзы-оглы Гасан-заде (аспирант Б.А. Казанского)



Алексей Александрович Баландин и Валентина Алексеевна Баландина
(1950-е годы)



Алексей Александрович Баландин с сестрой
Вивсей Александровной
(1963 г.)

из-под стражи Баландина Алексея Александровича. Дату освобождения требовалось срочно сообщить.

В управление Норильского комбината поступила правительственная телеграмма с указанием немедленно отправить академика А.А. Баландина в Москву⁹².

Так закончилось позорное дело, связанное с арестом и высылкой в ГУЛАГ талантливому ученого.

Алексей Александрович покинул Норильск в конце мая 1953 г. В Москву он прилетел на самолете ЛИ-2 в аэропорт Быково. Встретили Алексея Александровича, сошедшего по трапу в ватнике, аплодисментами и цветами. С аэродрома все поехали на его квартиру. Он тут же позвонил по телефону Н.Д. Зелинскому и сердечно его поблагодарил за все то доброе, что сделал для него Учитель. Позвонил он и президенту АН СССР А.Н. Несмеянову, сказав ему: "Докладываю, что прибыл. Что мне теперь делать?". И почти дословно повторился разговор, который состоялся между А.А. Баландиным и А.Н. Несмеяновым в 1939 г., после возвращения Алексея Александровича из ссылки в Оренбург. А.Н. Несмеянов хорошо понимал, что работа для Баландина – лучшее средство от горьких воспоминаний и обид, и поэтому ответил: "Можешь выходить на работу". На другой же день Алексей Александрович был на работе и в ИОХе, и МГУ.

Ученики Алексея Александровича рассказали ему, что за несколько месяцев до его возвращения, в январе 1953 г., в Москве состоялось Всесоюзное совещание, формально посвященное вопросам гетерогенного катализа в промышленности, а фактически направленное на то, чтобы подвергнуть ревизии выдвинутые в то время теории катализа. С программным докладом выступил Г.К. Боресков, тогда заведующий лабораторией технического катализа Физико-химического института им. Л.Я. Карлова.

"Работы, связанные с мультиплетной теорией, были по-прежнему под запретом, имя Баландина не упоминалось ни в одном выступлении. Поэтому надо отдать должное личному мужеству Я.Т. Эйдуса, прежнего сотрудника Н.Д. Зелинского (ИОХ), изучавшего в 30-е годы вместе с Баландиным процессы в высокочастотных разрядах, который в своем докладе использовал представления мультиплетной теории и привел дублетные схемы реакций согласно этой теории.

В отсутствие А.А. Баландина весьма оживилась и критика мультиплетной теории. Указывалось, например, что строение мультиплетных центров катализатора не согласуется с принципом детального равновесия (или принципом микрообратимости), поскольку прямая и обратная реакции должны проходить через одинаковые стадии, а схемы мультиплетной теории требуют для обратной реакции переориентации реагирующей молекулы на активном центре (дублете, секстете)" [5, с. 41, 42].

Баландин еще раньше "убедительно показал, что никаких противо-

⁹² 5 июня 1953 г. Управление делами Совета Министров СССР вернуло министру внутренних дел СССР Б. Кобулову принадлежавшие А.А. Баландину медаль и диплом лауреата Сталинской премии, полученные из бывшего МГБ СССР. 13 сентября 1953 г. Кобулов распорядился "пригласить к себе Баландина и возвратить под личную расписку диплом и медаль".

речий в действительности здесь нет, если рассматривать мультиплетные центры как более сложные, дублетные – как квадрупольные и т.д. К сожалению, тогда изложение этой интерпретации он не успел опубликовать" [там же].

13 июня 1953 г. распоряжением Президиума АН СССР А.А. Баландин был восстановлен в звании действительного члена АН СССР.

Узнаешь о трагических годах жизни Алексея Александровича и удивляешься стойкости его характера. Он провел в заключении в общей сложности 6 лет и 11 месяцев. О жизни и работе в заключении он сам никогда не рассказывал, а сотрудники его об этом не спрашивали. Поэтому очень ценны для нас воспоминания о пребывании А.А. Баландина в Норильске, которые оставил инженер Норильского комбината Ф.Т. Кириченко:

"Однажды в 1950 г. мне позвонил по телефону главный инженер Норильского комбината и спросил, известен ли мне академик Баландин? Я ответил ему, что знаю Баландина как автора теории катализа. (...) После дополнительных вопросов и некоторых, как мне показалось, колебаний он решил направить А.А. Баландина к нам, в опытный металлургический цех.

К тому времени в цехе уже было выполнено несколько исследований по технологии получения активного никелевого порошка, который нужен был для тонкой очистки никелевых растворов от меди. (...)

А.А. Баландин появился в цехе в сопровождении наших инженеров и привлек к себе всеобщее внимание. (...) Он с готовностью принял мое предложение, и я провел его в лабораторию. (...) Опыты по кинетике восстановления оксидов никеля проходили легко и успешно. (...)

Через несколько месяцев намеченный объем работ был завершен, составлен отчет. Проектные работы получили дальнейшее развитие, и было начато строительство цеха для получения активного никелевого порошка" [там же, с. 75–76].

НОВЫЕ УСПЕХИ

После освобождения из заключения Алексей Александрович активно включился в научную работу. Уже в сентябре 1953 г. он направляет в "Доклады АН СССР" три статьи по теории катализа: "Катализ и адсорбция при дегидрогенизации", "О природе активных центров..." и "Свободная энергия адсорбции...". В 1953 г. выходят также две статьи по работам, выполненным А.А. ранее совместно с Л.Х. Фрейдлиным, которые были задержаны в редакции с 1949 г. в связи с его арестом, а кроме того, новые статьи с Б.А. Казанским, А.А. Толстопятовой и Л.Х. Фрейдлиным. Была опубликована и статья Е.И. Клабуновского с А.А. Баландиным: "Кинетика дегидрогенизации бутанола-2 над никелем" по работе, выполненной еще в 1948 г. под руководством Алексея Александровича.

Отдохнув в санатории "Узкое", А.А. Баландин с новой энергией включился в организацию работ по катализу в трех коллективах: на кафедре органического катализа химфака МГУ, лаборатории кинетики

контактных органических реакций (ЛККОР) ИОХа АН СССР и в Мемориальной лаборатории им. Н.Д. Зелинского (ЛИНДЗ), организованной после кончины Н.Д. Зелинского на основе его лаборатории в здании химфака на Моховой.

В 1953 г. по заданию Совета Министров СССР Академия наук приступила к разработке перспективных планов научно-исследовательских работ в различных отраслях науки и техники на предстоящие 15 лет. Для развития работ по катализу был создан Научный совет по катализу, председателем которого стал Баландин. Было сформировано множество "бригад", состоявших из ученых и представителей соответствующих ведомств, которыми руководили крупнейшие специалисты. Руководство такой бригадой по проблеме "Катализ" было получено А.А. Баландину. "По иронии судьбы именно ему, бывшему политзеку, было поручено общегосударственное дело, связанное с перспективным планированием во всеоъемном масштабе работ в области катализа" [5, с. 26].

Один из авторов этой книги (Е.К.) вспоминал:

«Алексей Александрович проводил многочисленные консультации со специалистами в различных областях катализа, с представителями химической и нефтехимической промышленности. Работа по составлению перспективных планов и их обсуждение проходили в течение нескольких недель в санатории "Узкое". Поскольку материалы нужно было представить в кратчайший срок, это потребовало непрерывной работы. Теперь, когда научные советы имеют необходимый штат референтов и технических работников, трудно себе представить, что практически всю работу А.А. Баландин провел единолично. Обладая огромной трудоспособностью и целеустремленностью, Алексей Александрович самостоятельно выполнял и большую техническую работу, подготавливая к печати материалы, сверяя корректуру и т.д. Буквально не отрываясь от рабочего стола, выходя только на непродолжительные прогулки по парку санатория, он написал основной текст брошюры "Научные основы подбора катализаторов. Изыскание катализаторов для практически важных реакций" (М.: Изд-во АН СССР, 1954), сыгравшей большую роль в координации работ по теории и практике катализа в стране, в том числе и в промышленности. Важнейшим результатом, который стал ясным после проведения этой большой работы, явилась актуальность разработки теоретических основ подбора катализаторов для практически важных реакций. На решении этой задачи Баландин сосредоточил усилия свыше 100 научных сотрудников своих трех лабораторий.

Находясь во время этой работы неотлучно возле Баландина в течение нескольких суток, я как ученый секретарь Научного совета по катализу и секретарь рабочей группы по подготовке перспективных планов имел возможность убедиться в его необычайной работоспособности, умении ясно формулировать задачи. Писал он быстро и продуктивно, давая сразу окончательный текст, почти не требовавший правки, а затем редактирования после перепечатки. Несомненно, Алексею Александровичу большую помощь при подготовке этого документа оказали коллеги по Научному совету АН СССР по катализу: академик Борис Александрович Казанский (директор ИОХа в то время), член-кор-

респондент АН СССР Симон Залманович Рогинский, член-корреспондент АН СССР Константин Петрович Лавровский, доктор химических наук Александр Моисеевич Рубинштейн, кандидат химических наук Николай Михайлович Чирков, доктор химических наук Георгий Константинович Боресков (как представитель промышленности) и несколько сотрудников министерств.

В результате этой большой и напряженной работы, потребовавшей непрерывного труда в течение нескольких недель, были впервые намечены основные пути развития катализа в академических институтах, вузах и отраслевых институтах».

В брошюре указывалось также на необходимость использования в каталитической химии природных газов и газов нефтепереработки. Тогда, в 1954 г., это казалось неактуальным. Считалось, что наши запасы нефтяного сырья безграничны и нет необходимости использовать в химической переработке метансодержащие газы. Теперь мы видим, насколько правильный прогноз был дан Баландиным.

С 1953 г. начались регулярные публикации под его редакцией переводов 16 томов издававшегося в США ежегодника "Успехи катализа". Одновременно с этим он систематически освещал в обзорных статьях состояние исследований в области мультиплетной теории гетерогенного катализа.

Таким образом, благодаря деятельности А.А. Баландина был осуществлен выпуск почти всей основной литературы по катализу в нашей стране в течение трех десятилетий. На этой литературе росли и воспитывались поколения специалистов по катализу в нашей стране.

В 1954 г. Баландин опубликовал ряд статей принципиального значения: "Каталитические слои и их влияние на энергию активации", "О природе активного состояния в гетерогенном катализе", "О промежуточных поверхностных формах в катализе". За неполный 1953 г. вышло из печати 5 работ, в 1954 г. – 10 работ, в 1955 г. – 24 работы. А дальше росло число работ, расширялся фронт научных исследований.

Конференции, доклады – темп работы все нарастал. И хотя Алексей Александрович часто болел, находясь в больницах и затем поправляя свое здоровье в санаториях, сотрудники приезжали к нему со своими вопросами и получали советы и указания. Особенно часто он болел в 1956–1958 гг. Годы заключения давали о себе знать. Резко ухудшился слух, и Алексей Александрович не расставался со слуховым аппаратом. По настоянию врачей большую часть своего отдыха Алексей Александрович проводил в подмосковном санатории "Узкое". Сотрудники часто навещали его там по делам кафедры или просто, чтобы с ним увидеться. Врачи запретили ему заниматься, в частности читать или писать статьи. Ученики пытались убедить его в том, что надо прислушиваться к советам врачей, но он уверял их, что за чтением и за работой он себя лучше чувствует.

Академик Хабиб Миначевич Миначев вспоминает: «Как-то в летний жаркий день мы с Б.А. Казанским посетили Алексея Александровича, выздоравливавшего в больнице на Пироговке. Мы нашли его сидящим на кровати, обложенного журналами и книгами. Книги были везде: на стульях, на полу. Борис Александрович с укоризной сказал: "Алексей

Александрович, разве так можно? Вы же должны отдыхать, набираться сил!". – "Нет, – ответил А.А., – нужно еще много сделать и много прочитать» [там же, с. 67].

Поразительно, что он успевал наряду с химическими журналами по катализу просматривать журналы по органической и неорганической химии, журнал "Chemical Abstracts". Более того, он успевал следить и за художественной литературой. В рабочих дневниках Алексея Александровича можно найти сноски на большое число прочитанных книг. Например, в 1956 г. им были прочитаны: *Р. Тагор*. Письма о России; *Б. Пастернак*. Стихи; *Д. Голсуорси*. Драмы и комедии; *А. Коптяева*. Дружба; *Д. Гранин*. Искатели; *Б. Шоу*. Избранное; *Г. Чайлд*. Древний Восток и др.

20 декабря 1958 г. исполнилось 60 лет со дня рождения А.А. Баландина и 35 лет его плодотворной научной деятельности. В этот день ученый получил многочисленные поздравления от различных научных учреждений, в которых была дана высокая оценка его научного творчества. В адресе от Президиума Академии наук СССР, подписанном президентом Академии академиком А.Н. Несмеяновым, отмечалось: "... мультиплетная теория гетерогенного катализа заняла почетное место среди теорий катализа и вооружила исследователей методом изучения и использования этого важнейшего явления и мощного рычага химической техники... Ваши исследования по кинетике каталитических реакций пролили свет на механизм многих превращений и привели к ряду решений проблем химической кинетики и их промышленного использования" [1].

На юбилее зачитывались отрывки из "Карбониады", написанной академиком А.Е. Арбузовым в подражание Гомеру. В песне первой звучали такие слова:

...А там высоко на Олимпе блестящем под небом лазурным
Мудрец и ученый Баландин, смелую мысль претворяя,
Катализ осилить дерзает Мультиплета чудесною сетью.
Долго молекулы мечутся в страхе ужасном, безмерном,
Крепких сетей Мультиплета тщетно стараясь избегнуть.
Нет им спасенья! Покорно ребром или навзничь ложатся,
Вещи прекрасно-полезные всем земнородным давая...

В 1958 г. Алексей Александрович был награжден вторым орденом Трудового Красного Знамени "за заслуги в развитии химической науки и в связи с 60-летием со дня рождения".

НАУЧНЫЕ КОМАНДИРОВКИ В ГДР, ПОЛЬШУ, ФРАНЦИЮ И ГОЛЛАНДИЮ

В ГДР

В 1958 г. А.А. Баландин был командирован в ГДР (г. Лейпциг) на Годичное собрание Химического общества ГДР, где выступил с докладом "Основы теории катализа. О структурных и энергетических факторах". Доклад А.А. вызвал большой интерес у немецких коллег и был опубликован в 1959 г. в "Сообщениях Годичного собрания Немецкого химического общества"⁹³. В следующем году его избрали почетным членом Химического общества ГДР.

В ПОЛЬШЕ

В сентябре 1958 г. А.А. Баландин в составе делегации АН СССР выехал в Польшу на конференцию по кинетике и катализу в г. Вроцлаве.

Сначала делегация посетила в Варшаве лабораторию академика В. Свентославского⁹⁴ в Институте физической химии. Осмотр лаборатории Свентославского – всемирно известного специалиста в области термохимии – произвел на А.А. Баландина большое впечатление. На приеме, устроенном в честь делегации, А.А. Баландин с большим интересом расспрашивал академика Свентославского о подробностях методик измерения малых тепловых эффектов, обнаруживая глубокие познания в этой области (в это время А.А. Баландин начал проводить в ЛИНДЗе калориметрические измерения энергий связей и опубликовал первые работы по этой теме.

Конференцию в Политехническом институте г. Вроцлава открыл ректор института профессор Д. Смоленский. На конференции А.А. Баландин выступил с докладами: "Успехи советской химии в области катализа и кинетики" и "Новые данные в области мультиплетной теории катализа". Хотя теория подбора катализаторов была выдвинута А.А. Баландиным еще в 1946 г., это была ее апробация за границей. Польские коллеги отнесли к А.А. Баландину как к признанному главе советской и мировой науки о катализе. Профессор В. Тшебятковский⁹⁵, организатор конфе-

⁹³ *Balandin A.A. Zum Aufbau der Einheitstheorie der Katalyse. Über die strukturellen und die energetischen Faktoren // Katalyse: Berichte von der Hauptjahrestagung 1958. Berlin, 1959. S. 11–28 (Chemische Gesellschaft in der DDR. Mitteilungsblatt. Sonderheft 1959).*

⁹⁴ Войцех Алоизий Свентославский (1881–1968) – польский физикохимик, член Польской академии наук (с 1952 г.). Работал в Киевском политехническом институте (1906), в Московском университете (1910–1918). Министр высшего образования Польши (1935–1939). Директор Института физической химии Польской академии наук (1955–1961). Основные работы в области термохимии и микрокалориметрических измерений. Создал "эбулиометр Свентославского" для определения молекулярных масс. Основал научную школу термохимиков.

⁹⁵ Владзимеж Тшебятковский (1906–1982) – польский химик, член Польской академии наук, ее президент (1972–1977). Профессор Вроцлавского университета (1946–1968), директор Института низких температур и структурной химии ПАН во Вроцлаве (1968–1974). Основные исследования в области магнитных свойств металлов, магнетохимии.

ренции, в своем выступлении высоко оценил вклад А.А. Баландина в теорию катализа.

В следующем году А.А. Баландин был избран почетным членом Химического общества Польской Народной Республики. Конференция нашла свое отражение и в польских газетах. Зная многие иностранные языки, Алексей Александрович свободно ориентировался и в польском и с интересом просматривал газетные сообщения о конференции.

После окончания конференции во Вроцлаве делегация посетила Краковский университет и ознакомилась с достопримечательностями города: осмотр Вавеля, рыночной площади, ратуши со средневековыми раритетами. Затем поездка в Величку для осмотра соляных копей. Алексей Александрович вместе с немногими желающими спускался по бесконечным стертým ступеням из каменной соли вниз, в гроты, образовавшиеся после выработки запасов соли. Он был оживлен и с большим интересом осматривал все, даже отдаленные пещеры этого уникального подземного дворца.

На следующий день состоялась поездка в Освенцим, превращенный в настоящее время в музей. Эта поездка произвела большое впечатление на Баландина.

Пребывание в Кракове закончилось приемом у ректора Ягеллонского университета, на котором он рассказал об истории университета и вручил членам советской делегации монографии, посвященные истории Кракова и его научных учреждений.

По возвращении в Варшаву Баландин посетил Лазенки, фотографировался у скульптуры Сиренки. На улицах охотно бросал золотые в кружки молодым варшавянкам, которые собирали пожертвования на восстановление Варшавы.

ВО ФРАНЦИИ

В июле 1960 г. в Париже состоялся II Международный конгресс по катализу, на который была направлена большая советская делегация (41 чел., включая и группу научных туристов). Вся работа по подготовке научной программы и оформлению делегатов легла на плечи Алексея Александровича как председателя регионального оргкомитета по проведению конгресса и председателя Научного совета АН СССР по катализу. Перед поездкой А.А. Баландин был на приеме у вице-президента АН СССР академика А.В. Топчиева, которому подробно рассказал о программе конгресса, о заявленных докладах и представил список делегатов и туристов. А.В. Топчиев внимательно просмотрел список и предложил включить в программу посещение французского Института нефти вблизи Парижа и Института катализа в Лионе. Эти визиты были внесены в программу посещений и осуществлены.

Доклад А.А. Баландина был посвящен дальнейшему развитию мультиплетной теории катализа. Были сообщены новые экспериментальные данные по влиянию структуры молекулы на ее реакционную способность при химических превращениях. В перерыве Баландина обступили иностранные коллеги. Среди них был и профессор Р. Бэрвелл из США.

Он только недавно участвовал в работе конференции по органическому катализу в Москве (1959) и был рад снова встретиться с Баландиным. На следующий день беседа с Бэрвеллом была продолжена и при посещении Лувра, организованном для участников конгресса.

Профессор Р. Бэрвелл вспоминал:

«...Я хорошо помню, как я встретил его [А.А. Баландина] в окружении многочисленных коллег в Лувре... Он с удовольствием позировал, когда я его фотографировал... у входа в Лувр. Тут я вспоминаю забавную историю. На конгресс была направлена большая делегация советских ученых, которая имела своего руководителя [Г.К. Боресков]. Поэтому, естественно, что Баландин спросил меня, кто является руководителем делегации ученых Соединенных Штатов. Я объяснил, что нет делегации ученых США, а на конгресс приехали отдельные ученые из США и прибыли они индивидуально, а не группой и никто из них не согласился бы, чтобы у них был какой-либо руководитель. Я думаю, что он внутренне согласился, что это довольно странная ситуация, когда у группы ученых должен быть свой руководитель.

Я встретил профессора Баландина также и на III Международном конгрессе по катализу в 1964 г. в Амстердаме. Он подарил мне свою недавно опубликованную книгу "Мультиплетная теория катализа" (М.: Изд-во МГУ, 1963. Ч. 1) с дарственной надписью.

Я счастлив, что имел эти мимолетные встречи с профессором Баландиным, и очень сожалею, что не имел возможности познакомиться с ним поближе.

Конечно, я достаточно знал о теории профессора Баландина и его вкладе в развитие гетерогенного катализа, прежде чем встретился с ним лично. Наряду с именами Э.К. Ридила, И. Ленгмюра, Г.М. Шваба, П.Х. Эммета, В.Н. Ипатьева и П. Сабатье его имя стоит в первом ряду имен ученых, работавших в гетерогенном катализе, с которыми я был знаком еще со времени моей учебы в аспирантуре в 1933 г.»

И далее: "...При написании истории развития гетерогенного катализа в XX столетии должно быть отмечено, что развитие катализа в мире затормозилось в результате изоляции Баландина (в определенные периоды его жизни) от мирового сообщества катализиков" [5, с. 68–71].

После окончания работы конгресса делегация отправилась ночным поездом в Лион для посещения Института катализа. С большим интересом Алексей Александрович осматривал оборудование института, присутствовал на приеме, который устроили французские коллеги. Были заслушаны доклады директора института профессора М. Преттра, а также профессора В.В. Воеводского. Затем был организован осмотр достопримечательностей города.

В ГОЛЛАНДИИ

В 1963 г. А.А. Баландин стал членом оргкомитета по подготовке III Международного конгресса по катализу, а в 1964 г. выехал в составе научной делегации в Голландию (Амстердам) на этот Международный конгресс, где выступил с докладом "Селективность катализаторов и энер-

гии связей". Общие впечатления об этом конгрессе А.А. Баландин сформулировал следующим образом:

«В развитии важной области современной химии – катализа – международные конгрессы по катализу играют большую роль. На них производятся дискуссии и критика по главным вопросам катализа, в ряде случаев вырабатывается общее мнение, ведется обмен опытом и, что очень важно, завязываются новые и укрепляются прежние научные связи между учеными разных стран, работающими в данной области. I конгресс по катализу состоялся в США (Филадельфия) в 1956 г., II – во Франции (Париж) в 1960 г. и III – в Голландии (Амстердам) в 1964 г.

На амстердамский конгресс съехались более 800 участников приблизительно из 30 стран мира. По сравнению со II конгрессом состав участников изменился. Было больше молодежи, больше голландцев, поскольку конгресс происходил в Голландии; отсутствовали некоторые видные каталики, принимавшие активное участие во II конгрессе, в том числе Тейлор, Хориути, Хедвелл, а также Хейнеман, Гуотми, Макишима, Зейферт и др. Как и на парижском конгрессе, самой многочисленной была делегация США – 225 чел., затем по численности шла голландская делегация и приблизительно такая же английская; было много делегатов из Франции и ФРГ.

Отличительной особенностью III конгресса была деловая обстановка. (...)

Для представления докладов и обсуждения на конгрессе была объявлена одна тема, а именно "Механизм гетерогенного катализа". Она распалась на два раздела:

1. Молекулярное описание каталитической реакции и ее промежуточных состояний.

2. Избирательность в гетерогенном катализе.

Всего по обоим разделам было объявлено 98 докладов (81 по первому разделу и 17 по второму). Подавляющее большинство из них состоялось в согласии с программой. Кроме докладов было прочитано несколько общих лекций: Хор (Голландия) о промышленном катализе, Найхолм (Англия) о комплексах переходных металлов, Воеводский (СССР) о применении электронного парамагнитного резонанса в катализе. (...)

Отдельные теории на конгрессе не обсуждались. Их представления входили как естественная составная часть в обсуждение полученных результатов. Так, в ряде докладов авторы пользовались представлениями мультитипетной теории (особенно концепцией о двухточечной адсорбции); в нескольких докладах использовалась теория кристаллического поля, которая для катализа была высказана Дауденом на парижском конгрессе.

Из применения новых экспериментальных методов в катализе, фигурировавших на конгрессе, следует отметить хроматографические, спектроскопические, стереохимические, магнитные (особенно ЭПР)» [5, с. 192–193].

ВКЛАД А.А. БАЛАНДИНА В КАТАЛИЗ

В последние годы жизни А.А. Баландин работал над обобщающей монографией "Мультиплетная теория катализа", которая вышла в свет в 1963–1964 гг. в двух частях в издательстве Московского университета. Эту книгу автор послал ученым различных стран и получил многочисленные положительные отклики.

От румынского химика-органика, члена Румынской академии наук К. Неницеску А.А. Баландин получил такое письмо:

«Бухарест

18 марта 1966 г.

Многоуважаемый академик Баландин!

Получил Вашу книгу "Мультиплетная теория катализа", за которую я Вас сердечно благодарю.

Ваш вклад в дело теоретического обоснования гетерогенного катализа в органической химии давно известен во всем мире, мультиплетная теория занимает ведущую роль в этом направлении» [там же, с. 207].

Всю жизнь Алексеем Александровичем владела, говоря словами поэта, "одна, но пламенная страсть", и этой страстью была наука. Как правильно сказал кто-то из коллег, "он работал даже тогда, когда сама мысль о работе казалась невозможной". Примером тому была его работа незадолго до кончины, буквально на смертном одре, над рукописью монографии "Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа", которая вышла в свет в 1968 г., уже после смерти ее автора.

"Дважды в своей жизни он как ученый совершил подвиг, за что и заслуживает всеобщего преклонения. На его долю выпала уйма тяжелейших испытаний, которые он, морально сильный человек, выдержал, устоял и остался при этом жизнерадостным и энергичным, сохранив феноменальную работоспособность" [33, с. 61]. Эти слова принадлежат профессору А.М. Рубинштейну, знавшему А.А. Баландина многие годы.

Плодотворная научная деятельность ученого оборвалась на 69-м году его жизни. Алексей Александрович Баландин скончался 22 мая 1967 г. Ушел из жизни благородный человек и талантливый ученый, исключительно преданный своему научному долгу. Мультиплетная теория гетерогенного катализа войдет в историю науки как вечный памятник Алексею Александровичу Баландину.

Трудно переоценить практическое значение работ А.А. Баландина и его сотрудников по синтетическому каучуку, сырьем для которого служили газы переработки нефти. После создания мультиплетной теории гетерогенного катализа это было второе крупное научно-техническое достижение ученого, значение которого с годами все больше возрастает.

Многочисленные ученики, прощаясь со своим учителем, вспоминали его жизненный путь, отмеченный большими научными достижениями, счастьем в семье и трагичными годами заключений.

По словам его учеников, он был совершенно лишен авторитарных устремлений, всецело полагаясь на власть фактов и логики в утверждении научных идей. Даже в критических ситуациях Алексей Александрович



На Годичном собрании Химического общества ГДР
с директором Института физической химии Гюнтером Ринкером

никогда не позволял себе неуважительных высказываний в адрес своих противников, не повышал тона в споре. Со всеми сотрудниками он был удивительно мягок, считался с их мнением, не подавлял их инициативы и уважал достоинство каждого. Если же дело касалось принципиальных вопросов катализа, то Алексей Александрович был необычайно настойчив и непреклонен, отстаивая свое мнение только с помощью аргументов и неизменно сохраняя чувство уважения и такта к противнику и его личным качествам.

"Алексей Александрович был истинным ученым, который целиком отдал себя избранной области науки, не разделяя свое время на часы работы и досуга. Все его мысли были отданы только науке. Он думал, писал, читал везде и всюду при любой возможности (в кабинете, дома, на даче, в отпуске, в больнице) и даже в совершенно немислимых для работы условиях. Процесс научного творчества наполнял всю его жизнь. Поэтому ни частые тяжелые болезни, ни несправедливости и несчастья не сломили творческого духа, веры в правильность избранного им пути. Алексей Александрович умер в расцвете творческих сил. Последнюю работу (обзор трудов своей школы для международного издания "Успехи катализа") он готовил в последние дни своей жизни уже в больнице» [46].

Многочисленные отклики на смерть А.А. Баландина пришли от ведущих специалистов в области катализа из многих стран мира; в этих откликах отмечался тот переворот, который произошел в катализе благодаря идеям А.А. Баландина.

22 февраля 1968 г. известные советские химики (Г.К. Боресков, Д.В. Сокольский, Х.М. Миначев, П.А. Ребиндер, С.И. Вольфович) обратились к президенту Академии наук СССР академику М.В. Келдышу с ходатайством о создании на базе ЛККОР в ИОХе Мемориальной лаборатории им. академика А.А. Баландина, где его ученики и последователи смогли бы продолжать и развивать его исследования в наиболее перспективных областях катализа. Однако ходатайство осталось без ответа [47]. Только 22 марта 1990 г. Общее собрание Академии наук СССР подтвердило решение Президиума АН СССР о восстановлении Алексея Александровича Баландина и других выдающихся ученых, пострадавших в годы сталинских репрессий, в звании действительного члена Академии.

В 1991 г. была утверждена премия Академии наук им. А.А. Баландина. В 1993 г. комиссия в составе: К.И. Замараев (академик РАН, председатель), В.В. Лунин (член-корреспондент РАН, ученый секретарь), Т.С. Алхазов (член-корреспондент АН АзССР), Р.А. Буянов (член-корреспондент РАН), В.М. Грязнов (академик РАН), Г.Д. Закумбаева (член-корреспондент АН КазССР), В.Б. Казанский (академик РАН), Е.И. Клубуновский (профессор), О.В. Крылов (профессор), И.И. Моисеев (член-корреспондент РАН), С.Н. Хаджиев (член-корреспондент РАН) присудила эту премию Х.М. Миначеву, А.А. Слинкину и Е.С. Шпиро за цикл работ "Исследования в области гетерогенного катализа". Следующая премия им. А.А. Баландина была присуждена В.В. Лунину за цикл работ "Новые гетерогенные катализаторы на основе интерметаллических соединений и их гидридов".

Литература

1. Личный архив А.А. Баландина.
2. Семидесятилетие профессора Арсения Арсеньевича Ярилова // Почвоведение. 1938. № 9. С. 1119–1125.
3. Цит. по статье: Лалетин И.Т. Рассказали письма // Правда. 1977. № 61 (21396). 2 марта.
4. Цит. по кн.: Товарищи в борьбе (Письма соратников В.И. Ленина, 1896–1900). Красноярск: Краснояр. кн. изд-во, 1973. С. 250.
5. Алексей Александрович Баландин: Очерки. Воспоминания. Материалы. М.: Наука, 1995. 300 с. (Ученые России: Очерки, воспоминания, материалы).
6. Физики о себе. Л.: Наука, 1990. С. 82.
7. Хлопин В.Г., Баландин А.А. О механизме поглощения хлористого бария из водных растворов коллоидальной перекиси марганца // Хлопин В.Г. Радий и его получение из русского сырья. Л.: Изд-во Рос. АН, 1924. С. 122–130.
8. *Вдовенко В.М.* Академик В.Г. Хлопин. М.: Атомиздат, 1962.
9. *Юрцев Ю.К., Левина Р.Я.* Жизнь и деятельность академика Николая Дмитриевича Зелинского. М.: Моск. о-во испытателей природы, 1953. 118 с.
10. *Спицын Викт.И., Ламан Н.К.* Владимир Иванович Спицын. М.: Наука, 1984. 167 с.
11. *Соловьев Ю.И., Каблукова М.И., Колесников Е.В.* Иван Алексеевич Каблуков. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 211 с.
12. Цит. по кн.: *Погодин С.А., Либман Э.П.* Как добыли советский радий. М.: Атомиздат, 1977. С. 199.
13. *Баландин А.А.* Бериллий // Нерудные ископаемые. Л., 1926. Т. 1. С. 143–144; см. также: *Спицын Викт.И.* Созданные советского бериллиевого производства // Редкие металлы. 1936. № 5. С. 8–13.
14. *Ламан Н.К.* Вера Ильинична Глебова: Выдающийся организатор советской науки в промышленности. М.: Наука, 1987. 190 с. (Научно-биографическая литература).
15. *Ферман А.Е.* Науку – на службу химизации страны // Известия, 1929. 12 декабря.
16. Архив РАН, ф. 629, оп. IV, д. 11, л. 2.

17. *Ипатьев В.Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936. С. 587.
18. *Ипатьев В.Н., Блох М.А.* Каталитические явления в природе. Петр., 1922. С. 13.
19. Изв. АН СССР. ОФМН. 1929. № 1. С. 29.
20. *Баландин А.А.* Академик Николай Дмитриевич Зелинский (К 85-летию со дня рождения) // Вестн. АН СССР. 1946. № 5/6. С. 79–90.
21. *Баландин А.А.* К теории гетерогенных каталитических реакций. Модель дегидрогенизационного катализа // ЖРФХО. Ч. хим. 1929. Т. 61. С. 909–937; *Баландин А.А.* Избранные труды. М.: Наука, 1972. С. 15–36.
22. *Баландин А.А.* Реакции расщепления при каталитическом гидрировании в присутствии никеля. О роли катализатора при гетерогенном катализе // ЖРФХО. Ч. хим. 1930. Т. 62. С. 703.
23. *Balandin A.* Über eine eigentümliche Leuchtreaktion der Schwefelsäure // Z. anorg. Chem. 1930. Bd. 187. S. 398–400.
24. *Schröer E., Balandin A.* Leuchtreaktionen der Zinnhalogenide und ihre analytische Verwendung // Ibid. Bd. 189. S. 258–262.
25. *Balandin A.* Osmium als Dehydrierungskatalysator für die Dekahydronaphtalin // Z. phys. Chem. Abt. B. 1930. Bd. 9. S. 49–72.
26. *Balandin A.* Heterogene Katalyse und ultraviolette Strahlung // Ibid. S. 319–328.
27. Архив РАН, ф. 629, оп. 4, д. 11, л. 1.
28. *Баландин А.А., Брусов И.И.* Молекулярная ориентация и катализ. Дегидрогенизационный катализ циклогексана в присутствии окиси хрома // Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. С. 18–36.
29. Александр Николаевич Несмеянов – организатор науки. М.: Наука, 1996. С. 42.
30. Архив РАН, ф. 407, оп. 6, д. 20.
31. Там же, ф. 2, оп. 1, д. 305, л. 91.
32. Там же, ф. 318, оп. 2, д. 26, л. 29.
33. *Рубинштейн А.М.* Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского: Исторический очерк. М.: Наука, 1995. 349 с.
34. *Солженицын А.* Архипелаг ГУЛАГ // Новый мир. 1989. № 8. С. 48.
35. *Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Марукян Г.М., Богданова О.К.* Получение стирола каталитической дегидрогенизацией этилбензола // Журн. прикл. химии. 1941. Т. 14, вып. 2. С. 161–172.
36. *Баландин А.А., Марукян Г.М.* Получение стирола каталитической дегидрогенизацией этилбензола. Сообщ. 2 // Там же. 1946. Т. 19, вып. 7, С. 623–631.
37. *Баландин А.А.* О каталитической дегидрогенизации углеводородов и ее применении к синтезу каучука из газов // Изв. АН СССР. ОХН. 1942. № 1. С. 21–44.
38. *Лебедев С.В.* О синтетическом каучуке и о создании промышленности синтетического каучука в СССР // Социалистическая реконструкция и наука. М., 1933. Вып. 1. С. 135.
39. *Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К., Щеглова А.П.* Получение дивинила каталитической дегидрогенизацией бутилена // Журн. прикл. химии. 1941. Т. 14, вып. 4/5. С. 435–445.
40. Архив РАН, ф. 407, оп. 6, д. 20, л. 30.
41. Там же, ф. 463, оп. 2, д. 1.
42. Вспомяная об академике Николае Николаевиче Семенове. М.: Наука, 1993. С. 41.
- 42а. *Соловьев Ю.И.* Радости и горести счастливой жизни // Природа. 1996. № 3/4. С. 133–142.
43. *Годлевский Н.Ю., Крейтер И.В.* "Красноярское дело" геологов // Репрессированная наука. СПб.: Наука, 1994. С. 158–166.
44. *Соловьев Ю.И.* По страницам памяти // Вопр. истории естествознания и техники. 1995. № 2. С. 134–153.
45. *Витман Б.* Шпион, которому изменила Родина. Казань: Элко-С. С. 262.
46. *Руденко А.П.* Алексей Александрович Баландин // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1994. Т. 35, № 3. С. 203–213.
47. *Соловьев Ю.И.* Алексей Александрович Баландин // Трагические судьбы: репрессированные ученые Академии наук СССР. М.: Наука, 1995. С. 189–190.

МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Как и другие важные теории в химии, мультиплетная теория способствовала обобщению фактов, накопленных до ее появления, и создала основу для дальнейшего развития науки о гетерогенном катализе. Для развития катализа создание мультиплетной теории имело такое же значение, как создание теории строения и периодического закона для развития органической и неорганической химии.

А.А. Баландин дал (1947) следующее определение катализа: "Катализ – воздействие вещества на химическую реакцию, изменяющее ее кинетику, но сохраняющее стехиометрические и термодинамические условия. Это воздействие состоит в замене одних процессов – элементарных – другими – циклическими, в которых участвует воздействующее вещество, называемое катализатором. Из определения следует, что оно действует в количествах меньших, чем стехиометрические, обладая в пределе бесконечной продолжительностью действия" [1]. Отсюда легко видеть, какое большое практическое значение имеет возможность ускорять реакцию, не прибегая к заметной трате ускоряющего вещества – катализатора.

В ряде случаев применение катализаторов позволяет снижать температуру, необходимую для проведения реакций. Тем самым можно уменьшать тепловые затраты, использовать менее жаростойкую аппаратуру, предупреждать нежелательные побочные реакции, вызываемые высокой температурой. Применение твердых катализаторов дает возможность проводить реакции непрерывно, обеспечивая весьма эффективное поточное производство химических продуктов.

Замечательным свойством катализатора является способность возбуждать реакции, которые в их отсутствие не происходят. Так, смесь водорода и кислорода даже при 300°C без внешних воздействий остается неизменной неопределенно долгое время. Но достаточно провести эту смесь через трубку с катализатором – палладиевым асбестом, как вся она превратится в воду. Сознательный подбор катализаторов для заданной реакции – особенно важная задача теории катализа, имеющая к тому же огромное практическое значение. Возможность предсказывать катализаторы сделает доступным многие еще не осуществленные реакции, а также позволит усовершенствовать известные процессы.

Для каждой реакции существует свой, наиболее подходящий, катализатор. Это свойство называется избирательностью катализа. Поэтому

катализ позволяет управлять химическими реакциями, что особенно важно для каталитического синтеза, например в химии углеводородов.

Крайне трудным является подбор катализаторов для определенной реакции с требуемой избирательностью их действия. Необходимо не только подобрать химический состав, но и найти наилучшие условия его приготовления.

Для сих пор обычно такая задача решается лишь путем многочисленных проб и ошибок. Достаточно сказать, например, что при подборе катализатора для синтеза аммиака в Германии до первой мировой войны было перепробовано до 20 000 различных веществ!

Открытие нового катализатора всегда знаменует собой большое событие в химической науке и технологии.

Перспективным процессом является, например, каталитическое превращение метанола в синтез-газ (смесь водорода и оксида углерода), который является исходным для синтеза углеводородов и может заменить собой углеводородное моторное топливо. Синтез-газ обеспечивает выигрыш в энергии до 15% и улучшает экологическую обстановку: отсутствие в выхлопных газах автомашин канцерогенных углеводородов.

Для поисков новых катализаторов нужно всемерно развивать теоретические исследования, углублять идеи, основанные на современном учении о строении вещества. Многие в природе катализа остаются еще неясным, но контуры теоретических представлений вырисовываются уже с достаточной четкостью.

Так, можно считать доказанным, что участвующие в реакциях молекулы образуют с поверхностью твердых катализаторов нестойкие промежуточные соединения, которые, распадаясь, дают продукты реакции и снова превращаются в исходный катализатор. Такие соединения создают слой реагирующего вещества толщиной в одну молекулу. На поверхности катализатора постепенно накапливаются каталитические яды – вещества, снижающие или полностью ликвидирующие активность катализаторов. Они притягиваются вплотную к поверхности, закрывают ее и не допускают к ней исходные вещества. Молекулы обычно повернуты своими реагирующими атомами к поверхности катализатора, которая имеет сложный рельеф и часто сложный химический характер.

Таковы вкратце основные представления теории катализа согласно А.А. Баландину. Современные количественные данные о строении вещества, достижения физики и химии позволяют уточнить эти положения. Атомы в молекулах, вступающих в реакцию, и в кристаллических решетках катализаторов расположены на определенных расстояниях друг от друга. Эти расстояния известны. Воздействующие друг на друга атомы должны соприкасаться. На такой основе оказывается возможным строить модели, предсказывая с их помощью некоторые свойства катализаторов.

НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД СОЗДАНИЯ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ

Вот как описывает начало творческого пути Алексея Александровича Баландина один из его первых сотрудников и учеников профессор А.М. Рубинштейн:

«"Штурм" катализа А.А. Баландин начал еще в 1926 г., по замыслу Н.Д. Зелинского, предложившего ему исследование кинетики дегидрирования декалина в качестве темы, переросшей затем в диссертационную. Уже здесь у Баландина проявился фундаментальный подход к каталитическим исследованиям. В его первых же работах по кинетике каталитического дегидрирования не только были количественно охарактеризованы эти процессы, но впервые были открыты и пути измерения кинетики каталитических реакций в проточных системах. <...>

Если в нескольких словах охарактеризовать начало творческого пути А.А. Баландина, то следует сказать, что его "индукционный период" был очень кратким, и он сразу пришел к крупномасштабным результатам в избранной им области катализа и кинетики. Но, пожалуй, стоит при этом вспомнить и как это происходило. На путь изучения катализа Баландина наставил Н.Д. Зелинский, вырастивший в своей научной школе множество выдающихся ученых. <...> Живя в соседнем с лабораторным зданием, Николай Дмитриевич нередко по несколько раз в день приходил в лабораторию, в одной половине которой работали студенты, а в другой – сотрудники, и обходил всех, беседуя с ними и наблюдая за их работой. <...>

Оставляя А.А. Баландина при своей кафедре, Николай Дмитриевич, помимо личных качеств, ценил еще и его физико-химическую подготовку и интересы, очень важные для развития работ по катализу. Зелинский создал ему условия для быстрого роста. И хотя А.А. Баландин в дальнейшей своей жизни доказал, что он остается деятельным ученым даже в условиях, казалось бы полностью исключающих какие-либо возможности, в начале его научного пути и формирования как ученого среда, в которой он находился, безусловно, сыграла существенную роль. <...>

...Катализ был любимым детищем Н.Д. Зелинского, который открыл в нем такие важные классы реакций, как дегидрирование и необратимый катализ Зелинского (диспропорционирование), и ввел в практику такие катализаторы, как никель-глиноземные и нанесенные на активированный уголь благородные металлы. Николай Дмитриевич был очень доволен тем, что сотрудничество с А.А. Баландиным способствовало развитию этих работ. <...> Нас, сотрудников Н.Д. Зелинского, работавших в этой области, было по тем временам много – катализом занимались: Б.А. Казанский, П.П. Борисов, Ю.К. Юрьев, Н.И. Шуйкин, К.П. Лавровский, А.М. Рубинштейн, М.Б. Турова, М.В. Гавердовская, И.Н. Тиц, А.Х. Борк. <...>

Все мы чувствовали слабость теоретической базы, эмпирический характер исследований по катализу... Поэтому встретили появление мультиплетной теории с надеждой и сразу взяли ее на вооружение.

Первые публикации по мультиплетной теории А.А. Баландина

появились в 1929 г. в "Журнале Русского физико-химического общества" и в Германии в "Zeitschrift für Physikalische Chemie". При этом характерна осторожность, с которой Алексей Александрович выступил с ней, назвав статью "К теории гетерогенных каталитических реакций. Модель дегидрогенизационного катализа", хотя даже на той стадии эта разработка заслуживала названия новой гипотезы.

В те годы были распространены две точки зрения на существование каталитических явлений. В.Н. Ипатьев и П. Сабатье были родоначальниками представлений о химическом взаимодействии катализируемого субстрата с гетерогенным катализатором с образованием промежуточных соединений. Другой подход являла физико-химическая концепция о гетерогенном катализе, развивавшаяся Х. Тейлором, как явление, протекающее под воздействием поверхностных сил. Он сформулировал представление о неоднородности поверхности и существовании на ней активных центров. В дальнейшем эта идея была развита в представление об активированной адсорбции (хемосорбции), ее формах и отношении к гетерогенному катализу.

И вот на этом фоне появилась мультиплетная теория катализа, сразу подкупившая нас тем, что в очень конкретной и обоснованной форме количественно описала строение активных центров и характер их воздействия на молекулы реагирующих на них веществ. В ней были сформулированы основные закономерности гетерогенного катализа: принцип структурного соответствия субстрата и катализатора и энергетический принцип, описывающий их кинетические и термодинамические закономерности. Всю эту стройную систему венчали вскоре опубликованные А.А. Баландиным достаточно полные схемы дублетных и триплетных реакций, в высшей степени конкретные и позволявшие применить эту теорию практически для детального рассмотрения любого гетерогенно-каталитического процесса. В течение нескольких лет мультиплетная теория катализа превратилась из теории некоторых органических реакций в общую стройную теорию гетерогенного катализа» [2, с. 18–21].

В результате А.А. Баландиным была создана мультиплетная теория катализа, охватывающая обширный опытный материал. Теория А.А. Баландина связывает каталитические явления с соответствием в строении молекул и кристаллических решеток и с энергиями химических связей, что во многих случаях позволяет иметь суждение о каталитических свойствах веществ для различных реакций. Классификация, построенная на этой теории, дает возможность находить новые каталитические реакции. Мультиплетная теория имела широкий отклик в работах советских и иностранных ученых и вошла во все монографии по катализу. А.А. Баландиным и его сотрудниками проведены многочисленные исследования кинетики органических каталитических реакций, главным образом дегидрогенизации, по разработанной им методике. Эти работы – одни из первых кинетических работ, посвященных проточному методу в органическом катализе. Полученные при этом закономерности (логарифмическая зависимость между коэффициентами уравнения Аррениуса и другие) неизменно цитируются в соответствующей литературе.

Сюда прежде всего относится новая теория гидрогенизации; в ней Баландин выдвигает новые представления о механизме этой каталитической реакции, связанные с мультиплетной теорией. Важным звеном в построении теории является использование относительных адсорбционных коэффициентов, найденных в работах А.А. Баландина по кинетике дегазации. Теория позволяет количественно передать явления, не укладывавшиеся в рамки прежних взглядов. Сюда относятся: правильный вид кинетических уравнений, оправдывающихся в очень широком диапазоне концентраций; нулевой порядок и по водороду, и по гидрируемому веществу при их высоких концентрациях; обращение температурного коэффициента скорости реакции при повышении температуры и возрастание его с давлением; соответствующее опыту изменение скорости и порядка реакции при отравлении катализатора, проверенное на примере отравления никеля оксидом углерода; изменение скорости и порядка реакции при проведении гидрогенизации в жидкой и газообразной средах; различная степень задержки орто-пара-превращения водорода при гидрировании олефинов разной степени замещения; данный впервые вывод формул для кривых разного вида при гидрировании смесей; предвычисление показателей избирательности и многое другое. Это первая теория столь широкого охвата в данной области, имеющая большое практическое значение при промышленном получении высокооктановых бензинов, при гидрогенизации жиров и т.д.

А.А. Баландин своими работами, составившими предмет его лекций на Ломоносовских чтениях в апреле 1946 г., значительно продвинул мультиплетную теорию в сторону нахождения закономерностей при подборе катализаторов. Был установлен характер соответствия между энергиями связей в реагирующих молекулах и адсорбционным потенциалом активных центров катализатора. Из характера элементарных стадий по теории Баландина следует, что максимум каталитической активности должен находиться при не слишком сильной адсорбции, причем в максимуме адсорбционный потенциал составляет около половины суммы энергий реагирующих связей. Выводятся также и условия повышения активности в смешанных катализаторах дублетного типа. Степень ненасыщенности поверхностных атомов определяется влиянием числа соседей у атомов активных центров и выражается через долю энергии сублимации. В теории Баландина рассматривается влияние природы заместителей и катализаторов на скорость реакции; из теории непосредственно вытекает, что ряд металлов по скорости электровосстановления органических соединений должен быть обратным ряду по скорости каталитического гидрирования. Данное исследование А.А. Баландина представляет собой существенный вклад в теорию подбора катализаторов.

А.А. Безденежных в своей книге "Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант" (Л.: Химия, 1973. 277 с.), глава "Методы составления математических моделей кинетики реакции. Метод Баландина", писал: "В целом для метода Баландина характерна универсальность. Можно утверждать, что многие из методов построения математических моделей кинетики реакций, нашедшие применение в теории и практике кинетических исследований,

являются в той или иной мере частным случаем метода Баландина. В сочетании с вычислительной техникой метод Баландина должен явиться той основой, которая позволит создавать математические модели, отражающие действительные отношения между реальными химическими объектами...".

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ

Уже первые публикации А.А. Баландина, в которых рассматривались работы по окислению и катализу французского ученого Ж. Мурэ, свидетельствуют о большой теоретической работе молодого ученого, которую он провел в начале 20-х годов. По поводу работ Мурэ он писал: "Интересной стороной этих работ является та теория, которая позволила не только разобраться в запутанных и зачастую противоречивых фактах, но и предвидеть новые. В своих теоретических выводах Мурэ дает чрезвычайно оригинальный синтез двух борющихся между собой в настоящее время теорий катализа – теории промежуточных соединений и теории активных центров..." [2а].

Возможно, уже эти работы вызвали у молодого ученого интерес к теории катализа, и с этого времени он начал работать над созданием теории гетерогенного катализа на металлических катализаторах, активных в реакциях гидро- и дегидрогенизации углеводородов. А.А. Баландин сосредоточил свое внимание на металлах VIII группы, которые изучали в то время сотрудники лаборатории его учителя – Н.Д. Зелинского – в Московском университете. Он выполнил экспериментальную работу по кинетике каталитической дегидрогенизации декалина. Эта первая работа по мультиплетной теории появилась в печати в 1929 г.

Мультиплетная теория исходит из того, что катализ – явление химическое. Ввиду малого радиуса действия валентно-химических сил в каталитических реакциях участвуют не молекулы целиком, а отдельные их атомы, которые должны "соприкасаться" между собой, причем обязательно одновременно.

Этот принцип контакта позволяет в каждой отдельной реакции, зная состав продуктов, легко установить, какие именно атомы в реагирующей молекуле (или в молекулах) входят во взаимодействие между собой. Группу таких атомов в мультиплетной теории выделяют в виде "индексной группы" аналогично функциональным группам в органической химии. В соответствии с принципом контакта основным требованием мультиплетной теории должно быть условие, чтобы эта группа атомов в реагирующей молекуле в определенный момент реакции соприкасалась с катализатором. Каталитическое действие возможно в том случае, если активный центр катализатора может образовать временные связи со всеми атомами такого индекса.

"Из схем дублетных реакций, т.е. реакций, в индексе которых участвуют только два атома катализирующего реакцию металла, следует, что должно существовать оптимальное расстояние между атомами дублета, при котором активность каталитического центра будет наибольшей. Это

требование было экспериментально подтверждено О. Биком при изучении гидрирования этилена на металлическом родии, межатомное расстояние для которого равно 2,69 Å. На других же металлах, имеющих меньшие или большие межатомные расстояния, скорость гидрирования этилена оказывается ниже.

Каталитически активный дублет – не обязательно пара атомов на плоской кристаллической грани. При гидрировании сложных органических соединений, например производных триптицена, молекулы которых не могут быть расположены на плоской поверхности, взаимодействие с атомами активного центра на плоской поверхности исключается. В этом случае дублеты представляют собой пары атомов на вершинах или гранях, выступающих над поверхностью катализатора.

Кроме дублетов, согласно теории Баландина, каталитические реакции могут протекать на центрах, состоящих из нескольких атомов, например на секстетах, названных им в общем случае мультиплетами.

В соответствии с этим формулируется *принцип структурного соответствия* мультиплетной теории, согласно которому пространственное расположение атомов в реагирующих молекулах и в катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами налагались на катализатор, соприкасаясь с его атомами определенным образом. (...)

Другой основной принцип мультиплетной теории касается соотношений между энергиями связей в молекуле субстрата, с одной стороны, и в промежуточном комплексе на поверхности катализатора – с другой. Это *принцип энергетического соответствия*, согласно которому для эндотермической реакции наиболее активным катализатором будет тот, для которого сумма энергий связей реагирующих атомов в молекуле с катализатором должна по возможности приближаться к полусумме энергий реагирующих связей..." [2, с. 11–12].

Сформулировав этот принцип энергетического соответствия в мультиплетной теории, А.А. Баландин отметил его важность для создания основ теории предвидения каталитического действия. На базе этого принципа он разработал метод определения энергий связей, необходимых для энергетических расчетов. Эти расчеты стимулировали интерес к изучению энергий связей в катализе и к измерениям их различными методами.

Мультиплетная теория устанавливает главным образом структурные и энергетические соотношения между реагирующей молекулой субстрата и катализатором, рассматривает длины и энергии химических связей, строение реагирующих соединений и структуру кристаллических решеток гетерогенных катализаторов.

Объясняя ряд общих закономерностей каталитических процессов, мультиплетная теория научно обосновывает развитие других теорий катализа, отражающих различные его стороны, а также дает важные определенные рекомендации по подбору оптимального гетерогенного катализатора.

Мультиплетная теория может быть использована и в будущем при создании общей теории катализа, которая сможет обобщить как закономерности катализа, найденные в настоящее время, так и лежащие в

основе мультиплетной теории принципы структурного и энергетического соответствия, которые имеют самое общее значение и фактически используются во многих современных исследованиях каталитических процессов. Поэтому мультиплетную теорию в настоящее время следует рассматривать как общий метод изучения катализа, позволяющий выделять две стороны этого процесса – структурные и энергетические факторы.

Такой подход можно проследить в ряде современных работ по катализу, иногда и без ссылок на мультиплетную теорию.

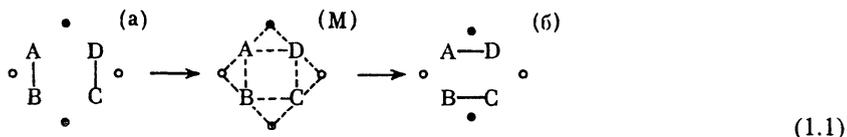
Ниже приведем краткое изложение принципов структурного и энергетического соответствия мультиплетной теории, следуя монографиям А.А. Баландина [3, 4] и его обзорам [5, 6].

МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОГЛАСНО ПРИНЦИПАМ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ

1. Структурные факторы в катализе.

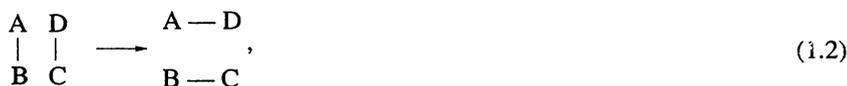
Принцип структурного соответствия в катализе

Согласно мультиплетной теории, наиболее просты и наиболее часто встречаются "дублетные реакции", описываемые индексом (1.1).



Здесь А, В, С, D – реагирующие атомы (при них могут быть и заместители). Атомы А, В, С, D налагаются на поверхность катализатора. Атомы катализатора, центры которых обозначены через точки и кружки, могут быть разной природы. Притяжение к катализатору обусловлено химическими силами, под действием которых связи А–В и С–D ослабляются. В результате образуется форма М, мультиплетный активный комплекс, который является неустойчивым и стремится перейти в более прочное состояние: либо исходное (а), либо конечное (б). Прямая и обратная реакции проходят через один и тот же комплекс М в противоположных направлениях. Точки означают, что в данных условиях термодинамика требует прохождения реакции в сторону разрыва вертикальных связей в состоянии (а) и образования горизонтальных в (б). Таким образом соблюдается принцип микрообратимости.

Схему (1.1) можно упрощенно изобразить в виде схемы (1.2)



где указаны только атомы и связи индексной группы, расположенные так, что при реакции разрываются две вертикальные связи и возникают две горизонтальные. Связи А–В и С–D могут принадлежать как двум, так и одной молекуле (например, при циклизации); поэтому индекс (1.2) обо-

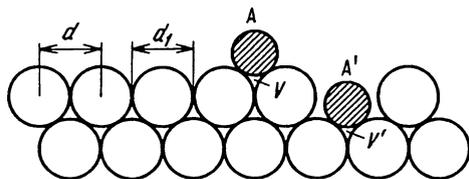
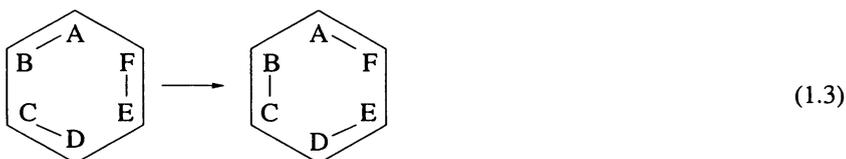


Рис. 1.1. Разрез через поверхность катализатора

значает не только реакции двойного обмена, но и разложения, и циклизации, а также присоединения, когда в индексе имеется кратная связь, например $A=B$.

Более сложной является триплетная реакция с индексом (1.3).



В результате этой реакции разрываются три связи: $A-B$, $C-D$ и $E-F$ и возникают три новые: $B-C$, $D-E$ и $F-A$.

Отметим, что существует еще и секстетный тип мультиплета (см. дальше).

Замечательно, что дублетными, триплетными и секстетными реакциями практически описывается все богатство известных гетерогенно-каталитических органических реакций.

Схема (1.2) и другие схемы мультиплетной теории имеют определенный физический смысл. Они основаны на теории строения вещества. На гранях кристаллической решетки металла-катализатора имеются выступы, соответствующие атомам решетки (рис. 1.1).

Кроме выступов атомных размеров на гранях кристалла, очевидно, существуют выемки V в промежутках между выступами. Расстояния между выемками d_1 равны расстояниям между выступами d . Атомы, попадающие в выемки, притягиваются особенно сильно: здесь находится минимум потенциальной энергии вследствие возможности взаимодействия с несколькими окружающими атомами. Рост кристаллов происходит на местах с особенно благоприятным для этого расположением атомов – в точках роста в центрах кристаллизации.

При ориентированной адсорбции, части молекулы, соприкасающиеся с решеткой адсорбента, тоже могут находиться в кристаллографическом соответствии с последним. Это не что иное, как стереоспецифическая адсорбция.

В случае гетерогенного катализа реагирующие атомы A , B , C , D и т.д. попадают в углубления V между поверхностными атомами катализатора. Здесь мы имеем своего рода монослойный поверхностный сплав. Таким образом, с реагирующими атомами (индексной группой) сопри-

касается несколько атомов катализатора – мультиплет. Согласно мультиплетной теории, катализаторы могут быть как кристаллическими, так и аморфными; чаще всего они бывают микрокристаллическими.

Для выполнения структурного соответствия в мультиплетной теории важно определенное взаимное расположение атомов в каталитическом активном центре, в который входит сравнительно небольшое число атомов. Поэтому активными центрами могут быть не только кристаллы, но и определенные части больших молекул (комплексы металлов, ферменты).

В самом начале реакции имеет место молекулярная адсорбция исходных веществ. На следующей стадии – каталитической адсорбции – связи А–В и С–D (1.2) ослабляются и деформируются, в предельном случае наступает их полный разрыв. Завязывание новых связей, А–D и В–С, начинается в мультиплетном комплексе (М) (1.1) еще до полного разрыва исходных связей.

При этом атом А (см. рис. 1.1) может находиться в ложбине между двумя атомами катализатора.

Таким образом, положение атома А благоприятно для катализа. Однако атом А может из V скатиться в более глубокую выемку V' и занять положение A' , где его соседями будет большее число атомов катализатора. Потенциальная энергия A' будет меньше, чем энергия А. Положение A' будет более устойчиво; выделившейся при такой адсорбции энергии может хватить на то, чтобы полностью разорвать связь А–В, что соответствует активированной адсорбции. Ложбины V между атомами катализатора, рассматриваемые в мультиплетной теории, соответствуют тому, что в ряде теоретических работ обозначается свободными валентностями или звездочками.

Адсорбция, ответственная за катализ, должна быть более сильной, чем ван-дер-ваальсова адсорбция, так как она обусловлена химическими силами. Поэтому для того чтобы вырвать адсорбированный атом А молекулы (образовавшийся при полном разрыве связи А–В) из ложбины V' между атомами катализатора, требуется затратить большую энергию.

Следствия из мультиплетной теории. Из положений мультиплетной теории вытекает ряд следствий, подтверждающихся на опыте:

1. Катализ происходит в монослое на поверхности катализатора.
2. Молекулы субстрата ориентированы реагирующими группами к поверхности катализатора.
3. Индифферентные заместители – внеиндексные части реагирующей молекулы, заместители при А, В, С, D (1.2), при катализе остаются неизменными и мало влияют на протекание реакции. Поэтому одинаковым индексам реакции должны соответствовать сходные катализаторы.
4. Разным индексам должны соответствовать разные катализаторы. Систематическое изменение атомов и связей в индексе, например дублетной реакции, позволило установить классификацию реакций в органической химии.
5. Повышенная каталитическая активность может появиться в том случае, если одни из атомов индексной группы притянуты к атомам той же природы, а другие – к атомам другой природы на поверхности. Этим мультиплетная теория может объяснять действие смешанных катализаторов.

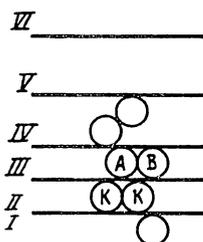


Рис. 1.2

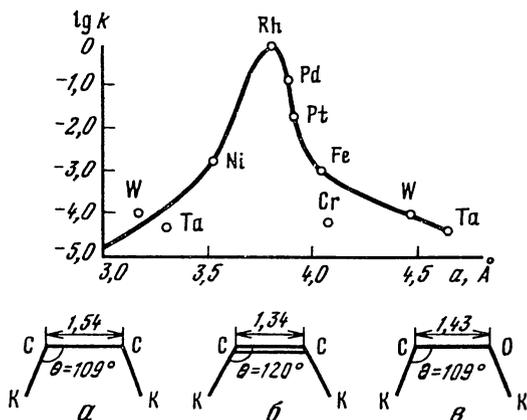


Рис. 1.3

Рис. 1.2. Послойная структура комплекса

Рис. 1.3. Константа скорости реакции (k) и параметр решетки (a) металлов-катализаторов при гидрогенизации этилена
Межатомные расстояния в молекулах продуктов при гидрогенизации связей: a – олефиновой, $б$ – ацетиленовой, $в$ – карбонильной

6. Мультиплетная теория способна объяснить постепенное увеличение активности катализатора при внесении промотора и затем, после достижения максимума, – падение активности (отравление катализатора). Если, например, в решетку никеля внести атом серы, то последний в своей ближайшей окрестности деформирует решетку, уменьшая межатомные расстояния Ni–Ni, которые могут оказаться более благоприятными для катализа.

7. Мультиплетная теория предвидит существование двухточечной адсорбции молекул, в предельном случае – деформации при адсорбции, доходящей до их диссоциации, однако столь далеко зашедшая адсорбция не всегда полезна для катализа.

8. В активном мультиплетном комплексе следует различать несколько слоев (рис. 1.2):

- I – атомы катализатора, окружающие активный центр;
- II – атомы катализатора, образующие мультиплет;
- III – атомы индексной группы, внутри которой происходит перераспределение валентных связей;
- IV – внеиндексные заместители;
- V – молекулы, адсорбированные на катализаторе ван-дер-ваальсовыми силами;
- VI – прилегающий к катализатору слой растворителя или слой, в котором происходит диффузия исходных веществ и продуктов реакции к катализатору и от него.

Фазовая граница проходит между слоями II и III, которые обуславливают протекание реакции.

Реакцией, обратной дегидрогенизации, является гидрогенизация не-

Таблица 1.1

**Типы кристаллических решеток
и наименьшие межатомные расстояния (a , атомные диаметры), Å***

Гранецентрированная кубическая решетка A1		Объемноцентрированная кубическая решетка A2		Гексагональная решетка A3		Решетка алмаза A4	
α -Ca	3,947	Cs	5,309	β -Cr	4,32; 4,324	α -Sn	2,8099
Yb	3,880	Rb	4,95	α -La	3,739; 3,770	Ge	2,4498
γ -Ca	3,877	K	4,544	Nd	3,628; 3,658	Si	2,3517
Ac	3,758	Ba	4,347	Gd	3,573; 3,636	C	1,5445
β -La	3,745	γ -Sr	4,20	Y	3,551; 3,647		
Ce	3,650	Eu	3,989	Tb	3,525; 3,601		
α -Pr	3,649	Na	3,7157	Dy	3,503; 3,590		
Fe	3,64	β -Ti	3,362	Ho	3,486; 3,577		
α -Th	3,595	ϵ -Pu	3,150	Er	3,468; 3,559		
δ -Pu	3,279	Li	3,0390	Tm	3,447; 3,538		
Sc	3,212	α -Fe	2,8665	La	3,435; 3,503		
Ag	2,8894	Ta	2,86	α -Te	3,4076; 3,4566		
Au	2,8841	Nb	2,8584	α -Po	3,345; 3,399		
Al	2,8635	W	2,7409	Sc	3,256; 3,309		
		Mo	2,7251	Mg	3,1971; 3,2094		
Pt	2,7746	V	2,6224	α -Zr	3,1790; 3,2313		
Pd	2,7511	Cr	2,4980	α -Hf	3,1275; 3,1947		
Ir	2,714	γ -Fe	2,4823	Cd	2,9788; 3,2933		
Rh	2,6901			α -Ti	2,8956; 2,9505		
Cu	2,5560			Mn	2,600		
Co	2,5061			Re	2,741; 2,760		
Ni	2,4916			Tc	2,703; 2,735		
				Os	2,6754; 2,7354		
				Zn	2,6649; 2,9129		
				Ru	2,6502; 2,7058		
				α -Be	2,2260; 2,2856		

* Таблица 1.1 дополнена нами рядом металлов сравнительно с приведенной в работах [3, 5] (Е.К.).

предельных связей. При гидрогенизации олефинов была найдена очень важная закономерность – принцип сохранения валентного угла. Этот принцип состоит в том, что при двухточечной хемисорбции связи, например, С=С на двух атомах катализатора К, когда одна связь раскрывается (рис. 1.3,а), в конечном состоянии или в мультиплетном комплексе валентный угол θ должен быть близок к тетраэдрическому: $\theta = 109^\circ$. Поскольку расстояния С–С и С–К известны из атомных радиусов, то на этом основании можно вычислить оптимальные межатомные расстояния катализатора К–К. Этому расстоянию отвечают металлы от Pt до Fe в периодической таблице Д.И. Менделеева (табл. 1.1).

Действительно, как показали многочисленные эксперименты, эти металлы оказались каталитически активными в гидрировании С=С-связи.

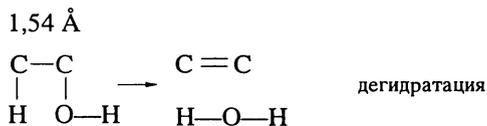
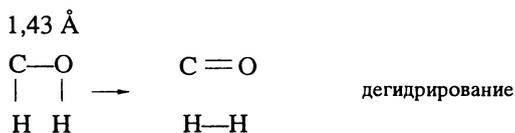
Как показали А.А. Баландин и Я.Т. Эйдус в 1945 г. [7], принцип сохранения валентного угла должен относиться к промежуточному активному комплексу; он полностью вытекает из мультиплетной теории, являясь важным подтверждением принципа структурного соответствия, что следует из модели активного комплекса (рис. 1.3,а-в).

Экспериментально было найдено существование зависимости между параметром решетки (который пропорционален межатомному расстоянию) и логарифмом константы скорости гидрогенизации этилена (см. рис. 1.3). Этот результат подтверждает мультиплетную теорию. Д.В. Сокольский [8] обнаружил подобный же максимум, приходящийся на Rh для металлов-промоторов при гидрировании коричной кислоты в жидкой фазе на Ni с добавками других металлов.

Из расстояния Rh–Rh, оптимального для гидрогенизации связи C=C, получается оптимальное расстояние для гидрогенизации карбонильной связи C=O, у которой длина меньше, чем у C=C (рис. 1.3,б). Из металлов к этому расстоянию ближе всего подходит Ru с $d = 2,65 \text{ \AA}$ (см. табл. 1.1). Этот результат подтверждается на опыте и дает теоретическое обоснование, например, процесса гидролитического гидрирования целлюлозы, который состоит в консекутивном (последовательном) гидролизе и гидрогенизации целлюлозы до сорбита и пентозанов до ксилита с рутениевым катализатором в кислой среде с выходами до 95%.

Спирты на оксиде магния дегидрируются и дегидратируются. В зависимости от способа приготовления этого катализатора параметр a кристаллической решетки катализатора изменяется и в соответствии с этим изменяется соотношение реакций дегидрирования и дегидратации.

Оказалось, что чем больше a , тем сильнее идет дегидратация спирта по сравнению с дегидрированием, поскольку межатомные расстояния в индексных группах больше для дегидратации.



Эту работу, выполненную А.М. Рубинштейном в 1945 г., Н.Д. Зелинский рассматривал как выдающееся подтверждение мультиплетной теории А.А. Баландина.

Аналогичный результат был получен в 1947 г. А.А. Баландиным и Н.П. Егоровой [9] для катализа спиртов на катализаторах – оксидах ванадия, ниобия и тантала. Оказалось, что параллельно увеличению атомного радиуса в ряду: ванадий ($1,36 \text{ \AA}$) – ниобий ($1,47 \text{ \AA}$) – тантал ($1,49 \text{ \AA}$) идет усиление дегидратации по сравнению с дегидрогенизацией.

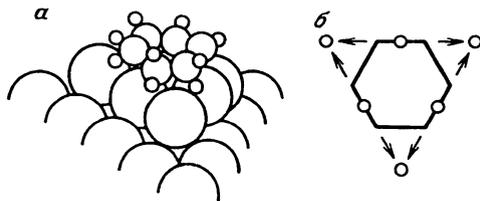


Рис. 1.4. Секстетная модель дегидрогенизации циклогексана (а) и вид сверху (б)

В мультиплетной теории исторически раньше других была разработана секстетная модель дегидрогенизации шестичленных цикланов (1.4):



открытой Н.Д. Зелинским. Реакция протекает при 300°C над металлическими катализаторами. Секстетная модель изображена на рис. 1.4. Как видно, в модели наблюдается соответствие элементов симметрии молекулы циклогексана и кристаллической грани металла-катализатора: шестичленное кольцо налагается плоско на грань поверхности катализатора.

Подобный же вид имеет и модель обратной реакции – гидрогенизации бензола, протекающей при более низкой температуре.

Согласно этой модели, из элементов периодической системы катализаторами здесь могут быть только металлы (но не металлоиды), и притом только те, которые кристаллизуются в гранецентрированной, кубической А1 и гексагональной А3 системах. В этих системах создается требуемое расположение атомов металла на гранях в виде равносторонних треугольников (рис. 1.4,б).

В табл. 1.1 приведен список элементов, кристаллизующихся в кристаллографических системах А1, А2, А3 и А4 с указанием их наименьших межатомных расстояний. Из таблицы видно, что элементы, известные как катализаторы дегидрогенизации циклогексана и его производных, действительно, относятся только к металлам с решетками типов А1, с *d*, лежащими в пределах от 2,7746 Å (для Pt) до 2,4916 Å (для Ni). Эти элементы образуют "квадрат активности Баландина" (в 1-м столбце табл. 1.1 они заключены в рамки). Отсюда можно видеть, что теория полностью подтверждается. Таблица 1.1 показывает, почему металлы Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Pd, Pt, Ru, Os, Re относятся к катализаторам гидро- и дегидрогенизации шестичленных циклических углеводородов, а, например, Ca, Se или Fe не относятся к ним.

Внутри "квадрата активности Баландина" (см. в 3-м столбце табл. 1.1) попадает рений, структура решетки которого еще не была известна при составлении А.А. Баландиным первоначальной таблицы. Предсказание того, что рений должен дегидрировать циклогексан, так как он находится в "квадрате активности Баландина", оправдалось позднее в работе А.А. Баландина, Е.И. Карпейской и А.А. Толстопятовой [10]. Было показано: рений способен каталитически дегидрировать циклогексан и его производные, что находится в согласии с мультиплетной теорией. Далее,

оказалось, что большую роль играет природа носителя рениевого катализатора, причем активность рения больше, когда параметр решетки носителя близок или на несколько процентов превышает параметр решетки рения; в противном случае катализатор менее активен. Для рения найдены новые реакции, например циклизация бутиленгликоля-1,4 в бутиролактон.

Блестящей иллюстрацией предсказательной силы мультиплетной теории явилось предвидение каталитической активности металлического технеция. Каталитическая активность технеция, который также находится в рамках "квадрата активности Баландина", не была экспериментально проверена во время составления А.А. Баландиным табл. 1.1. Лишь в 1968 г. Г. Кубицка [11] показала, что катализатор на основе технеция активен в реакции гидрогенизации бензола и даже превосходит по активности палладий и рений. Позднее каталитическую активность технеция всесторонне исследовали Викт. И. Спицын и его сотрудники [12].

Рядом с "квадратом активности Баландина" находятся железо и золото, каталитическая активность которых также не была исследована ранее. В работах Дж. Бонда [13], а затем Г. Соморджай [14] было показано, что в присутствии золота на носителях гидрируются соединения с кратными связями $C=C$, $C=C-C=C$ и $C\equiv C$, но не бензол.

По поводу каталитической активности меди велась длительная дискуссия и лишь позднее нашли, что приготовленный в особых условиях медный катализатор способен дегидрировать циклогексан и гидрировать бензол.

Число катализаторов секстетной дегидрогенизации меньше, чем число металлов, активность которых обусловлена принципом сохранения валентного угла. Так, марганец не дегидрирует циклогексан, но $C=C$ -связь в oleфинах может быть прогидрирована в его присутствии. Восстановленный Fe-катализатор гидрирует этилен, но не бензол. Дегидрирования циклогексана также не происходит на железе.

Согласно секстетной модели, бензол может гидрироваться также на металлах (в виде их твердых растворов) с возрастающим содержанием одного из них, пока имеются требуемая структура решетки и межатомное расстояние d .

Это подтверждено кинетическими и рентгеноструктурными измерениями твердых растворов металлов.

Так, сплав 74,9% Co – 21,70% Fe с решеткой A1 активен в гидрировании, а сплавы 50% Co – 50% Fe и 24,2% Co – 75,8% Fe с решеткой A2 уже неактивны. Бинарные сплавы Ni–Fe активны, пока они имеют структуру Ni (A1), что находится в согласии с мультиплетной теорией.

Основным возражением против секстетной модели и мультиплетной теории в целом было то, что циклогексан может дегидрироваться и на оксидах, в частности на Cr_2O_3 .

Это противоречие было устранено работой А.А. Баландина и И.И. Брусова [15], которые прямым экспериментом показали, что в катализе возможны как секстетный, так и реберный механизм, когда молекула циклогексана на поверхности катализатора Cr_2O_3 ориентируется не плоско, а вертикально и последовательно дегидрируется.

Таким образом, циклогексан и декалин на Ni дегидрируются по секстетному, а на Cr₂O₃ – по дублетному механизму. Оказалось, что на Ni циклогексан дегидрируется быстрее, чем декалин, поскольку при плоскостном расположении молекула декалина занимает больше места (это доказывает плоскостную ориентацию колец на Ni), а на Cr₂O₃ циклогексан и декалин дегидрируются с одинаковыми скоростями, поскольку в этом случае механизм не плоскостной, а реберный (рис. 1.5).

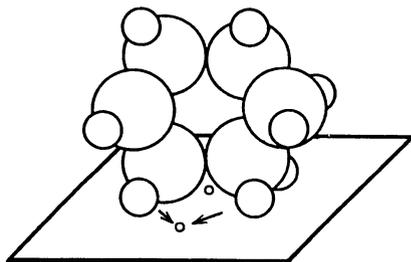


Рис. 1.5. Реберная ориентация циклогексана при дегидрогенизации на оксиде хрома

Критерии протекания реакций по одному или другому механизму состоят в следующем.

Дублетный механизм действует при более высокой температуре и с более высокой энергией активации (26 ккал/моль), и при этом наблюдается образование циклогексена.

В случае секстетных реакций имеют место энергия активации порядка 13–18 ккал/моль и меньший предэкспоненциальный множитель, чем в случае дублетных.

Однако известны случаи и отступления от секстетного механизма, например, А.А. Баландин [5] показал, что при дегидрогенизации циклогексана на образце катализатора Cr₂O₃, отличавшегося от ранее изученных своей кристаллической структурой, наблюдаются плоскостная ориентация циклогексана и секстетный механизм. Действительно, энергия активации реакции составляла 13 ккал/моль, а циклогексен в продуктах реакции не обнаруживался. Таким образом, модель этой реакции представляет собой вариант секстетной модели.

Стерические препятствия в катализе. При гидрогенизации соединений с тройной связью на Pt и других металлах в подавляющем количестве образуются *цис*-, а не *транс*-олефины. Это происходит, несмотря на то, что *транс*-олефины термодинамически более устойчивы. Причина такого поведения замещенных ацетиленов, согласно мультиплетной теории, состоит в том, что при двухточечной адсорбции тройной связи поверхность "мешает" заместителям и заставляет их ориентироваться в сторону от поверхности.

По той же причине *цис*-формы олефинов легче гидрируются, чем *транс*-формы. Это явление хорошо известно в каталитическом синтезе.

Для определения ориентации молекул при катализе твердыми поверхностями пользуются следующими методами: сравнением химического строения реагирующих молекул; сравнением молекул по их энергиям активации и по разнице в адсорбционных коэффициентах, найденных из кинетики по понижению скорости реакции вследствие вытеснения при прибавлении посторонних веществ.

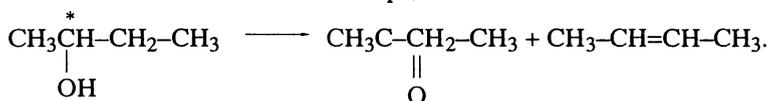
Случаем, когда адсорбционные коэффициенты очень велики, является каталитическое отравление. Так, при отравлении молекулы меркаптанов

и тиоэфиров ориентируются атомом серы к металлу, тогда как алифатические углеводородные цепи направлены наружу. При этом элементарная площадка, приходящаяся на одну молекулу меркаптана, растет с ростом длины углеродной цепи последнего. Это указывает на то, что молекула вращается, описывая конус, вершиной которого является атом серы. Для дитиолов площадка меньше, поскольку второй атом серы играет роль якоря и вращение прекращается. В этом случае углеродная цепь ориентирована параллельно поверхности.

Важные результаты дало исследование адсорбции в предкаталитической области, предпринятое А.А. Баландиным. Адсорбционным методом были определены величины элементарных площадок восьми спиртов, которые они занимают на поверхности Al_2O_3 . Оказалось, что величины площадок возрастают с увеличением числа атомов углерода в цепи спирта и с ее усложнением. При низкой температуре, кроме ориентации группой $СНОН$ к катализатору, происходит ориентация молекул спирта параллельно поверхности за счет действия ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей.

Таким образом, внеиндексные заместители в некоторых случаях могут налагаться на поверхность рядом с мультиплетом. Естественно при этом ожидать структурного соответствия.

Влияние активной поверхности. Пространственные факторы и структурное соответствие. Чрезвычайно интересны для понимания структурных факторов в катализе исследования по асимметрическому разложению рацемического бутанола-2 на металлических катализаторах, нанесенных на кристаллы оптически активного кварца.

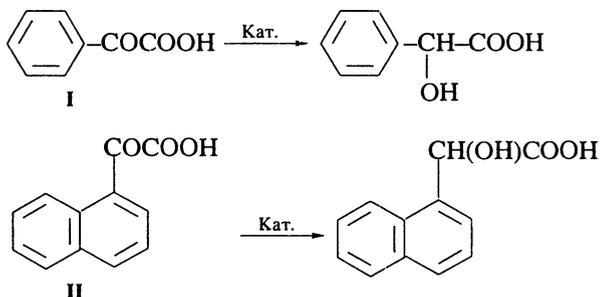


Как показано в работах Г.М. Шваба и соавторов [16], а затем А.П. Терентьева и Е.И. Клабуновского [17], такие оптически активные катализаторы по-разному влияют на реакции энантиомеров бутанола-2 в рацемате субстратов, хотя асимметрический атом углерода находится во внеиндексном заместителе и потому его связи не изменяются при реакции. А.А. Пономарев и В.В. Зеленкова [18] в опытах по гидрированию 1-(α -фурил)бутанола-3 на никеле, нанесенном на (+)-кварц, обнаружили оптическую активность образующегося 1-(α -тетрагидрофурил)бутанола-3: $-0,04^\circ$, а при гидрировании над Ni на (-)-кварце оптическая активность этого продукта была другого знака оптического вращения: $+0,03^\circ$. Поскольку асимметрический атом в этой реакции находится во внеиндексной цепи, а энергии связей внутри индекса для энантиомеров не могут сколько-нибудь значительно различаться, то внеиндексная углеродная цепь налагается на поверхность катализатора.

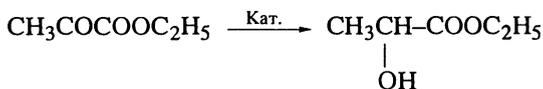


Асимметрического действия можно ожидать и от хиральных коллоидных катализаторов. Таким катализатором является известный ката-

лизатор Скита (коллоидные Pt- или Pd-катализаторы с гумми-арабиком в качестве защитного коллоида). Этот катализатор использовался при гидрогенизации ряда непредельных соединений, в том числе и прохиральных, но ни в одном случае не было отмечено образования оптически активного продукта, хотя наличие в катализаторе хирального компонента – гумми-арабика, содержащего хиральные остатки арабинозы, позволяло ожидать от такого катализатора энантиоселективного действия. Это предвидение мультиплетной теории подтвердилось в работе А.А. Баландина и Е.И. Клабуновского [19] по гидрированию кислот I и II на Pd-катализаторе Скита, приводящему к образованию *R*-(-)-миндальной и (+)-нафтилгликолевой кислот соответственно.



Гораздо более эффективными оказались найденные недавно хиральные коллоидные катализаторы в реакции гидрогенизации этилпирувата в этиллактат



(Кат. = Pt + дигидроцинхонидин),

полученные путем стабилизации Pt-золя алкалоидом дигидроцинхонидином. Образующийся этиллактат имел избыток *R*-энантиомера (до 76%) [20].

Согласно мультиплетной теории, активные центры – это неразросшиеся центры кристаллизации. На скорость появления последних, а следовательно, и на активность катализаторов [3] можно повлиять облучением быстрыми электронами (1,5 млн эВ). Оказалось, что в некоторых случаях при этом из раствора солей, действительно, осаждаются металлы, в 4–5 раз более активные для гидрирования циклогексена, чем обычные катализаторы. Разные грани кристаллов с разной скоростью катализируют реакции. Во время работы гладкие электрополированные поверхности монокристаллов металлов, вырезанные параллельно определенным кристаллографическим плоскостям, становятся правильно шероховатыми. Так, гладкая поверхность Pd, вырезанная параллельно плоскости (110), покрывается пирамидками октаэдрических граней. Это происходит вследствие каталитической коррозии. На селективность катализатора можно повлиять, модифицируя его поверхность. Скелетный никелевый катализатор, обработанный раствором *RR*-(+)-винной кислоты, образует каталити-

ческую систему, способную проводить асимметрическое гидрирование С=О-группы в ацетилацетоне или в ацетоуксусном эфире с оптическими выходами до 90–94%.

Механизм действия обусловлен образованием на поверхности катализатора хиральных центров, модифицированных (+)-винной кислотой, причем энантиоселективность реакции определяется соотношением хиральных и ахиральных центров [21, 22].

Как обнаружили японские авторы А. Тай и сотрудники [23], уменьшить долю неселективных центров на поверхности никелевого катализатора можно ультразвуковой обработкой катализатора, которая вызывает избирательное разрушение более активных центров, не защищенных модификатором – (+)-винной кислотой.

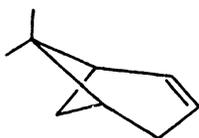
Такая обработка позволяет увеличить не только оптический выход, но и общую активность катализатора при гидрировании метилацетоацетата: скорость увеличивается в 2–4 раза, а оптический выход достигает 94%. Это максимальный оптический выход, полученный на гетерогенных никелевых катализаторах гидрогенизации. Кроме того, катализатор после такой обработки приобретает повышенную стабильность и может быть использован многократно без регенерации, в производстве оптически активного мономера – *R*-метил-β-гидроксипутирата – для синтеза важных биоразлагаемых полимеров.

Различная геометрия молекул, включенных в матрицу при формировании катализаторов, а затем удаленных из нее, может влиять на активность. Впервые М.В. Поляков [24], а затем Л. Полинг (см. [25]) наблюдали, что силикагель, осажденный кислотой из раствора растворимого стекла в присутствии различных органических веществ (потом из него удаленных), обладает избирательной способностью адсорбировать те же вещества из свежих растворов последних. Таким образом, адсорбент образует матрицу, по своей форме отвечающую форме молекулы вещества. В.В. Патрикеев, Т.Д. Козаренко и А.А. Баландин [26] подобные исследования перенесли в область катализа. Силикагель, осажденный в растворе диметилдикетопиперазина и затем хорошо отмытый, в большей степени катализирует конденсацию эфиров аланина в циклический димер, чем силикатель, аналогично сформированный в растворе аланилглицилглицина. Это происходит, по-видимому, вследствие образования "молекулярных отпечатков".

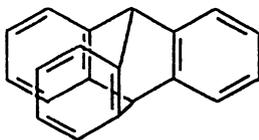
Катализатор 6% Pd/SiO₂, полученный пропиткой солью Pd силикагеля, осажденного из раствора силиката в присутствии алкалоидов (цинхонидин, цинхонин, хинин, хинидин) проводит асимметрическое гидрирование α-метилкоричной кислоты при 4 атм с образованием (+)-дигидрокислоты с оптическим выходом до 3,25%. Силикагель после осаждения в присутствии алкалоидов экстрагировали метанолом до отсутствия следов алкалоида, поэтому результаты могут быть также объяснены проявлением "молекулярной памяти", или "отпечатками молекул", что подтверждено недавними опытами японских авторов [27].

Другой путь стереохимического изучения структуры активной поверхности катализатора состоит в использовании "молекулярного щупа" путем гидрирования, например оптически активного (+)-апопинена (III) [28] или

жестких молекул сложной формы, например триптицена (IV), которые не могут наложиться на плоскость и у которых мешающие группы расположены достаточно далеко от реакционного центра – индексной группы.



III



IV

А.А. Баландин, Е.И. Клабуновский и Л.В. Антик [29] впервые исследовали кинетику гидрогенизации над Ni-катализатором производных триптицена (рис. 1.6).

Оказалось, что реакция идет и в мягких условиях (45°C , 1 атм), несмотря на возможные стерические препятствия. Отсюда следует, что каталитически активные центры должны быть расположены не на гладкой поверхности, а на выступах, которые могут нести на себе небольшие плоские грани, где располагаются индексные группы. Рядом с выступами должны находиться достаточно глубокие выемки, в которых способны поместиться внеиндексные заместители. Выступ на рис. 1.6,а представляет собой угол куба, срезанный октаэдрической гранью. В то время как реакции *a* и *б* должны идти на выступах, реакция *в* – гидрирование связи

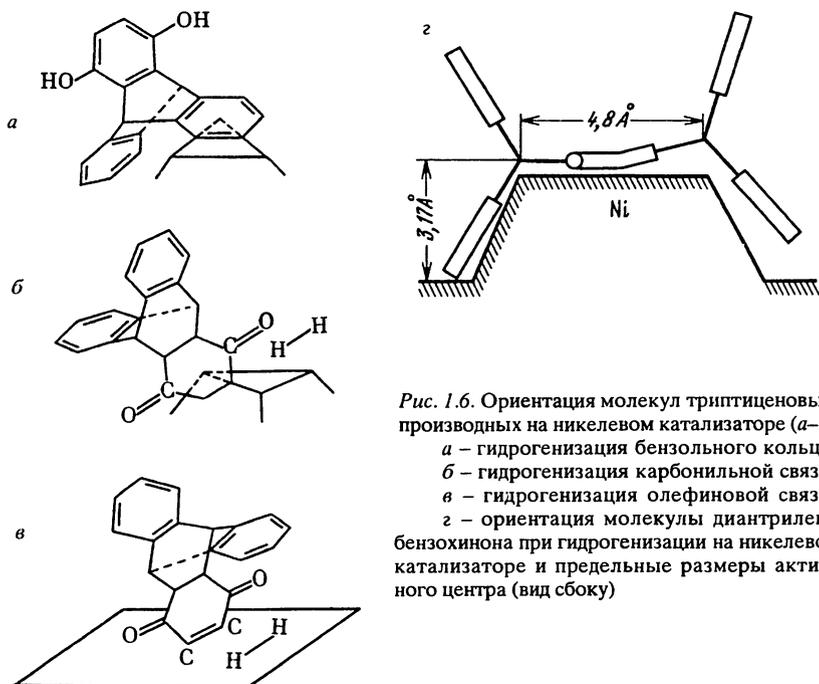


Рис. 1.6. Ориентация молекул триптиценовых производных на никелевом катализаторе (а–г)
a – гидрогенизация бензольного кольца;
б – гидрогенизация карбонильной связи;
в – гидрогенизация олефиновой связи;
г – ориентация молекулы диантрилен-бензохинона при гидрогенизации на никелевом катализаторе и предельные размеры активного центра (вид сбоку)

Таблица 1.2

**Соответствие между группами реакций
и группами катализаторов**

Группа реакций	Индекс	Группа катализаторов
Дегидрогенизация углеводородов	Π_2  Π_2	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2, \text{V}_2\text{O}_5$
Дегидрогенизация спиртов	Π_2  Π_2	$\text{Cu}, \text{MnO}_2, \text{ZnO}, \text{CdO}$
Дегидратация спиртов	Π_2  Π_2	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ThO}_2, \text{W}_2\text{O}_5$
Гидрогенизация олефинов	Π_2  Π_2	$\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$
Каталитический крекинг (один из типов реакции)	Π_3  Π_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
Миграция двойной связи	Π_2  Π_2	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Pd}$
Гидролиз сложных эфиров	Π  Π	$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
Декарбоксилирование	Π  Π	Ni, Cu
Кетонизация кислот	Π_2  Π_2	$\text{CaCO}_3, \text{BaCO}_3, \text{MnO}, \text{ThO}_2$
Хлорирование	Π_3  Π_3	$\text{BiCl}_3, \text{SbCl}_3, \text{C}$

$\text{C}=\text{C}$ – может происходить и на плоскости, тогда как остальная часть молекулы может быть направлена наружу от катализатора. В случае рис. 1.6,а минимальная глубина выемки из стереохимических соображений равна 3,17 Å. Гидрогенизация соединения более сложного строения позволила найти также и ширину активных центров, которые должны быть уже, чем 4,8 Å. Расчеты поясняет стереохимическая модель рис. 1.6,г.

Классификация реакций. К другим структурным вопросам, которые могут быть разрешены на основе мультиплетной теории, относится проблема классификации реакций органического катализа [3, 5].

Реакции между молекулами следует различать по мультиплетности, разделяя их на дублетные, триплетные и т.д.

Дальнейший шаг – систематическое варьирование атомов и связей внутри индекса. Часть такой классификации приведена в табл. 1.2. Так как разным катализаторам соответствуют разные энергии связи реаги-

рующих молекул с катализатором, то реакциям с разными индексами соответствуют разные катализаторы.

Из табл. 1.2 видно, что главные классы реакций органического катализа выражаются при помощи дублетных индексов. Дублетные реакции очень распространены в органической химии. Большинство каталитических реакций принадлежат к числу дублетных. Варьированием атомов и связей в индексе реакции

A	D
B	C

была получена полная система дублетных реакций для атомов C, H, N, O, S и Cl и связей (одинарных, двойных и тройных), насчитывающих около 2000 типов.

Мультиплетная классификация имеет эвристическое значение; еще неизвестные типы реакций, входящие в нее, подлежат открытию (если они не противоречат термодинамике). Со времени возникновения классификации многие индексы были реализованы на практике; например, были открыты образование винилацетилена из ацетилена, реакция Юрьева и т.д.

2. Принцип энергетического соответствия и его значение для теории подбора катализаторов

2.1. Уравнения мультиплетной теории. Мультиплетная теория касается структурных и энергетических факторов в катализе, которые, в свою очередь, обусловлены электронным строением вещества.

Выше был рассмотрен принцип структурного соответствия в гетерогенном катализе. Согласно принципу структурного соответствия, пространственное расположение атомов в реагирующих молекулах и в катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами налагались на катализатор, соприкасаясь с его атомами определенным образом.

Однако, согласно мультиплетной теории, одного принципа структурного соответствия недостаточно для объяснения протекания каталитических реакций и избирательности действия катализаторов. Так, например, известно, что оксид тория ThO_2 и фтористый кальций CaF_2 имеют одинаковую структуру и практически одинаковые межатомные расстояния. В то же время эти два вещества по-разному проводят катализ спиртов. В сравнимых условиях ThO_2 сильнее катализирует дегидратацию, а CaF_2 сильнее катализирует дегидрогенизацию. Это значит, что молекулы спиртов иначе ориентируются относительно поверхности CaF_2 , чем относительно поверхности ThO_2 . Подобные факты с точки зрения мультиплетной теории не являются неожиданными: катализ обусловлен валентно-химическими силами, и поэтому кроме структурного в катализе необходимо наличие еще энергетического соответствия.

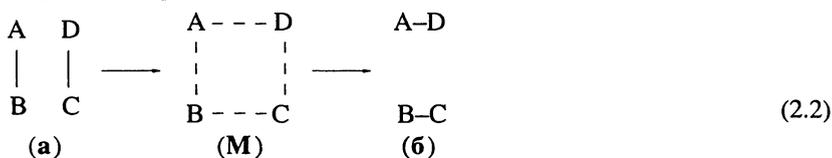
Из энергетических факторов, играющих роль в гетерогенном катализе, особенно важны теплота реакции ($-\Delta H$), энергия активации реакции (ϵ) и энергия сублимации катализатора (λ). Вследствие существования

аддитивности величины ΔH и ϵ могут быть найдены из более фундаментальных величин на основе энергий связи (Q). Если сравнить между собой энергии связей между двумя атомами А и В в молекуле АВ, адсорбированной на поверхности катализатора (К) атомами А и В, причем Q_{AB} – энергия связи между А и В в газе, а Q_{AK} и Q_{BK} – энергии связей атомов А и В с катализатором, то энергия $E_{AB,K}$, которую нужно затратить, чтобы разорвать связь А–В на атомы, адсорбированные катализатором, не будет равна термодимической энергии связи Q_{AB} :

$$E_{AB,K} = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}. \quad (2.1)$$

Таким образом, одна связь в молекуле А–В разрывается или растягивается, деформируется.

В дублетной реакции (2.2)



разрываются или деформируются две связи: А–В и С–D. Здесь (а) – исходное, (б) – конечное состояние, а (М) – мультиплетный комплекс, через который проходит реакция. Его энергия образования из исходных веществ

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}), \quad (2.3)$$

а энергия распада комплекса (М) на продукты реакции

$$E'' = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}), \quad (2.4)$$

где Q_{AK} , Q_{BK} , Q_{CK} , Q_{DK} – энергии связи катализатора с атомами А, В, С, D.

Величина $-E'$ – высота энергетического барьера реакции. Скорость реакции лимитируется этой величиной. Чем больше E' по абсолютной величине, тем меньше высота энергетического барьера и выше скорость реакции.

Согласно мультиплетной теории, при образовании промежуточной формы (М) не обязательно должен происходить полный разрыв химических связей.

Тем самым мультиплетная теория развивает взгляды Д.И. Менделеева, Н.Д. Зелинского и М. Боденштейна на деформацию молекул как на причину катализа.

Для зависимости между теплотой реакции образования (или разложения) промежуточного мультиплетного комплекса (E) и энергией активации (ϵ) А.А. Баландин в 1946 г. предложил [30] формулу

$$\epsilon = A - \frac{3}{4}E, \quad (2.5)$$

которая была применена для эндотермических реакций дегидрогенизации и дегидратации. Коэффициент $\frac{3}{4}$ показывает, что происходит деформация связей, а не их полный разрыв; в последнем случае коэффициент равнялся бы единице.

Уравнение можно обобщить и придать ему форму

$$\epsilon = A - \gamma E,$$

где γ – числовой коэффициент.

Уравнения (2.3) и (2.4) являются исходными уравнениями мультиплетной теории. Эти уравнения позволяют оценить сравнительную легкость протекания реакции, если известны величины энергии связей (Q), по которым можно рассчитать и энергию активации (ϵ) реакции.

Только знания энергии активации ϵ еще недостаточно для суждения об относительной скорости реакции, поскольку, согласно уравнению Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (2.6)$$

константа скорости (k) зависит и от предэкспоненциального члена (k_0), который включает в себя данные о состоянии поверхности катализатора и не определяется экспериментально. Однако А.А. Баландин дал для однотипных реакций решение с использованием логарифмической зависимости между ϵ и k_0 :

$$\ln k_0 = h\epsilon + b, \quad (2.7)$$

где h и b – константы. Таким образом и k_0 определяется энергией активации. С учетом этого соотношения уравнение Аррениуса имеет вид

$$k = \kappa e^{\epsilon(h - (1/RT))}. \quad (2.8)$$

Следует учесть, что при сравнении активности катализаторов разной химической природы сравниваемые между собой катализаторы должны иметь одинаковую удельную поверхность (величина которой входит в κ) и быть одинакового способа приготовления, так как этим обуславливается (приблизительное) постоянство сублимационного члена (входящего в ϵ). Параметры κ и h в уравнении (2.8) держатся достаточно постоянными для реакций и катализаторов одного и того же типа.

Таким образом, мультиплетная теория способна предсказывать последовательность реакций для сложной органической молекулы под действием гетерогенного катализатора. Чтобы найти такую последовательность реакций, нужно составить уравнения (2.5) и (2.6) для всех дублетных реакций, для данных молекул, найти их E и расположить реакции по возрастающей величине E .

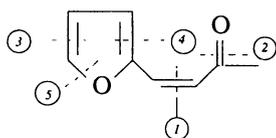
Очевидно, для таких расчетов необходимо знать величины Q . Наиболее полно теория была применена в случае никелевого катализатора, где все величины Q были известны.

Уравнения мультиплетной теории (2.5) и (2.6) были прежде всего применены к реакциям гидрогенолиза над Ni [31]. Гидрогенолиз изображается индексом реакции



Те реакции, у которых энергетический барьер меньше, т.е. E' больше, должны протекать быстрее и при более низких температурах. Другой пример, блестяще подтвердивший расчеты на основании мультиплетной теории, – исследование А.А. Баладина и А.А. Пономарева (Саратовский университет) по превращениям фурановых соединений [4, 31]. Фурановые соединения являются новым сырьем, обладающим богатейшими потенциальными возможностями для промышленности органического синтеза. Гидрирование фурановых соединений – новое и важное направление в промышленном использовании отходов сельского хозяйства. Поэтому актуальным является установление теоретических закономерностей этого процесса.

В присутствии никеля производные фурана под давлением водорода претерпевают реакции гидрогенизации, гидрогенолиза и циклизации по направлениям 1–5, показанным пунктиром:



Согласно энергетическим расчетам мультиплетной теории, реакции производных фурана должны протекать в последовательности, указанной на схеме: 1–2–3–4–5.

Реакция протекает тем труднее, чем выше вычисленный энергетический барьер реакции ($-E'$). На основании расчетных данных можно было предсказать, какие превращения должны претерпевать фурановые соединения (а всего было исследовано 144 соединения) и каковы должны быть ожидаемые продукты гидрогенизации над никелем. Как показывают экспериментальные данные, фурановая эфирная связь (5) не участвует в превращениях, пока не прогидрируется связь $C=C$ (3) и не исчезнет энергия стабилизации ароматического характера. Тогда связи $C=C$ (4) и $C-O$ (5) превращаются в обычные связи (не фуранового цикла), и их разрыв протекает в последовательности, предсказанной мультиплетной теорией.

Мультиплетная теория позволяет также ответить и на вопрос, почему над медным катализатором труднее гидрируется связь $C=C$ (3), чем происходит гидролиз связи $C-O$ (5), тогда как над никелевым катализатором происходит обратное. Причина лежит в величинах энергий связей: $Q_{C-Ni} = 28,1$, а $Q_{C-Cu} = 23,9$ ккал, поэтому и $Q_{C(Ф)-Ni}$ больше, чем $Q_{C(Ф)-Cu}$, что и подтверждается на опыте.

2.2. Активные катализаторы. Следующий шаг в развитии энергетических расчетов мультиплетной теории был сделан А.А. Баладиным на основании уравнений (2.3) и (2.4), широко подтвержденных на опыте.



Рис. 2.1. Вулканообразная кривая

E – энергетический барьер, q – адсорбционный потенциал (эндотермическая реакция)

Принимая величины энергий связей переменными, тепловой эффект реакции

$$U = Q_{AB} + Q_{CD} - Q_{AD} - Q_{BC}, \quad (2.9)$$

сумму энергий связей

$$S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC} \quad (2.10)$$

и адсорбционный потенциал катализатора

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} \quad (2.11)$$

при графическом изображении уравнений (2.3) и (2.4) с учетом выражений

(2.9)–(2.11) в координатах $E - q$, получают прямые с наклоном 45 и -45° , пересекающиеся в точке Z с координатами $q_0 = S/2$ и $E_0 = U/2$. Это "вулканообразные кривые" мультиплетной теории, играющие важную роль в теории подбора катализаторов и получившие всеобщее признание как наиболее яркое выражение принципа энергетического соответствия (рис. 2.1). Наиболее активный катализатор будет соответствовать точке Z (для эндотермической реакции).

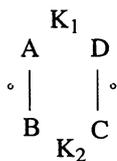
Промежуточные значения активности катализатора определяются положением секущих I и II на рис. 2.1.

Расположение вулканообразных кривых в координатах $E - q$ зависит от природы реакции (т.е. от величины Q_{AB}, Q_{CD}, \dots), но не от природы катализатора. От природы катализатора зависит адсорбционный потенциал q , т.е. положение секущей I или II . Тогда переход от одного катализатора к другому означает перенесение секущей I , например, в положение I' . При этом адсорбционный потенциал q растет, а величина $|E|$ сначала убывает, т.е. скорость реакции растет, затем достигает максимума (точка Z) и при дальнейшем увеличении q величина $|E|$ начинает увеличиваться и скорость реакции падает. Таким образом, каталитическая активность как функция адсорбционной способности проходит через максимум и поэтому, делает важный вывод А.А. Баландин, *сильная адсорбция не способствует катализу*. Отсюда формулируется принцип энергетического соответствия.

Между катализатором и реакцией существует энергетическое соответствие в дополнение к структурному соответствию. Принцип энергетического соответствия состоит в том, что при подборе активного катализатора для эндотермической реакции нужно, чтобы адсорбционный потенциал катализатора (q) по возможности ближе подходил к половине энергии реагирующих связей ($S/2$). Для самого активного катализатора энергетический барьер равен половине теплового эффекта катализируемой реакции ($U/2$).

На основании этого принципа мультиплетная теория объясняет, например, механизм действия смешанного катализатора.

В этом случае вместо атомов K имеем атомы двух сортов: K_1 и K_2 (случай бинарного катализатора):



Тогда величины адсорбционных потенциалов q_1 и q_2 равны:

$$q_1 = Q_{AK_1} + Q_{BK_1} + Q_{CK_1} + Q_{DK_1},$$

$$q_2 = Q_{AK_2} + Q_{BK_2} + Q_{CK_2} + Q_{DK_2}$$

и скорость реакции будет возрастать, если q_1 лежит левее (см. рис. 2.1) адсорбционного потенциала q , соответствующего точке Z , а прибавление второго компонента катализатора увеличивает q .

2.3. О теории подбора катализаторов. Проблема подбора катализаторов является одной из центральных проблем каталитической химии.

Теория подбора катализаторов должна отвечать на два кардинальных вопроса:

1. Какие реакции могут быть эффективно осуществлены на данном катализаторе?

2. Какие катализаторы лучше всего подходят для проведения данной реакции?

Мультиплетная теория позволяет уже в настоящее время решать ряд вопросов, связанных с первой проблемой, т.е. для данного катализатора находить подходящие реакции, как это было показано выше. Решение второй проблемы значительно труднее. В обоих случаях применение принципа энергетического соответствия требует знания индивидуальных энергий связей атомов в реагирующей молекуле с атомами катализатора.

В следующем приближении нужно учитывать влияние, оказываемое на энергию связей заместителями в молекуле и атомами, соседними с активным центром катализатора. Отсюда видно, насколько важно для катализа знание энергий связей. Метод вулканобразных кривых открывает новый кинетический метод экспериментального определения неизвестных энергий связей на основе известных энергий связей в молекулах и энергий активации соответствующих каталитических реакций. Найденные таким образом энергии связей можно использовать для расчета других реакций.

Наряду со средними Q термохимикам предстоит выполнить большую работу по определению индивидуальных энергий связи. Так, уже в пропане вместо средней энергии связи Q_{CH} необходимо в следующем приближении различать Q_{CH} для первичного и вторичного углеродных атомов.

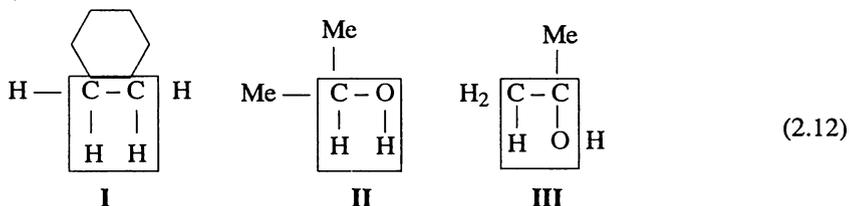
Если обратиться к данным по Q_{AK} , то видно, что здесь сделано еще немного. Так, для связей между металлом и кислородом нет данных даже для простейших органических производных – алколюлятов гомологических спиртов.

Отмеченные выше различия индивидуальных энергий связей в катализе обуславливаются влияниями внеиндексных заместителей, которые часто взаимно компенсируются. Они начинают играть определенную роль, например, при появлении сопряжения или других особенностей в строении молекул.

Большая работа предстоит также в области определения энергии сублимации твердых веществ – компонентов катализаторов. Если для металлов эта задача в основном может считаться решенной, то таких данных еще мало для оксидов. Первые шаги в решении этой проблемы предпринял А.А. Баландин, разработав "метод трех реакций".

2.4. Кинетический метод определения энергий связей с катализатором. Кинетический метод определения энергий связей реагирующих атомов с атомами гетерогенного катализатора основан на экспериментальном измерении энергий активации реакций (ϵ) на данном катализаторе.

При этом число реакций должно быть равно числу атомов, имеющих в дублетных индексах этих реакций. Тогда число уравнений (2.3) или (2.4) равно числу неизвестных Q_{AK} . Решая эту систему уравнений, находят искомые Q_{AK} . Метод, естественно, подходит для тех катализаторов, которые способны проводить несколько реакций. Удобным сочетанием реакций являются дегидрогенизация углеводородов (I), дегидрогенизация спиртов (II) и дегидратация спиртов (III). Поэтому такой вариант иногда называют методом трех реакций. Реакции II и III на оксидах обычно протекают одновременно. Индексы реакций здесь следующие (2.12):



В качестве примера таких реакций можно привести дегидрогенизацию циклогексана и изопропилового спирта, а также дегидратацию последнего, протекающих на оксиде хрома (2.12). Для этих трех реакций получаются уравнения

$$\begin{aligned}
 2Q_{\text{HK}} + 2Q_{\text{СК}} &= -\frac{1}{3}\epsilon_1 + 2Q_{\text{СН}}, \\
 2Q_{\text{HK}} + Q_{\text{СК}} + Q_{\text{ОК}} &= -\frac{1}{3}\epsilon_2 + Q_{\text{СН}} + Q_{\text{ОН}}, \\
 Q_{\text{HK}} + 2Q_{\text{СК}} + Q_{\text{ОК}} &= -\frac{1}{3}\epsilon_3 + Q_{\text{СН}} + Q_{\text{СО}},
 \end{aligned}$$

подставляя в которые известные величины $Q_{\text{СН}}$, $Q_{\text{ОН}}$, $Q_{\text{СО}}$ и экспериментально найденные энергии активации ϵ , из кинетических данных находят искомые величины энергий связей атомов С, Н и О с поверхностью катализатора.

А.А. Баландин, А.А. Толстопятова и В.А. Наумов [32] исследовали кинетику целого ряда каталитических реакций на разных катализаторах, в том числе реакций циклогексана, циклогексена, циклогексадиена, тетралина, декалина, кумола, этилбензола, метилового, этилового, *n*-пропилового, *n*-бутилового и изобутилового спиртов, циклогексанола, муравьиной кислоты и других, как индивидуальных соединений, так и их бинарных смесей с продуктами реакций. При проведении этих исследований предполагалось, что сравниваемые реакции, например дегидрогенизация и дегидратация, протекают на одних и тех же центрах катализатора.

Далее, реакции должны проводиться в кинетической, а не в диффузионной области, в качестве ϵ должны использоваться истинные энергии активации, а не кажущиеся. Кроме того, нужно учитывать падение активности катализатора или изменение его характера действия, например вследствие отложения на его поверхности углистой пленки.

Полученные величины энергий связей носят приближенный характер, однако тот факт, что эти величины правильно описывают экспериментальные данные, подтверждает выводы мультиплетной теории.

2.5. Влияние на энергии связей окружения активного центра. Из мультиплетной теории следует, что активные центры находятся не в решетке твердого тела, а на его поверхности (I слой на рис. 1.2).

Чтобы перевести атомы из решетки на поверхность, нужно затратить часть энергии сублимации твердого катализатора, тем большую, чем меньше число соседей, окружающих этот центр на поверхности.

Подобно тому как соседние атомы внеиндексных заместителей оказывают влияние на Q_{AB} , Q_{CD} , Q_{AD} , Q_{BC} , так и на величины Q_{AK} , Q_{BK} , Q_{CK} и Q_{DK} должны оказывать влияние не только внеиндексные заместители, но и атомы катализатора, соседние с активным центром. От этого зависит хорошо известное в каталитической химии влияние способов приготовления, носителей и в некоторых случаях – добавок.

Энергия связи А–К на активном центре (Q_{AK}) состоит из двух частей: Q_{AK}^0 (энергия связи А–К внутри решетки катализатора) и λ_A (сублимационный член – величина, передающая влияние всех атомов, соседних с активным центром, их природы, числа и расположения),

$$Q_{AK} = Q_{AK}^0 + \lambda_A.$$

Сублимационный член λ_A сам является сложной величиной, состоящей из ряда слагаемых,

$$Q_{AK} = Q_{AK}^0 + \lambda_A$$

$$Q_{BK} = Q_{BK}^0 + \lambda_B$$

.....

$$q = q_0 + \lambda$$

т.е. адсорбционный потенциал состоит из двух слагаемых: q_0 и λ_0 .

Поэтому при переходе от одного катализатора к другому скорость будет возрастать, если $\Delta\lambda$ (изменение величины λ при этом) будет способствовать приближению q к точке Z (см. вулканообразную кривую на рис. 2.1). Таким образом, варьируя величину $\Delta\lambda$, т.е. изменяя генезис катализатора, можно добиться повышения его активности. Этим правилом пользовались многие поколения химиков, эмпирически подбирая катализаторы для исследуемой реакции. Мультиплетная теория дает теоретическое объяснение этому явлению и позволяет правильно подбирать катализатор, чтобы адсорбционный потенциал максимально близко подходил бы к величине $S/2$, т.е. удовлетворял бы принципу энергетического соответствия.

Впервые рисунок 2.1 был наполнен конкретным содержанием в работе А.А. Баландина и А.И. Кукиной [33] при изучении влияния генезиса катализатора Cr_2O_3 семи разных способов приготовления на дегидрирование и дегидратацию изопропанола.

В работе были получены дифференциальные термограммы и рентгенограммы для контроля величины λ и определены энергии активации ϵ для указанных реакций. Оказалось, что катализаторы с близкими термограммами близки и по активности. Средняя величина микрокристаллов

Cr_2O_3 разного генезиса изменялась от 125 до 298 Å. По уравнениям (2.9)–(2.11) были определены адсорбционные потенциалы и получены вулканообразные кривые. В согласии с теорией наблюдаемые изменения адсорбционных потенциалов в зависимости от генезиса (~ 20 ккал/моль для дегидрогенизации и ~ 30 ккал/моль для дегидратации) меньше, чем половина энергии сублимации Cr_2O_3 (70 ккал/моль).

Работы голландских исследователей экспериментально подтвердили принцип энергетического соответствия. Так, Г. Скейт, Л. ван Рейен и В. Захтлер [34] получили вулканообразные кривые для гидрирования этилена, принимая температуру заданной степени превращения за меру скорости реакции в зависимости от теплоты сублимации металла в ряду 10–15 металлических катализаторов максимальной активностью обладали Pt, Rh, Ru.

В других работах – по изучению реакций обмена аммиака с дейтерием, гидрирования ацетона, гидрирования этилена – также были найдены вулканообразные кривые, характеризующие зависимость скорости реакции от величин q и λ . В этих работах существование таких кривых количественно подтверждается.

Г.И. Голодец и В.А. Ройтер [35] распространили исследования на реакции окисления водорода, оксида углерода, метана и нашли вулканообразные кривые для зависимостей активности от изменений энтальпии – величин, симбатных изменениям q и λ .

Таким образом, экспериментальные факты показывают, что уравнения мультиплетной теории соответствуют соотношениям, существующим в реальной действительности, чем подтверждается мультиплетная теория катализа.

Кроме того, мультиплетная теория подтверждается большим числом данных, в которых найдено соответствие с опытом последовательностей реакций, вычисляемых из приведенных выше уравнений. Такое подтверждение получено при рассмотрении литературного материала на основе изучения большого ряда реакций: гидрирования олефиновых и карбонильных связей, гидрогенолиза, размыкания циклов, дегидрогенизации углеводов, аминов и спиртов, обмена с дейтерием и др. В число изученных соединений входят не только простые, но и более сложные (многоатомные) спирты, такие, как производные фурана, триптицена, моносахариды.

Вычисленная последовательность совпадает с наблюдаемой в случае никелевого катализатора, причем теория правильно передает различия в лимитирующих стадиях. Очень важно, что для предсказания реакций сотен соединений достаточно знать совсем небольшое число энергий связей. В работах А.А. Баландина (см. [4]) указывается, какие реакции предсказаны мультиплетной теорией, а затем осуществлены на опыте: дегидрирование аминов в кетимины, гидрогенолиз N-бромацетамида, трет-бутилхлорита и др. Первая задача: предвидение теорией последовательностей реакций для целого ряда полифункциональных соединений (фураны, сахара). Другая задача – предсказание катализаторов для данной реакции – значительно сложнее вследствие того, что существуют пока лишь ограниченные сведения об энергиях связей реагирующих атомов с катализаторами.

А.А. Баландин предсказал каталитическую активность кадмия для дегидрогенизации углеводов и таковую цинка для гидрогенизации олефиновой и карбонильной связей. Для реакций, в которых выделяется энергия сопряжения, можно применять катализаторы с меньшим адсорбционным потенциалом.

В целом, в правильности теории убеждает то, что при использовании различных методов определения энергий связей с катализатором получаются их близкие значения:

значения энергий связей водорода, углерода и азота с никелем, определенные кинетическим методом, совпадают со значениями, полученными другими методами (термохимическим и др.);

энергии связей водорода, углерода и кислорода изменяются параллельно изменениям магнитного момента, соответствующим редкоземельным элементам.

Это важное подтверждение мультиплетной теории было получено А.А. Баландиным, А.А. Толстопятовой и В.А. Наумовым [32]. Наблюдается параллелизм между энергиями связей кислорода с оксидными катализаторами, найденными кинетическим методом, и энергиями связей кислорода с металлом в данных оксидах, найденными термохимическим путем.

ЗНАЧЕНИЕ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КАТАЛИЗА

А.А. Баландин в монографии [4, с. 228] указывал: "Изучение катализа, безусловно, будет развиваться в сторону исследования механизма каталитических реакций и свойств катализаторов с привлечением все новых методов. На этой основе необходимы усовершенствования существующих и нахождение новых методов определения энергий связей с катализаторами, систематическое получение новых данных об энергиях связей, в особенности индивидуальных, распространение органического катализа на соединения, содержащие гетероатомы (бор, азот, фосфор, серу, селен, теллур, галоиды и др.), с определением соответствующих энергий связей в молекулах и с катализатором, нахождение закономерностей в данной области, в частности зависимости энергий связей от способа приготовления катализаторов, распространение расчетов на другие катализаторы, и в особенности смешанные и промотированные".

Прошло уже более 30 лет со дня кончины Алексея Александровича, и интересно посмотреть, как повлияла мультиплетная теория на развитие представлений о катализе.

За границей мультиплетная теория сразу была встречена весьма благожелательно, поэтому насильственное и необоснованное выключение А.А. Баландина из науки на 7 лет в результате его арестов не осталось незамеченным. В 1949–1953 гг., когда А.А. находился в заключении, в американском издании "Advances in catalysis" были опубликованы статьи Б. Трепнелла "Вклад А.А. Баландина в теорию гетерогенного катализа" [36] и Р. Гриффитта "Геометрический фактор в катализе" [37], в которых

был дан детальный анализ работ А.А. Баландина (в основном рассмотрена структурная часть мультиплетной теории – геометрический фактор в катализе).

Интерес к мультиплетной теории, особенно к теории подбора катализаторов на ее основе, сохраняется и в наши дни, как в России, так и за границей.

Так, в 1991–1997 гг. с лекциями, в которых излагались основы мультиплетной теории, один из авторов (Е.К.) выступал за рубежом в ряде университетов по персональным приглашениям профессора А. Аяме (Технологический институт, Муроран, Япония), профессора Д. Консилио (Федеральный технологический институт, Цюрих, Швейцария), профессора Г. Зюсс-Финка (Невшательский университет, Швейцария), профессора Ван Котена (Институт Дебая, Утрехт, Голландия), профессора В. Тимана (Бременский университет, ФРГ); профессора В. Решетилowski (Дрезденский технологический университет, ФРГ); профессора А. Пфальтца (Институт по исследованию угля Макса Планка, Мюльхайм, ФРГ) [38]. Лекции вызвали живое обсуждение и тщательно конспектировались сотрудниками.

Как отмечал академик В.М. Грязнов:

"Научное наследие А.А. Баландина помогает развитию катализа и широко используется в преподавании. Например, в Университете дружбы народов, где я заведу кафедрой, студенты из многих стран мира узнают о трудах А.А. Баландина в читаемом мной курсе истории химии. Те же, кто специализируются по физической химии, изучают мультиплетную теорию катализа и на экзамене по курсу "Катализ" правильно отвечают на вопросы о том, что такое "квадрат активности Баландина" и кто впервые предсказал, что рений и технеций будут катализировать дегидрирование циклогексана" [2, с. 65].

Один из крупнейших отечественных кинетиков профессор М.И. Темкин, деятельность которого высоко оценивал А.А. Баландин, в статье, посвященной памяти А.А. Баландина [39], проанализировал достижения мультиплетной теории и трудности, с которыми она сталкивалась, и пришел к выводу, что, несмотря на поправки и уточнения этой теории в результате применения современных эффективных экспериментальных методов исследования катализаторов и реакций, ничто не поколебало ее основ. По М.И. Темкину, гетерогенно-каталитические реакции протекают преимущественно через промежуточные соединения, или переходные состояния, содержащие циклические структуры из атомов реагентов и катализатора, которые обладают ароматическим характером. Это "правило ароматичности" дает новое обоснование мультиплетной теории и расширяет ее. В отличие от постулатов, на которых базируется эта теория, "правило ароматичности" не вступает в противоречие с принципом детального равновесия. Концепция ароматического характера дублетного комплекса подтверждается примерами кинетических исследований.

Для случая, когда дублетный комплекс является промежуточным соединением, справедливо соотношение, данное М.И. Темкиным, которое аналогично соотношению свободных энергий и сходно с "принципом энергетического соответствия", данным в мультиплетной теории, но в отличие

от последнего оно определяет оптимальную стандартную гиббсову энергию, а не внутреннюю энергию дублетного комплекса.

Мультиплетная теория повлияла на формирование современных представлений о существовании явления катализа. Принцип энергетического соответствия в катализе стимулировал развитие работ по определению величин энергий связей между атомами в реагирующих молекулах и катализатором, нашедших свое развитие в работах академиков Г.К. Борескова, Х.М. Миначева, В.М. Грязнова, В.Б. Казанского (см. [40, 41]).

Академик Г.К. Боресков (Институт катализа СО АН СССР) писал: "Большой заслугой Баландина является использование представлений об оптимальной величине энергии промежуточного взаимодействия при решении задачи подбора катализаторов, с формулированием им в форме принципов энергетического соответствия мультиплетной теории. Применимость этого подхода не ограничивается, однако, схемами мультиплетной теории, а имеет общее значение. Он получил дальнейшее развитие и использование в работах Макишима с сотрудниками, Захлера и Фаренфорта, Темкина, Ройтера и Голодца, Тамару и Танака и автора..." [42].

Академик В.Б. Казанский (ИОХ АН СССР) разработал метод определения энергии активации переноса на реагирующее вещество протона на поверхности твердых тел типа кислотных катализаторов.

Профессор О.М. Полтораки (МГУ) представил переход от исходного состояния к продуктам в каталитических реакциях как цепь процессов перераспределения связей в промежуточном комплексе с сохранением взаимного расположения атомов и групп, образующих этот комплекс, что близко к представлениям мультиплетной теории.

В ряде работ А.А. Баландин указывал на перспективность использования корреляций энергетических характеристик с кинетическими в каталитических системах. Представления мультиплетной теории об энергетических корреляциях в методе вулканообразных кривых можно использовать в упрощенном виде без определения величин индивидуальных энергий связей и адсорбционного потенциала катализатора, а лишь путем сопоставления скорости реакции с энергетическими характеристиками промежуточного каталитического комплекса.

Академик АН КазССР Д.В. Сокольский (Институт органического катализа и электрохимии АН КазССР, Алма-Ата) установил, что активность катализаторов – переходных металлов – в каталитических реакциях с участием водорода является функцией величин энергий связей металл–водород и описывается кривыми типа вулканообразных кривых мультиплетной теории.

Такие же кривые были получены, как было показано выше, в исследованиях голландских ученых (см. [34]).

Академик Г.К. Боресков установил параллелизм в изменениях скоростей окисления водорода и метана на оксидных катализаторах с изменением обратных величин теплот образования этих оксидов. Для реакций окисления академик АН УССР В.А. Ройтер нашел также, что скорости определяются прочностью связи кислорода с поверхностью катализатора, приблизительно оцениваемой теплотой образования поверхностного оксида. При этом зависимость $\lg k$ от $1/Q$ (где k – константа скорости, а Q – теп-

лота образования оксида) имеет вид вулканообразной кривой, вершина которой отвечает наиболее активному катализатору. Это соотношение аналогично принятому в мультиплетной теории [35].

Ученик А.А. Баландина П. Тетени (ныне академик Венгерской академии наук) рассмотрел большой экспериментальной материал по гидрированию и гидронолизу органических соединений на металлических катализаторах. Для ряда металлов (Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) была установлена последовательность разрыва связей с металлом: $\text{OH-M} > \text{CO-M} > \text{CN-M} > \text{CC-M}$ в соответствии с ростом величин энергий связей в этом ряду, что согласуется с мультиплетной теорией. Кроме того, Тетени [43] использовал "метод трех реакций" для определения энергий связей с катализатором на большом числе катализаторов-металлов: железо, кобальт, никель, медь, рутений, родий, палладий, серебро, иридий, платина, золото. Найдены величины энергий связей Н-металл, О-металл, С-металл в хорошем согласии с мультиплетной теорией.

П. Тетени вспоминал: "После окончания аспирантуры я и дальше поддерживал связь с А.А. Баландиным, обращаясь к нему за советами. И несмотря на то, что некоторые результаты наших исследований не всегда согласовывались с некоторыми выдвинутыми Алексеем Александровичем представлениями, он относился к моим новым работам с прежним вниманием и большим интересом. Во время нашей последней встречи в Амстердаме (1964 г.) на III конгрессе по катализу мы обсуждали возможность сочетания двух механизмов (ступенчатого и одномоментного) дегидрирования циклогексана.

Мне пришлось побывать в различных каталитических лабораториях Великобритании, Италии, Голландии, Польши, ГДР и США. Во всех этих лабораториях и сейчас высоко ценят вклад А.А. Баландина в теорию катализа. Участвуя за последние годы в работе ряда международных конгрессов и симпозиумов по катализу, я все больше убеждался в том, что основы мультиплетной теории, а именно принципы структурного и энергетического соответствия строения катализатора и реагирующего вещества, должны учитываться в любой теории катализа" [2, с. 73].

На основе теории поля лигандов академик АН БССР Б.В. Ерофеев дал новую трактовку принципов структурного и энергетического соответствия, которую он рассматривал как квантово-механический эквивалент этих принципов. В целом эта трактовка – новая интерпретация явления катализа с позиций мультиплетной теории, хотя такой подход и имеет некоторые отличия от первоначальных положений мультиплетной теории (см. [40]).

Во-первых, согласно мультиплетной теории, при образовании каталитического комплекса происходит не делокализация связей, как принималось Б.В. Ерофеевым, а их деформация. Дальнейшая детализация состояния должна учитывать индивидуальность отдельных связей, природу заместителей при реагирующих атомах, энергию сопряжения и т.д. Так, Е.И. Клабуновским и сотрудниками [44] было показано, что наблюдавшиеся ранее некоторые случаи отступления от предсказаний мультиплетной теории последовательностей гидрирования С=О-связей в альдегидах и кетонах фуранового ряда удастся устранить, если учесть в расчетах

индивидуальные энергии связей отдельно для альдегидов и для кетонов.

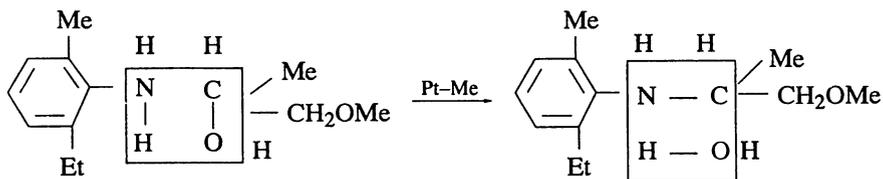
Возможно, этим объясняется и несовпадение некоторых экспериментальных данных с расчетными для превращений производных фурана на Ni- и Pt-катализаторах [4].

Во-вторых, мультиплетный комплекс не есть переходное состояние, на что указывал А.А. Баландин: "... при образовании промежуточной формы в катализе не обязателен полный разрыв химических связей". Тем самым мультиплетная теория развивала взгляды Д.И. Менделеева и Н.Д. Зелинского на причину катализа в результате деформации молекул.

Как показал А.А. Баландин, энергетические расчеты могут быть применены и к смешанным катализаторам, к которым можно отнести и металлические катализаторы, модифицированные оптически активными соединениями, образующими новый класс энантиоселективных катализаторов. В этом случае в каталитически активном промежуточном комплексе образуются центры двух родов: немодифицированные и модифицированные. Для однотипных реакций, протекающих по сходному механизму, т.е. для реакций образования энантиомеров, Я.Д. Фридман и Е.И. Клубуновский [45] нашли удовлетворительные корреляции энантиоселективности с величиной констант устойчивости комплексов Ni, Cu, Co с *S*-аминокислотами, моделирующих каталитически активные комплексы на поверхности катализатора, например [Ni-*S*-аминокислота]. В результате сопоставления были получены вулcanoобразные кривые, аналогичные кривым, используемым в энергетических расчетах мультиплетной теории. Это позволило прогнозировать состав катализатора, обладающего наибольшей энантиоселективной активностью (точка максимума на вершине кривой), с тем, однако, выгодным отличием от мультиплетной теории, что обе переменные – энантиоселективность и термодинамическая устойчивость комплексов – определяются из независимых экспериментов.

Уравнения мультиплетной теории, основанные на принципе энергетического соответствия в форме вулcanoобразных кривых, нашли дальнейшее подтверждение в ряде исследований в разнообразных реакциях.

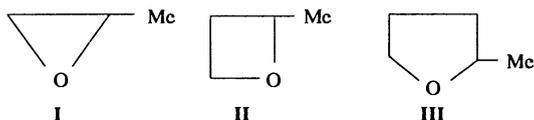
В 1991 г. М. Русек (фирма "Новартис", Базель, Швейцария) [46] изучил *N*-алкилирование пиридинов, протекающее согласно индексу дублетной реакции



над катализаторами Pt/SiO₂, промотированными различными металлами, и показал, что выход продукта (скорость образования) проходит через максимум с увеличением теплоты образования оксида добавленного металла (Sn или Mn) аналогично вулcanoобразной кривой мультиплетной теории.

В 1962 г. К. Хирота и Т. Уеда [47] изучили геометрический фактор в реакции H-D-обмена в *n*-ксилоле (по CH₃-группе (*a*) и по бензольному кольцу (*b*)) на ряде катализаторов и нашли линейную зависимость роста отношения (*b/a*) с увеличением параметра кристаллической решетки в ряду Ni-Rh-Pd-Pt. Зависимость сходна, как указывают авторы, с найденной А.А. Баландиным для дегидрогенизации изопропанола.

В 1977 г. Ф. Нотхейс и М. Барток [48] применили энергетические расчеты к реакциям гидрогенолиза и изомеризации 2-метилоксирана (I), 2-метилоксетана (II) и 2-метилоксолана (III), к вычислению теплот реакций разложения этих соединений на Ni- и Pt-катализаторах, используя данные по энергиям связей мультиплетной теории. Они нашли, что экспериментальные данные не согласуются с вычисленной последовательностью разрыва связей, а это объясняется стереохимическими факторами, обусловленными влиянием внеиндексных заместителей.



Вулканообразные кривые были получены [49–51] для дегидрогенизации циклогексана на оксидных катализаторах (TiO₂, MnO, Fe₂O₃ и Cr₂O₃ разного способа приготовления, см. [51]).

Особо следует остановиться на соотношении между энергией активации (ϵ) и энергетическим барьером реакции (E), имеющим вид

$$\epsilon = A - \gamma E,$$

которое лежит в основе энергетических расчетов мультиплетной теории. Соотношение этого вида, известное как соотношение свободных энергий, давно используется в органической химии. В катализе оно впервые применено А.А. Баландиным в его мультиплетной теории.

При электрохимическом изучении гидрогенизации в жидкой фазе на металлах это соотношение использовал Д.В. Сокольский в виде

$$\epsilon = 23,06\Delta\phi + B,$$

где $\Delta\phi$ – смещение потенциала катализатора в ходе реакции, B – константа.

Близкие к представлениям мультиплетной теории соотношения величин энергии активации и энергетического барьера реакции применены в работах Г.К. Борескова с сотрудниками, Э. Сабо и других в виде

$$\epsilon = \Sigma D_i - \alpha \Sigma D_j,$$

где величина α , равная, как и в мультиплетной теории, ³/₄, учитывает долю энергии образования новых связей (ΣD_j), необходимых для компенсации разрыва старых связей (ΣD_i). Величина ΣD_j как раз соответствует адсорбционному потенциалу q , принимаемому в мультиплетной теории и введенному в энергетические расчеты. Таким образом, видно, что здесь

уравнения мультиплетной теории используются просто в другом буквенном выражении

$$\epsilon = \Sigma D_i - \alpha \Sigma D_j = \alpha [q - (Q_{AB} + Q_{CD})],$$

где $Q_{AB} + Q_{CD}$ – сумма энергий связей, разрывающихся в реагирующей молекуле АВ и CD, согласно мультиплетной теории.

Таковы некоторые результаты применения основ мультиплетной теории в ряде работ по катализу.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРОВОДИВШИХСЯ ПОД РУКОВОДСТВОМ А.А. БАЛАНДИНА

Техническая и патентная литература свидетельствует о непрерывных поисках и внедрении новых катализаторов и каталитических процессов.

Катализ является передовым методом нефтеперерабатывающей промышленности. Так, каталитический крекинг основан на том, что тяжелые фракции нефти превращаются в легкие углеводороды, главным образом в бензин, над алюмосиликатным катализатором.

Методы катализа могут оказать существенную помощь в повышении антидетонационных свойств бензина, в снижении содержания серы в нефтепродуктах.

Каталитические методы легли в основу производства синтетического каучука. Первый промышленный способ его производства был предложен С.В. Лебедевым* и осуществлен сначала в СССР, а затем – значительно позднее – в Германии и Соединенных Штатах Америки. Этот способ состоит в получении из спирта бутадиена с последующей переработкой его в синтетический каучук.

Спирт раньше готовили из пищевого сырья, но потом его стали получать из нефтяных газов. Задача была решена с помощью каталитических способов. Вырабатываемый таким образом непищевой спирт может быть переработан затем в бутадием и синтетический каучук уже на существующих заводах. Найден также и прямой путь получения бутадиена из бутана и бутилена, газов нефтепереработки.

В США работы в 1939–1941 гг. по изысканию катализаторов получения бутадиена проводились под руководством академика В.Н. Ипатьева [52] (Северо-Западный университет, г. Эванстон, США) в лаборатории, которой впоследствии было присвоено его имя. Были найдены наиболее активные окиснохромовые катализаторы. Наибольшие выходы бутадиена в реакции дегидрирования бутиленов, полученные в то время, составляли 22% в расчете на пропущенный и 92% в расчете на разложившийся бутилен.

* Сергей Васильевич Лебедев (1874–1934) – химик-органик, академик АН СССР (с 1932 г.), профессор Военно-медицинской академии в Петрограде (с 1916 г.) и руководитель лаборатории нефти (с 1925 г.) Ленинградского университета, преобразованной (1928 г.) в лабораторию синтетического каучука. В 1926–1928 гг. разработал одностадийный промышленный способ получения бутадиена из этилового спирта. Под действием металлического натрия как катализатора полимеризацией бутадиена получил синтетический каучук (1928 г.). По способу С.В. Лебедева начала создаваться (с 1932 г.) отечественная промышленность синтетического каучука.

Под руководством Баландина были выполнены исследования, связанные с превращением бутана (содержащегося в значительных количествах в попутных нефтяных газах) в бутилен и бутилена в бутадиен; из последнего полимеризацией получают синтетические каучуки. Удачное аппаратное оформление этих процессов открывало широкие возможности практического перевода промышленности синтетического каучука с пищевого сырья (спирт) на непищевое. В лаборатории А.А. Баландина (ИОХ АН СССР) был разработан каталитический метод превращения этилбензола в стирол – важнейшую составную часть особо прочных синтетических каучуков. Исследования в этом направлении тесно связывали эту лабораторию с промышленностью и сулили большие экономические выгоды.

24 сентября 1943 г. на объединенном заседании отделений химических и технических наук АН СССР, на котором обсуждалась проблема "Пиролиз как путь химизации топливной промышленности", А.А. Баландин высказался за более широкое использование естественных газов, из которых можно получать синтетический каучук. "Возможность получить синтетический каучук из непищевого сырья, – говорил он, – очень заманчива" [53]. В связи с этим он выразил пожелание, чтобы "газы у нас были утилизированы наиболее рациональным образом".

Можно напомнить, что более ранние открытия таких технически важных катализаторов, как промотированное железо для синтеза аммиака, платиновый катализатор для окисления аммиака, металлоорганические катализаторы Циглера–Натта для полимеризации этилена, основывались на чисто эмпирических испытаниях различных веществ в качестве катализаторов. В противоположность этому А.А. Баландин и его сотрудники при подборе новых катализаторов в значительной степени руководствовались уже теоретическими принципами, вытекающими из мультиплетной теории. Этому способствовало и то, что разработка этой теории и переход к работе над основами теории предвидения каталитического действия в его лабораториях велись в значительной степени на материале практически важных реакций, а первым объектом исследования Баландина было дегидрирование углеводородов. Большой объем работы связан также с процессами гидрирования, имеющими значительный удельный вес в химической промышленности. В 60–70-е годы в теоретическом аспекте начали исследоваться и новые объекты – соединения, содержавшие в индексной группе не только атомы углерода, водорода и кислорода, но также атомы азота, хлора и др. В этих работах были также получены результаты, важные для промышленности.

Таким образом, исследования, проведенные под руководством А.А. Баландина, позволили не только сделать теоретические выводы и обобщения по ряду научных проблем, но и внести существенный вклад в совершенствование промышленных производств.

Ниже приведены некоторые результаты этих исследований, представляющие интерес с точки зрения использования их в народном хозяйстве.

1. Каталитическое дегидрирование углеводородов с целью получения мономеров

Получение бутадиена. Пионерские работы по исследованию процесса получения бутадиена дегидрированием бутана в бутилен и бутилена в бутадиен были проведены еще в предвоенные годы. Промышленный способ получения бутадиена, мономера синтетического каучука, из нефтяных углеводородов был внедрен в промышленность.

В 1941 г. А.А. Баландин, Н.Д. Зелинский, О.К. Богданова и А.П. Щеглова [54] значительно усовершенствовали процесс, производя исследования по оптимизации реакции, и нашли условия (180 мм рт.ст., 590°C, объемная скорость 0,78 с⁻¹), в которых бутадиен получался с выходом 28% в расчете на пропущенный и 80,4% в расчете на разложившийся. При этом в реакции не образовывались побочные продукты и катализатор не закоксовывался. Полученные выходы – самые высокие из описанных тогда в литературе. Эти процессы приобрели большое практическое значение.

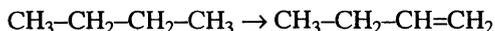
В 1946 г. А.А. Баландин, О.К. Богданова и А.П. Щеглова [55] детально изучили кинетику и механизм процесса.

Основываясь на мультиплетной теории А.А. Баландин вывел кинетические уравнения, применение которых позволило выработать оптимальные условия осуществления реакций гидрирования и дегидрирования.

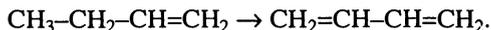
В 1958 г. А.А. Баландин, О.К. Богданова, Г.В. Исагулянц, М.Б. Нейман и Е.И. Попов [56] дегидрировали смеси бутана и бутилена, в молекулах которых был введен в качестве "метки" радиоактивный атом углерода, и установили этим методом, что образование бутадиена идет путем дегидрирования бутилена, но не бутана, причем скорость образования бутадиена из бутилена в 1000 раз превышает скорость его образования из бутана. Эти исследования в значительной степени послужили основой для развития работ на заводе синтетического каучука в г. Ярославле [57].

Таким образом, значительная часть производимого бутадиена могла быть получена двухстадийным методом:

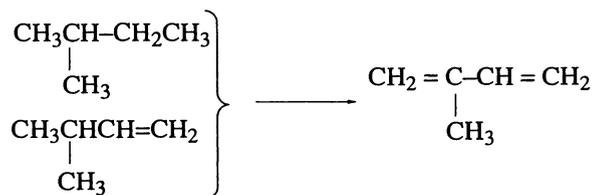
дегидрогенизацией бутана в бутилен:



и дегидрогенизацией бутилена в бутадиен:



В 50-х годах встал вопрос о получении каучуков на основе изопрена, получаемого по аналогии с бутадиеном дегидрированием изопентена и пентана.



Метод получения изопрена, важнейшего продукта для промышленности синтетического каучука, из нефтяного сырья экономически значительно выгоднее по сравнению с другими методами, например с получением изопрена из изобутилена и формальдегида.

Систематические исследования в этой области были начаты в 1953 г. Н.И. Шуйкиным с сотрудниками (см. [58]), а позднее М.А. Далиным с соавторами [59].

В эти исследования включился и А.А. Баландин, вернувшись из заключения в 1953 г.

А.А. Баландин, О.К. Богданова и А.П. Щеглова [60], исследуя каталитическую дегидрогенизацию изопентан-изопентеновых смесей при разбавлении водяным паром, нашли условия, при которых изопрен получается с выходом 38% в расчете на исходный изопентен, и 90% – на прореагировавшую смесь углеводородов. Испытание этого катализатора в полупромышленном реакторе адиабатического типа было проведено на Стерлитамакском заводе СК. В качестве сырья использовалась изопентан-изопентеновая фракция с содержанием изопентенов 68–80%.

Большой практический интерес представляет получение мономеров на основе ароматических углеводородов: стирола, дивинилбензола и их гетероциклических производных.

Еще в работе 1941 г. А.А. Баландин, Н.Д. Зелинский, Г.М. Марукян и О.К. Богданова [61] получили с хорошим выходом стирол дегидрированием этилбензола.



Группой сотрудников ИОХа АН СССР под руководством А.А. Баландина и Г.М. Марукян [63, 64] для получения стирола из этилбензола разработан активный и селективный оксидный катализатор, защищенный авторским свидетельством. Выходы стирола за один проход составляют 43–52 вес.% в расчете на пропущенный этилбензол и 88–91,8 вес.% – на разложившийся.

Испытания этого катализатора на модельной и стендовой установках осуществляли совместно с Центральной научно-исследовательской лабораторией Сумгаитского завода СК. В конце 1966 г. на этом заводе было приготовлено ~10 т катализатора. Его опытно-промышленные испытания проводили в реакторе адиабатического типа. Катализатор дал хорошие результаты по активности, селективности и применению вместо используемого железохромовокалиевого, что привело к увеличению объема производства стирола на 5–7% на существующем оборудовании.

Получение дивинилбензола. А.А. Баландин и А.А. Толстопятова [62] детально изучили кинетику дегидрирования этилбензола в его бинарных смесях с продуктом реакции – стиролом – и на основании этих данных нашли условия дегидрирования этилбензола в стирол и диэтилбензола в дивинилбензол с высокими выходами.



Для дегидрирования диэтилбензола в дивинилбензол А.А. Баландиным с сотрудниками был разработан активный катализатор, на который получено авторское свидетельство. При 620–630 °С и разбавлении диэтилбензола водой выход составил до 30–40 вес.% дивинилбензола. На основании этих данных на двух предприятиях построены цехи по синтезу дивинилбензола. Были разработаны также и другие смешанные оксидные катализаторы, содержавшие различные металлы и РЗЭ для дегидрирования алкил- и полиалкилбензолов и других соединений с целью получения мономеров – важных продуктов для промышленности СК, пластмасс, ионообменных смол и т.п. Были установлены оптимальные условия проведения реакции дегидрирования; синтезирован ряд гомологов и аналогов стирола с высокими выходами (до 40–70 вес.%): метилстирол, винилтолуол, *n*-диизопропенил-, фтор-, дибутенил- и 1-метил-4-изопропенилбензолы, хлор-, фтор- и аминостирола, кремнийстирола, стирола нафталинового ряда, 2-винил- и 2-пропенилтиофены, бутил- и изопропенилфенолы, 2- и 4-винил-, 2-метил-5-винилпиридины и др.

2. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз моно- и полисахаридов

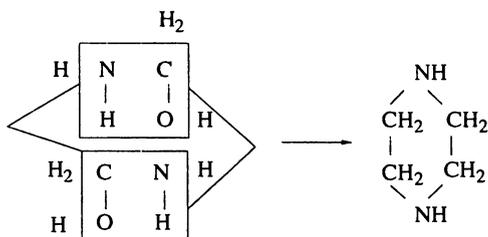
Получение сорбита. Гидролитическое гидрирование целлюлозы на рутениевом катализаторе имеет большое практическое значение, так как позволяет ценный для народного хозяйства сорбит получать из растительного непищевого сырья и по низкой стоимости. Сорбит применяется как сладкое вещество для больных диабетом, для получения витамина С и в других областях.

На основе мультиплетной теории катализа А.А. Баландиным и Н.А. Васюниной в ИОХе (см. [65]) был подобран высокоактивный катализатор – рутений – для реакции гидрирования моносахаридов в многоатомные спирты. Гидролитическое гидрирование протекает в присутствии системы катализаторов, состоящей из гомогенного гидролизующего катализатора фосфорной кислоты (0,7% в растворе) и гетерогенного гидрирующего катализатора – рутений на носителе (0,5% рутения к носителю). В результате этого процесса целлюлоза подвергается гидролитическому гидрированию с теоретически возможным выходом сорбита [66].

При совмещении реакций гидрирования и гидрогенолиза из моносахаридов могут быть получены также низшие полиолы (глицерин, 1,2-пропилен- и этиленгликоли). Такой совмещенный процесс протекает также в присутствии системы катализаторов: гомогенный катализатор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гетерогенный катализатор Ni/кизельгур. Процесс протекает с выходом глицерина 30% (в расчете на моносахариды) с одновременным образованием 25% 1,2-пропиленгликоля и 20% этиленгликоля. Позднее Н.А. Васюниной, Е.И. Клабуновскому и Г.С. Барышевой (1972 г.) удалось, используя данные, полученные ранее совместно с А.А. Баландиным, на 50%-м Ni/кизельгур поднять выход глицерина до 55–57%.

3. Каталитическая циклогидратация аминспиртов

Получение пиперазина. А.А. Баландин, А.А. Толстопятова, Е.И. Карпейская и Л.С. Горшкова [67] изучили процесс каталитической циклогидратации, в частности этаноламина, в пиперазин – ценный продукт для химико-фармацевтической промышленности. Предложен катализатор $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, позволивший получить пиперазин с выходом до 60%. Найдены оптимальные условия процесса: температура 200 °С, давление $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 250 атм.



А.А. Баландин, Л.Х. Фрейдлин и А.И. Лебедева [68] изучили кинетику разложения солей органических кислот, преимущественно формиатов, в расплаве. На этой основе в СССР было организовано заводское производство щавелевой кислоты из формиата натрия.

В работе [69] А.А. Баландин, Л.Х. Фрейдлин и Г.А. Фридман получили результаты по исследованию механизма каталитического гидролиза хлорбензола водяным паром, имеющие важное значение для промышленного получения фенола.

Промышленное производство эффективных гербицидов – монурона, диурона и других активных препаратов – в 60-х годах сдерживалось из-за отсутствия метода получения промежуточных продуктов их синтеза, главным образом 4-хлор- и 3,4-дихлоранилинов. Наиболее экономичным методом получения таких продуктов является каталитическое восстановление соответствующих хлорнитробензолов. В соответствии с мультиплетной теорией был найден катализатор селективного восстановления нитрогруппы без затрагивания связи $\text{C}-\text{Cl}$. Метод разработали А.А. Баландин и Н.П. Соколова с сотрудниками [70, 71], используя катализаторы на основе никеля, рутения и рения, приводящие с количественным выходом к хлоранилинам.



В последнее время этот процесс разрабатывается фирмой "Циба-Гейги" (Швейцария) с применением скелетного никелевого катализатора, модифицированного добавками амидинов с 97–99%-й селективностью [72].

Некоторые процессы нефтеперерабатывающей промышленности могут быть объединены с металлургическими, горнодобывающими процессами при "рудоконтактной газификации" (РКГ), предложенной В.В. Патрикеевым и А.А. Баландиным в 1958 г. (см. [73]).

Новый процесс рудоконтактной газификации представляет собой каталитический пиролиз тяжелых нефтяных остатков на бедных окисленными рудах как катализаторах. При этом получают непредельные и ароматические углеводороды и одновременно происходит восстановление и сульфидизация окисленных руд продуктами разложения тяжелых нефтяных остатков, что позволяет отделить затем соединения тяжелых металлов флотацией от пустой породы.

Наилучший результат получен с молибденовой рудой: выход ароматических соединений из гудрона составляет до 25,65%, а из отработанного катализатора – руды – извлекается до 90% молибдена. Положительные результаты были получены на опытно-промышленных установках.

Кроме указанных выше синтезов бутадиена и стирола для синтеза каучука, а также щавелевой кислоты А.А. Баландиным с сотрудниками разработаны следующие каталитические процессы, имеющие практическое значение: метиланилин из метанола и анилина; этерификация в паровой фазе; масляный альдегид из бутилового спирта окислением, а также дегидрогенизацией; фенол из хлорбензола без применения щелочи; этиловый спирт из этилового эфира; чистые бутиловый и гексиловый спирты из непредельных спиртов – отходов производства СК; реакция между бутаном и углекислотой с образованием водорода и оксида углерода и др.

Литература

1. Баландин А.А. Определение катализа // Вестн. АН СССР. 1947. № 4. С. 97–98.
2. Алексей Александрович Баландин: Очерки. Воспоминания. Материалы. М.: Наука, 1995. 300 с. (Очерки, воспоминания, материалы).
- 2а. Баландин А.А. Окисление и катализ по работам Мурэ // Журн. хим. пром-сти. 1927. Т. 4, № 8. С. 637.
3. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа: Структурные факторы в катализе. М.: Изд-во МГУ, 1963. Ч. I. 103 с.
4. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа: Энергетические факторы в катализе. М.: Изд-во МГУ, 1964. Ч. II. 243 с.
5. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Структурные факторы в катализе // Успехи химии. 1962. Т. 31. С. 1265–1308.
6. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Энергетические факторы в катализе // Там же. 1964. Т. 33. С. 549–579.
7. Баландин А.А., Эйдус Я.Т. О роли принципа сохранения валентного угла в мультиплетной теории катализа // Докл. АН СССР. 1945. Т. 49. С. 680–683.
8. Сокольский Д.В. К вопросу о принципах подбора катализаторов гидрогенизации в жидкой фазе // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 10. С. 178–186.
9. Баландин А.А., Егорова Н.П. Каталитические свойства пятиокисей ниобия и тантала // Докл. АН СССР, 1947. Т. 57. С. 255–258.
10. Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстопятова А.А. Исследование каталитической дегидрогенизации углеводорода и спиртов над металлическим рением // Там же. 1958. Т. 122. С. 227–230.
11. Kubicka H. Specific activity of technecium, rhodium, ruthenium, platinum and palladium in catalytic reactions of benzene with hydrogen // J. Catal. 1967. Vol. 12. P. 223–237.
12. Баландин А.А., Спицын Викт.И., Барсова Л.И., Дуженков В.И. Радиационный метод получения платиновых катализаторов // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 736–737.
13. Bond G.C. Catalysis by metals. N.Y.: Acad. press. 1962.
14. Hagen D.I., Somorjai G.A. The effect of gold on hydrogenolysis, isomerization and dehydrocyclization reactions on polycrystalline platinum and iridium foils // J. Catal. 1976. Vol. 41. P. 466–481.

15. Баландин А.А., Брусов И.И. Дегидрогенизационный катализ циклогексана в присутствии окиси хрома // Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. С. 18–36.
16. Schwab G.M., Rost F., Rudolph L. Optisch-asymmetrische Katalyse an Quartzkrystallen // Kolloid-Z. 1934. В. 68. Н. 2. S. 157–165.
17. Терентьев А.П., Клабуновский Е.И. К проблеме абсолютного асимметрического синтеза // Уч. зап. МГУ. 1951. Вып. 151, кн. 8. С. 145–180.
18. Пономарев А.А., Зеленкова В.В. К изучению фурановых соединений. IV. Опыт асимметрического синтеза спиратов и тетрагидрофурановых спиртов // Журн. общ. химии. 1953. Т. 23. С. 1543–1547.
19. Баландин А.А., Клабуновский Е.И., Петров Ю.И. Конфигурационные соотношения при стереоспецифическом катализе // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. С. 557–560.
20. Vönnemann H., Braun G.A. Enantioselective hydrogenation on platinum colloids // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1996. Vol. 35, N 17. P. 1992–1995.
21. Клабуновский Е.И. Стереоспецифический катализ. М.: Наука, 1968. 368 с.
22. Клабуновский Е.И., Веденягин А.А. Асимметрический катализ: Гидрогенизация на металлах. М.: Наука, 1980. 201 с.
23. Tai A., Kikukawa T., Sugimura T., Inoue Y., Osawa T., Fujii S. Highly efficient enantiodifferentiating hydrogenation over an ultrasonicated Raney nickel catalysts modified with tartaric acid // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1991. N 12. P. 795–796.
24. Поляков М.В. Адсорбционные свойства силикагеля и его структура // Журн. физ. химии. 1931. Т. 2. С. 799–805.
25. Dickey F.H. Specific adsorption // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 695–707.
26. Патрикеев В.В., Козаренко Т.Д., Баландин А.А. О специфической поликонденсации эфиров и аминокислот // Изв. АН СССР. ОХН. 1962. С. 170–171.
27. Morikara K., Kurokawa M., Kamata Y., Shimada T. Enzyme-like enantioselective catalysis over chiral "Molecular Footprint" cavities on a silica (alumina) gel surface // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. P. 358–360.
28. Smith G.V., Molnar A., Khan M.M., Ostgard D., Yoshida N. Characterization of palladium surfaces with (+)-apopinene: Correlation of reaction paths with surface features // J. Catal. 1986. Vol. 98. P. 502–512.
29. Баландин А.А., Клабуновский Е.И., Антик Л.В. Синтез и превращения дигидроантриненафтогидрохинона (К стереохимии катализа) // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 2189–2192.
30. Баландин А.А. К теории подбора катализаторов // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 793–804.
31. Баландин А.А., Пономарев А.А. О закономерностях в последовательных каталитических превращениях фурановых производных при их гидрировании // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 503–511.
32. Баландин А.А., Толстопятова А.А., Наумов В.А. Об энергиях связей элементов-органогенов с поверхностью окисных катализаторов // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. С. 825–828.
33. Баландин А.А., Кукина А.И. Влияние гезезиса на специфичность катализаторов // Докл. АН СССР. 1949. Т. 64. С. 65–68.
34. Schuit G.C., van Reijen L.L., Sachler W.M.H. Regularities in the catalytic activities of metals // Actes du II Congre International de Catalyse. Paris: Technip. 1961. Т. 1. P. 893–915.
35. Голодец Г.И., Ройтер В.А. Использование термодинамических характеристик веществ и реакций при подборе катализаторов // Укр. хим. журн. 1963. Т. 29. С. 667–670.
36. Тренел Б. Вклад А.А. Баландина в теорию гетерогенного катализа // Катализ: Вопросы теории и методы исследований: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 44–72; Advances in Catalysis. 1952. Vol. 3. P. 1–25.
37. Гриффитт Р. Геометрический фактор в катализе // Катализ: Вопросы теории и методы исследований: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 73–99; Advances in Catalysis. 1950. Vol. 1. P. 91–114.
38. Клабуновский Е.И. Мультиплетная теория гетерогенного катализа: Теория подбора катализаторов академика А.А. Баландина: Лекция. 25.06.1991. Технологический институт. Муроран. Япония; Теория подбора энантиоселективных катализаторов, основанная на мультиплетной теории катализа А.А. Баландина: Лекция. Семинар по катализу 21.05.1992. Федеральный технологический институт. Цюрих. Швейцария; Основные принципы катализа с точки зрения мультиплетной теории катализа: Лекция. 22.11.1993.

- Невшательский университет. Швейцария; Общие принципы подбора энантиоселективных металлических катализаторов, модифицированных аминокислотами с точки зрения мультиплетной теории катализа А.А. Баландина: Лекция. 22.02.1994. Отдел металлокомплексного синтеза. Институт Дебая. Утрехт. Нидерланды; Историческое развитие мультиплетной теории гетерогенного катализа А.А. Баландина: Биографические данные по архивным материалам: Лекция, 23.11.1996. Бременский университет. Германия; Теория подбора гетерогенных асимметрических катализаторов энантиоселективной гидрогенизации β -кетозэфиров в β -гидроксиэфир с точки зрения мультиплетной теории гетерогенного катализа Баландина: Лекция 27.04.1998. Факультет математической и технической химии. Технологический университет. Дрезден. Германия; Общие принципы подбора энантиоселективных металлических катализаторов с точки зрения мультиплетной теории: Лекция. Университет Карла Эберхардта. Институт неорганической химии, Коллоквиум по неорганической химии. 22.04.1997. Тюбинген. Германия; Теория подбора катализаторов с точки зрения мультиплетной теории А.А. Баландина: Архивные материалы биографии академика А.А. Баландина: Лекция. 24.04.1997. Семинар по катализу. Институт по исследованию угля Макса Планка. Мюльхайм. Рур. Германия.
39. *Темкин М.И.* Об основаниях мультиплетной теории гетерогенного катализа А.А. Баландина // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, вып. 3. С. 533–546.
 40. *Миначев Х.М., Клабуновский Е.И.* К развитию мультиплетной теории гетерогенного катализа // Вестн. АН СССР. 1980. № 7. С. 74–81.
 41. *Руденко А.П.* Алексей Александрович Баландин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. Т. 35, № 3. С. 203–213.
 42. *Боресков Г.К.* Некоторые возможности предвидения каталитической активности твердых катализаторов окислительно-восстановительных реакций // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8, № 5. С. 1020–1033.
 43. *Тетени П.* Энергии связей атомов-органиогенов с металлами-катализаторами // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1967. Vol. 54, N 3/4. P. 267–276.
 44. *Кожеевников В.С., Клабуновский Е.И., Маматов Ю.М., Петров Ю.И.* Влияние давления на стабильность гидрогенизации фурфурилиденацетона на скелетном никелевом катализаторе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 612–616.
 45. *Фридман Я.Д., Клабуновский Е.И.* Зависимость энантиоселективности металлических катализаторов, модифицированных комплексообразующими реагентами, от констант устойчивости комплексных соединений // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21, № 5. С. 1199–1207.
 46. *Rusek M.* Effect of promoters on Pt/SiO₂ catalysts for the N-alkylation of sterically hindered anilines in the vapor phase // Heterogeneous catalysis and fine chemicals. II / Ed. M. Guisnet et al. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1991. P. 359–365.
 47. *Hirota K., Ueda T.* The geometric factors of catalysis in the isotopic exchange reaction of paraxylene with deuterium oxide // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. Vol. 35. P. 1900.
 48. *Notheisz F., Bartok M.* The chemistry of diols and oxacycloalkanes. XLIII. A theoretical study of the reaction pathways of metal-catalysed transformations of 2-methyloxacycloalkanes on the basis of thermodynamical calculations and the multiplet theory // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1977. Vol. 95. P. 335–344.
 49. *Whittingham M.S.* Volcano plots and cyclohexane dehydrogenation // J. Catal. 1977. Vol. 50. P. 549–550.
 50. *Wagh M.S.* Volcano relationship for catalysts of dehydrogenation of cyclohexane on oxides // J. Catal. 1976. Vol. 45. P. 268–269.
 51. *Гати Д., Манди Т.* Применение электронной и мультиплетной теории в исследовании каталитических свойств окиси хрома с добавками окиси молибдена // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. Докл. 42. С. 431–441.
 52. *Grosse A.V., Ipatieff V.N.* Catalytic dehydrogenation of gaseous paraffines // Ind. Eng. Chem. 1940. Vol. 32. P. 268–272.
 53. Архив РАН, ф. 463, оп. 1, д. 207, л. 55.
 54. *Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К., Щеглова А.П.* О каталитической дегидрогенизации бутилена в бутадиев // Каучук и резина. 1941. № 4. С. 4–7.
 55. *Баландин А.А., Богданова О.К., Щеглова А.П.* Кинетика дегидрогенизации бутилена над хромовым катализатором // Изв. АН СССР. ОХН. 1946. С. 497–513.
 56. *Баландин А.А., Богданова О.К., Исагулянц Г.В.* и др. Применение радиоуглерода

- для сравнения скоростей дегидрогенизации бутана и бутилена // Там же. 1958. С. 18–23.
57. Фриштейн И.Л. Промышленный метод переработки *n*-бутана в дивинил // Химическая переработка нефтяных углеводородов: Тр. Всесоюзного совещания по комплексной переработке нефтяных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 632–637.
 58. Шуйкин Н.И., Добрынина Т.П., Тимофеева Е.А., Егоров Ю.П. Каталитическая дегидрогенизация изопентана // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. С. 952–953.
 59. Мамедалиев Ю.Г., Далин М.А., Шахмamedова А.З. Каталитическая дегидрогенизация изопентена в изопрен // Докл. АН АзССР. 1955. Т. 11. С. 811–817.
 60. Богданова О.К., Шеглова А.П., Баландин А.А. Каталитическая дегидрогенизация изопентан-изопентеновых смесей // Изв. АН СССР. ОХН, 1959. С. 350–352.
 61. Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Марукян Г.М., Богданова О.К. Получение стирила каталитической дегидрогенизацией этилбензола // Журн. прикл. химии. 1941. Т. 14. С. 161–172.
 62. Баландин А.А., Толстопятова А.А. Исследование скорости дегидрогенизации этилбензола в его бинарных смесях со стирилом, толуолом и бензолом // Журн. общ. химии. 1948. Т. 18. С. 865–873.
 63. Баландин А.А., Марукян Г.М. Сравнительная скорость каталитической дегидрогенизации моно- и диалкилбензолов // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 219–222.
 64. Баландин А.А., Шуйкин Н.И., Марукян Г.М., Брусов И.И. и др. Получение дивинилбензола каталитической дегидрогенизацией диэтилбензола // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. С. 2566–2570.
 65. Баландин А.А., Васюнина Н.А., Барышева Г.С., Чепиго С.В. Катализаторы гидрирования полисахаридов // Изв. АН СССР. ОХН, 1957. С. 392.
 66. Васюнина Н.А., Барышева Г.С., Баландин А.А. Каталитические свойства рутения в реакции гидрирования моносахаридов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 848–854.
 67. Карнейская Е.И., Толстопятова А.А., Баландин А.А., Горщикова Л.С. Исследование стадийного механизма каталитического синтеза пиперазина из моноэтанолamina // II Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1966. С. 122–123.
 68. Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Лебедева А.И. О последовательных стадиях термического превращения формиатов в оксалаты // Изв. АН СССР. ОХН. 1941. С. 275–288.
 69. Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Фридман Г.А. Исследование парофазного гидролиза хлорбензола в присутствии фосфатного катализатора // Там же. 1957. С. 1328–1332.
 70. Соколова Н.П., Баландин А.А., Максимова М.П., Скульская З.М. О каталитическом восстановлении хлорнитробензолов в хлоранилины. I. Восстановление в присутствии никелевых катализаторов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1885–1891.
 71. Соколова Н.П., Баландин А.А., Максимова М.П., Скульская З.М., О каталитическом восстановлении хлорнитробензолов в хлоранилины. II. Применение рутения в реакции восстановления хлорнитробензола // Там же. 1966. С. 1891–1895.
 72. Baumeister P., Blaser H.U., Scherer W. Chemoselective hydrogenation of aromatic chloronitro compounds with amidine modified nickel catalysts // Heterogeneous catalysis and fine chemicals. II. Ed. M. Guisnet et al. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 321–328.
 73. Патрикеев В.В., Баландин А.А., Митрофанов С.И., Орлова К.Н. Рудоконтактная газификация как способ получения мономеров // Синтез и свойства мономеров. М.: Наука, 1964. С. 17–21.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

УСПЕХИ СОВЕТСКОЙ ХИМИИ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА И КИНЕТИКИ *

А.А. Баландин

В дореволюционной России химия стояла вполне на уровне своего времени, но развивалась почти только в лабораториях высших учебных заведений, преимущественно университетов, которых было немного. После Октябрьской революции число высших учебных заведений значительно выросло; химия перешагнула за порог высшей школы. Были созданы большие научно-исследовательские химические институты, в том числе институты Академии наук и отраслевые. Развилась химическая промышленность, которой почти не было в царской России. Как известно, в настоящее время вопрос о дальнейшем усилении химической промышленности считается одной из важнейших государственных задач СССР. Химические лаборатории не только увеличились в числе в центре, но появились и на периферии. На фоне этого быстрого роста химии и следует рассматривать развитие кинетики и катализа в СССР.

В СССР выходит несколько десятков, если считать прикладные, химических журналов, и в большинстве из них имеются статьи по катализу; много также работ и по кинетике. (...) Сначала мы коснемся кинетики, а затем катализа.

До революции по кинетике работали крупные русские ученые: Меншуткин, Бах, Шилов и другие, однако таких исследований, которые были бы посвящены кинетике каталитических реакций, было не так много. Кроме того, это были исключительно реакции в растворах.

В период после революции основной интерес в кинетике переместился на газовые реакции, чему способствовало появление к тому времени надежной вакуумной техники. Позднее полученные результаты были с успехом перенесены на реакции в жидкости, в особенности на реакции полимеризации. Главные работы по кинетике газовых реакций в Советском Союзе выполнены академиком Семеновым и его школой, к которой относятся Загулин, Зельдович, Ковальский, академик Кондратьев, Нейман, Соколик, Франк-Каменецкий, Харитон, Эмануэль и многие другие.

* Доклад прочитан на Конференции по катализу и химической кинетике в г. Вроцлаве (Польская Народная Республика, 1958 г.). Опубликовано в 1960 г. в "Трудах Конференции..." на польском языке (Kataliza i kinetyka chemiczna. Warszawa: Publ. PWT, 1960. P. 9–20). Из личного архива А.А. Баландина.

Успех в значительной степени был достигнут благодаря применению новых физических методов к изучению химических реакций, методов как экспериментальных, так и теоретических. Эти работы в настоящее время особенно интенсивно ведутся в Институте химической физики (основанном в 1927 г.), директором которого является академик Семенов.

Основные результаты этих работ состоят, во-первых, в создании теории разветвленных цепных реакций и, во-вторых, в создании тепловой теории горения и взрывов. Работы по разветвленным цепным реакциям академика Семенова заслужили особенно большую известность, ему (и английскому химику Хиншелвуду) была присуждена за них Нобелевская премия. Теория этих реакций получила большое применение для использования атомной энергии. Теория горения, созданная советскими учеными, не могла не сыграть свою роль при успешном запуске в Советском Союзе искусственных спутников Земли. Оказалось успешным применение теории цепных реакций к важным реакциям получения высокополимеров из мономеров.

Разветвление цепей и их обрыв на стенках реакционных сосудов были открыты академиком Семеновым и работниками его лаборатории и одновременно Хиншелвудом с сотрудниками. Первые исследования здесь касались окисления фосфора и серы кислородом. Все разраставшееся исследование показало, что цепные реакции, которые были раньше известны фактически только в фотохимии, наоборот, очень распространены в природе. До цепных реакций академик Семенов изучал физические процессы ионизации газов вследствие столкновения и пробой диэлектриков – процессы, которые тоже протекают лавинообразно. Перенесение представлений, полученных при изучении этих явлений, в область химии оказалось чрезвычайно плодотворным и здесь получило развитие, значительно превышающее их развитие в физике. Теория цепных реакций академика Семенова является очень совершенной количественной теорией и правильно передает самые разнообразные стороны явления: зависимость скорости реакции от концентрации, температуры, давления, наличия примесей, размеров сосуда и т.д. Теория передает интересное явление вырожденного взрыва. Очень важно, что теория способствовала постановке новых экспериментов и открытию новых фактов.

Результаты своих работ академик Семенов изложил в двух книгах: "Цепные реакции" (1934) и "О некоторых проблемах химической кинетики" (1954).

В первой из них формулируются основы теории цепных реакций (возникновение, развитие, разветвление, обрыв цепей, влияние стенок и т.д.) и разрабатывается математическая теория этих реакций. В книге устанавливаются известные четыре критерия цепных реакций: существование верхнего и нижнего пределов давлений (или концентраций), влияние размеров сосуда, существование индукционного периода, влияние ингибиторов. Критически разбираются все известные в то время цепные реакции.

Во второй книге, вышедшей через 20 лет, академик Семенов главное внимание обращает на химическую сторону цепных реакций. Показывается, что носителями цепи являются свободные радикалы (а не воз-

бужденные молекулы, как предполагалось раньше). Далее рассматриваются реакции монорадикалов – свободных атомов водорода, галоидов и т.д.; свободного гидроксила, углеводородных радикалов и других, рассматриваются присоединение по кратной связи, распад радикалов, их изомеризация, а также реакции бирадикалов, в частности метиленового радикала и двухвалентного атома кислорода и др. Устанавливается очень интересное линейное соотношение между теплотой реакции U и энергией активации реакций ϵ между молекулами и радикалами: $\epsilon = A - 0,75U$. Много нового по сравнению с первой книгой имеется в части, касающейся инициирования и обрыва цепей: диссоциация и обрыв радикалов, иницированных ионами, ион-радикалами и стенками сосудов. Совсем новым является раздел о конкуренции между цепными молекулярными и ионными реакциями. Рассматривается много реакций органических веществ.

Как известно, полимеризационные процессы бывают трех типов: радикальные, ионные и гидролитические, для которых характерны свои иницирующие вещества и различный характер реакции. Изучению механизма и кинетики этих процессов в растворе советские химики уделяют сейчас большое внимание. Сначала это направление шло своим отдельным путем, но в последнее время идеи цепной теории здесь получили всеобщее признание. Особенно исследован первый тип полимеризации, к которому полностью применима теория цепных процессов. Впервые это было показано академиком Медведевым, который в дальнейшем вместе с сотрудниками много работал в этой области. Кинетикой полимеризационных процессов кроме академика Медведева занимался ряд исследователей: Коршак, Долгоплоск и др. Новые интересные реакции теломеризации нашли академик Несмеянов и Фрейдлина. Говоря об исследовании полимеризации, следует указать также на более ранние работы академика Лебедева. Большие успехи в получении свободных радикалов, главным образом фосфорсодержащих, имеет академик Арбузов. В этой связи следует упомянуть также о работах Разуваева.

Что касается тепловой теории горения и взрывов, то здесь задача состояла в определении влияния на кинетику газовых реакций различных физических факторов, не связанных непосредственно с самой химической реакцией: теплопроводности, диффузии и др. Первым результатом в этой области явилась количественная теория теплового воспламенения Семёнова, в которой последнее рассматривается как нарушение теплового равновесия в результате отвода, вследствие теплопроводности, того тепла, которое выделяется при реакции. За этим последовали теории Франк-Каменецкого, Тодеса и, наконец, Зельдовича. Из этой же школы вышли работы Соколика. Из работ других школ здесь следует отметить работы Предводителя с многочисленными сотрудниками.

Теория горения, распространения пламени и взрывов носит, скорее, физический, чем химический, характер и поэтому мы на ней подробно не останавливаемся. Несколько особняком стоят работы по кинетике газовых реакций в электрозарядах, – Кобозева, Шехтер, Баландина, Эйдуса и др. Количественную теорию здесь разрабатывал Васильев.

В 1955 г. в Москве состоялась многолюдная конференция по ки-

нетике, катализу и реакционной способности. Ее труды, которые были изданы, отражают состояние этих вопросов в СССР к этому времени.

Перейдем теперь к катализу. В отличие от кинетики уже в старой России было много работ по катализу. Здесь можно отметить работы Зелинского, Ипатьева, Арбузова, Коновалова, Кижнера, Фокина, Орлова и многих других. Как и в других странах, некоторые важные работы по катализу считались относящимися к органической химии, например работы Густавсона по действию хлористого и бромистого алюминия на углеводороды, Кучерова по гидратации ацетилен, Фаворского по ацетиленалленовой перегруппировке, проходящей в присутствии едкого калия, Чичибабина по образованию гетероциклических соединений над окисью алюминия и т.д.

Целый ряд основных каталитических методов зародился в России, а затем распространился по всему миру; к их числу относятся метод высоких давлений и гидрирование в жидкой фазе (в том числе гидрогенизация жиров). После революции многие из названных ученых интенсивно работали в СССР, создав школы своих учеников. Кроме того, отчасти на этой основе, появились и новые школы и направления. Число работ в настоящее время чрезвычайно возросло по сравнению с прошлым. Стало возможным к исследованию каталитических явлений и катализаторов применять новую технику. В последние десятилетия стало известно очень много новых процессов и новых катализаторов. Катализ получил громадное практическое значение как в лаборатории, так и в промышленности и стал передовым методом современной химической технологии. Формируется новый раздел науки – каталитическая химия – с ее тремя большими разделами: 1) каталитическим синтезом, 2) кинетикой и исследованием механизма реакций и 3) исследованием и созданием катализаторов. Советские химики внесли значительный вклад в каждый из этих разделов. В настоящее время в Советском Союзе имеется Ученый совет по проблеме "Научные основы подбора катализаторов", состоящий из ведущих ученых в области катализа и имеющий целью стимулировать работы и координировать планы в этой области.

Укажем на некоторые из достижений в области каталитического синтеза в СССР. Прежде всего здесь следует отметить развитие химии углеводородов, преимущественная часть которой является каталитической. Главными здесь, безусловно, являются работы академика Зелинского и его школы. Перечислим найденные здесь реакции. Сюда относятся: избирательная дегидрогенизация многочисленных шестичленных циклических углеводородов над платиновым, палладиевым и никелевыми катализаторами (Зелинский), дегидрогенизация углеводородов с другими циклами и с открытыми цепями над окисными катализаторами (Баландин), в том числе каталитическое получение бутадиена и изопрена путем дегидрогенизации (Баландин, Богданова и др.). Особенно большое значение приобрела ароматизация парафиновых углеводородов, открытая в СССР одновременно тремя группами исследователей (академика Казанского и Платэ; Молдавского; Каржева). В последнее время удалось также замкнуть пятичленные циклы при катализе парафинов (Казанский, Либерман). Интересна реакция перераспределения водорода между не-

сполна гидрированными ароматическими углеводородами – так называемый необратимый катализ (Зелинский, Левина).

Большое внимание уделяется советскими катализаторами гидрированию (в том числе деструктивному) и гидронолизу. Найдена реакция размыкания пятичленных циклов над платиной (Зелинский, Казанский), в последнее время детально изучается подобное размыкание при гидронолизе других циклов: четырех- и трехчленных (Казанский, Лукина). Было найдено также, что в присутствии никеля и других катализаторов с парами воды все летучие углеводороды превращаются в углекислоту и водород (подобно тому, как при обычном сгорании в кислороде они дают углекислоту и воду); реакция идет ступенчато и ее можно применить, например, для получения гомоядерной ароматики (Словохотова, Баландин). Найдены были реакции изомеризации под влиянием хлористого алюминия: взаимные переходы циклов (Зелинский, Турова-Поляк) и изомеризация углеводородов с открытой цепью (Молдавский). Здесь же следует упомянуть о работах по деструкции углеводородов в присутствии хлористого алюминия (Зелинский) и алюмосиликатов (Фрост), подкрепивших гипотезу об органическом происхождении нефти и имевших важное практическое значение, а также об интересной реакции гидрополимеризации непредельных углеводородов (Наметкин).

К катализу кислородсодержащих соединений прежде всего относится превращение этилового спирта в бутадиев (академик Лебедев). На этой реакции основано крупное промышленное производство синтетического каучука. Именно в СССР впервые была развита эта промышленность и лишь в дальнейшем – в Германии и в США. Этиловый спирт получается в настоящее время из непищевого сырья при помощи также каталитических реакций: гидратации этилена или же сбраживания сахаров, получаемых при гидролизе древесины. Механизм лебедевской реакции был изучен Гориным.

Интересна, хотя и не получила столь большого практического значения, другая реакция спиртов: их превращение в сложные эфиры над медным и цериевым катализаторами (Долгов).

Особенно большой интерес представляет реакция взаимного превращения гетероциклов над окисью алюминия, окисью хрома и т.д. (Юрьев). Так, фуран с аммиаком дает пиррол, а с сероводородом – тиофен и т.п. Эта реакция имеет очень общий характер и была распространена на большое число гетероциклических соединений, в том числе в последнее время – на селенофен. Возможности этой реакции еще далеко не исчерпаны.

Что касается изучения механизма катализа и его кинетики, то здесь прежде всего следует остановиться на теориях катализа, разрабатываемых в СССР.

Теория промежуточных соединений основывается на положении, что реагирующие молекулы вступают с катализатором в кратковременное химическое взаимодействие с образованием промежуточных активных соединений и что это делает возможным протекание реакции по новому реакционному пути, обеспечивающему большую скорость реакции. При больших различиях во взглядах на конкретный характер

промежуточных соединений их существование принимается многими исследователями.

Прежняя теория Сабатье и других, согласно которой промежуточными являются фазовые соединения, например гидрид никеля в гидрогенизации, как в СССР, так и за границей была заменена теорией поверхностных химических соединений.

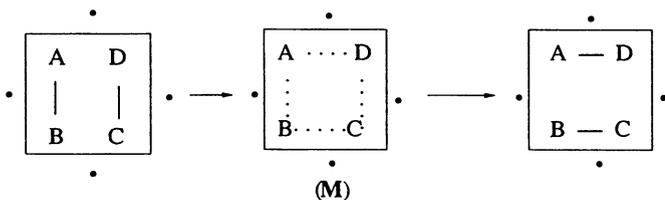
В гетерогенном катализе промежуточные соединения образуются на поверхности твердого катализатора. Вследствие этого их свойства не идентичны со свойствами соответствующих объемных соединений. Кроме того, энергия связи в этих поверхностных соединениях и другие их свойства дискретны, и могут изменяться в определенных пределах в зависимости от степени заполнения поверхности. Суждение о свойствах промежуточных поверхностных соединений делается на основании исследования хемосорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора в условиях, близких к имеющим место при осуществлении каталитических реакций, и изучения химических реакций хемосорбированных веществ. Вопросу о поверхностных соединениях уделяется большое внимание в ряде работ (академик Теренин, Боресков, Лепинь, Топчиева, Киселев и др.).

Изучение промежуточных соединений имеет значение в сочетании с прямыми физическими методами исследования состояния сорбтива. В этом отношении весьма перспективны работы по изучению оптическими методами хемосорбированных молекул (Теренин), работы по электрическому состоянию адсорбированных молекул и по обнаружению в адсорбционном слое свободных атомов и радикалов с помощью парамагнитного резонанса.

Теория поверхностных промежуточных химических соединений, безусловно, содержит в себе здоровое ядро, так как считает, что катализ происходит под действием химических сил. Однако она не достаточна; ей противоречит то, что хемосорбированные молекулы слишком прочно связаны с катализатором и обычно тормозят катализ (например, активированно адсорбированный водород). Кроме того, эта теория не учитывает данных о строении материи, хотя такой учет и не находится с ней в противоречии.

Мультиплетная теория, выдвинутая и разрабатываемая академиком Баландиным, представляет геометрическое и энергетическое направление в катализе. Она основывается на современном учении о строении вещества. Согласно этой теории, катализ происходит под действием химических сил. Эти силы характеризуются химическими связями, которым свойственны определенная длина (межатомное расстояние) и энергия (энергия диссоциации). Вследствие малого радиуса действия химических сил атомы взаимодействуют при соприкосновении. Поэтому в реакциях должны участвовать не молекулы целиком, а отдельные их атомы, которые, согласно сказанному, должны соприкоснуться между собой. В каталитической реакции в определенный момент времени реагирующие атомы должны соприкоснуться и с катализатором.

На основании этих соображений мультиплетная теория выделяет в так называемый индекс реакции те атомы, которые выступают с катализатором в промежуточный активный комплекс (М).



В результате реакции химические связи перераспределяются так, как указано выше. Точки обозначают активные центры, которые в случае некоторых реакций отсутствуют.

При атомах А, В, С, D могут находиться заместители, остающиеся неизменными в результате реакции, но влияющие на длину и энергию связей внутри индекса, а следовательно, и на скорость, и на константу равновесия реакций. Теория не требует, чтобы все атомы индекса соприкасались с катализатором одновременно; стадийность может быть установлена опытами с мечеными атомами.

Исходя из мультиплетной теории катализа была разработана детальная классификация, основанная на химическом признаке – природе атомов и связей в индексе. Вместо общего случая атомов А, В, С и D в индексе можно подставить обозначения конкретных атомов, находящихся в реагирующих частях молекул. Мультиплетная классификация систематизирует имеющийся экспериментальный материал и предсказывает еще неизвестные реакции, из которых многие были затем открыты. Очень важно, что в классификации каждому типу реакции соответствуют свои катализаторы.

Физический смысл схемы дублетной реакции состоит в следующем: реакция облегчается, когда реагирующие атомы налагаются на поверхность катализатора, а именно входят в ложбины поверхностной части кристаллической решетки. Эти ложбины играют роль свободных валентностей, потому что именно туда поместились бы атомы при кристаллизации. Поэтому реагирующие атомы неизбежно должны соприкасаться с несколькими атомами решетки. Попадание атома в слишком глубокую ямку означает устойчивое состояние активированной адсорбции, чаще всего тормозящее катализ. Предельным случаем деформации будет полный разрыв на радикалы.

Из сказанного сразу вытекает, что исходные молекулы при катализе должны находиться в монослое, прилегающем к катализатору; это, действительно, было доказано. Они должны быть ориентированы своими реагирующими частями к поверхности. Это тоже согласуется с опытными кинетическими данными. Избирательность катализа оказывается связанной с ориентацией молекул.

Из всех этих соображений мультиплетная теория выводит принципы структурного и энергетического соответствия в катализе.

Принцип структурного соответствия связан с тем, что современные сведения о форме и размерах молекул и о решетках кристаллов позволяют строить модели мультиплетных комплексов. Дегидрогенизация циклогексана и его производных над металлическими катализаторами по мульт-

типлетной теории передается секстетной моделью, где шестичленное кольцо ложится плоско на грань Pt и т.п.

Модель предвидит, что катализаторами здесь могут быть только металлы, и притом только кристаллизующиеся в системах кубической (гранцентрированные кубы, решетка A1) и в гексагональной (решетка A3), так как только на октаэдрических гранях первой и на базопронаходящих второй встречается требуемое расположение атомов. Кроме того, атомные радиусы металлов катализаторов должны лежать в определенных пределах. Иначе атомы H в циклогексане или будут слишком удалены от притягивающих их атомов катализатора, или кольцо не наложится на решетку. Теория полностью подтверждается имеющимися экспериментальными данными. Она показывает, почему, например, Pt, Pd или Ni являются катализаторами рассматриваемых реакций, а, например, Ca, Se или Fe не являются таковыми. Не так давно найдено, что бензол гидрируется на рении и это подтверждает предвидение теории.

Согласно секстетной модели, бензол может гидрироваться также на смешанных катализаторах с возрастающим содержанием одного из металлов, но лишь до тех пор, пока имеется требуемая структура. Это подтверждено рентгенографическими измерениями на смешанных кристаллах Ni, Co, Fe, Pd и Ag.

На окислах дегидрогенизация идет по реберному механизму, который был подвергнут детальному исследованию.

В мультиплетном комплексе валентные углы стремятся сохранить свое значение, и поэтому в дублете должно существовать оптимальное для реакции расстояние K-K.

Рубинштейн рентгенографически и кинетически изучал активность катализаторов из MgO относительно дегидрогенизации и дегидратации бутилового спирта. В зависимости от способа приготовления MgO параметр решетки d , т.е. межатомное расстояние, несколько меняется. Рубинштейном установлено существование оптимального параметра для катализа (при одинаковой степени дисперсности), что является важным подтверждением мультиплетной теории. Более того, оказалось, что для дегидрогенизации оптимальный параметр меньше, чем для дегидратации, в согласии с тем, что межатомное расстояние для связи O-H ($d = 1,01 \text{ \AA}$) меньше, чем для связи C-O ($d = 1,45 \text{ \AA}$), тогда как длины остальных связей остаются одинаковыми. Подобно этому над окислами Nb и Ta ($d = 1,47$ и $1,49 \text{ \AA}$) спирты дегидратируются, тогда как над окислами, где атомные расстояния меньше ($d = 1,36 \text{ \AA}$), спирты преимущественно дегидрируются (Баландин, Егорова).

Дублетная дегидрогенизация углеводородов с открытой цепью усиленно разрабатывалась в последнее время, потому что она дает вещества, важные для синтеза каучука из нефти.

Принцип энергетического соответствия вытекает из следующих соображений. Согласно мультиплетной теории, энергетический барьер реакции равен энергии образования E' или разложения E'' мультиплетного комплекса (M). В дублетной реакции разрыв связей A-B и C-D облегчается образованием связей атомов A, B, C, D с катализатором K:

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}).$$

Для распада **M** соответственно имеем

$$E'' = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}),$$

где Q – энергия связи. Энергии связи можно определить из термохимических, оптических, адсорбционных опытных данных. Энергетические барьеры связаны с энергией активации линейной зависимостью, такой же, какая была найдена Семеновым и о которой было уже упомянуто: $\varepsilon = A - 0,75E$.

На основании мультиплетной теории было разработано также два метода определения энергий связи реагирующих атомов с катализатором: один, пригодный преимущественно для окислов (Толстомятова), и второй – для металлов (Киперман). В настоящее время идет накопление экспериментальных данных по энергиям связи.

Уже имеющиеся данные (наиболее полные для Ni) позволяют сравнить с опытом последовательность в легкости протекания различных гетерогенно-каталитических реакций, вычисленную при помощи приведенных выше уравнений.

Так, в соответствии с опытом, следует, что на никеле распад с разрывом связей C–C (гидрогенолиз, например, циклопентана) ($E' = -48,5$) идет труднее, чем дегидрогенизация, например, циклогексана ($E' = -33$), которая идет почти наравне с дегидрогенизацией аминов ($E' = -28$) и реакцией диспропорционирования последних ($E' = -30$), например анилина в дифениламин и аммиак. Затем по степени легкости следует дегидратация спиртов ($E' = -26$), димеризация этилена в бутилен, миграция двойной связи в цепи ($E' = -25$), дегидрогенизация спиртов ($E' = -23,5$). Легче всего восстанавливается водородом связь между азотом и кислородом ($E' = 18,5$) и несколько труднее связь углерод–углерод ($E' = -6$).

Особенно многочисленные случаи были рассчитаны для реакций гидрогенолиза над никелем – несколько сотен реакций, и в подавляющем большинстве расчет подтвердился опытом.

На энергии связи внутри молекулы влияют заместители, находящиеся вне индекса, а на энергии связи с катализатором – природа, число и расположение атомов катализатора, соседних с активным центром. Отсюда следует большая чувствительность энергетического барьера и скорости реакции к способу приготовления катализатора, примесям, дефектам и т.п. Эти влияния учитываются сублимационным членом.

Таким образом, энергии связи – величины переменные. Из уравнений мультиплетной теории вытекает так называемый метод вулканообразных кривых, который применен во многих работах.

В самое последнее время эти способы расчета оправдались на опыте для более чем сотни реакций гидрирования производных фурана, триптицена, органических перекисей и даже моносахаридов и многоатомных спиртов. Совсем новым является совместное применение принципов структурного и энергетического соответствия к ферментативным реакциям.

Мультиплетная теория катализа применялась большим числом исследователей как в СССР (Баландин, Рубинштейн, Толстомятова, Борк, Богданова, Клабуновский, Пономарев, Васюнина, Данков и др.), так и за границей.

Многообещающим направлением является электронная теория катализа. Эта теория зародилась еще в 20-х годах, причем также и в СССР (Писаржевский, Рогинский, Шульц), однако свое развитие она получила недавно, со времени возникновения теории иона карбония Уитмора, а затем особенно интенсивно, когда к гетерогенному катализу стали применять физическую теорию твердого тела, в которой большое место занимает теория полупроводников. В СССР в этом направлении ведется интенсивная работа (Рогинский, Теренин, Волькенштейн, Бонч-Бруевич и др.). Многие из этих работ опередили иностранные.

В развитии электронно-химического направления в теории катализа существенную роль играет классификация каталитических реакций по природе первичного процесса активации, происходящего при хемосорбции молекул реагирующих веществ на поверхности катализатора (Рогинский). Согласно электронной теории катализа, в современном катализе наибольшее значение имеют два класса реакций: электронные, или окислительно-восстановительные, и ионные, или кислотно-основные. В первичном акте окислительно-восстановительного катализа участвуют валентные дефекты, электроны и электронные дырки катализатора, причем при образовании хемосорбционных связей имеют место частичные или полные переходы электронов между субстратом и катализатором. Первичный акт катализа часто гомолитичен.

В первичном акте кислотно-основного катализа участвуют ионы катализатора и происходят переходы протонов между субстратом и катализатором (реже – переходы других ионов) и образование акцепторно-донорных гетерополярных связей льюисовского типа (без участия протонов). Первичный акт гетеролитичен. Промежуточные активные формы: молекулярные (+)-ионы с избыточным протоном и (–)-ионы с недостатком одного протона.

Электронная теория катализа связывает способность твердых тел к специфической адсорбции, являющейся первичной стадией катализа, с типом электронного строения твердого тела и его поверхности и с наличием у твердого тела определенных электронных свойств (окраска, электропроводность, незаполненные места во внутренних электронных оболочках) и ионных свойств (наличие кислотных групп). Для реакций первого электронного класса типичными катализаторами являются твердые тела с металлической проводимостью: металлы (Pt, Pd, Ag, Ru, Ni и др.) и полупроводники (Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , WS_2 , NiS и др.). При повышении температуры до области собственной проводимости полупроводника решающими делаются субстанционные характеристики твердого тела. При низких температурах эти свойства для полупроводников структурно-чувствительны и определяются нарушениями идеального порядка и чистоты решетки (дефекты).

В катализе этого типа выдающуюся роль играют окислы и сульфиды переходных элементов, а также переходные элементы в виде простых тел и сплавов.

Выявляется существование особого распространенного полупроводникового катализа со своими характерными механизмами, особой электронной кинетикой и рядом вторичных закономерностей, отсутствующих в

катализе на твердых телах других типов (Рогинский). Здесь особенно интересно сильное влияние добавок с валентностью, отличной от валентности основных атомов катализаторов.

Систематическое изучение соотношения объемных и поверхностных электронных свойств полупроводников в области примесной и собственной проводимости с каталитическими и изменение их свойств при хемосорбции и катализе делается одной из важных задач исследования. Усиливается значение квантово-механической электронной теории хемосорбции и теории граничного слоя (Волькенштейн в СССР, Хауффе, Энгель в ФРГ и др.) и валентных дефектов, дающих правильную ориентацию в объяснениях некоторых кинетических закономерностей и в изыскании добавок. Теория пользуется сложным математическим аппаратом.

При полупроводниковом катализе в качестве первичных лабильных форм образуются поверхностные ион-радикалы, а также радикалы и молекулы, связанные с поверхностью нечетно-электронными связями. Участие таких форм в катализе показано с помощью изотопных методов. Делается вероятным участие в гетерогенном катализе плоских цепей. Такие цепи обнаружены с помощью изотопных методов для синтетического процесса и для контактного окисления углеводородов (Рогинский, Сахаров, Марголис).

В реакциях ионного класса каталитический процесс часто начинается с перехода водорода в виде протона (реже – в виде Н-иона) между катализатором и субстратом, приводящего к образованию лабильных ионов, радикалов. Преобладает гетеролитический механизм разрыва и образования связей.

Электронные и кислотно-основные характеристики твердого тела зависят от природы элементов, образующих кристаллическую решетку, и от типа последней. Электронные кислотно-основные свойства твердого тела весьма чувствительны к определенным типам дефектов решетки, и в особенности к дефектам, обусловленным изменениями химического состава; отсюда возможность регулирования каталитических свойств добавками и корреляция электронных свойств и кислотности с каталитической активностью. Весьма распространены "биографические" дефекты, связанные с особенностями процессов приготовления. Эти же процессы определяют и вторичную структуру (текстуру) катализаторов, от которой зависит величина поверхности и пористости. Поэтому каталитические свойства твердого тела чувствительны к процессам приготовления и к условиям их проведения. Активные центры связаны с дефектами решетки. Это делает поверхность неоднородной. Неоднородность и взаимное влияние адсорбированных молекул приводят к изменению теплот адсорбции и энергий активации каталитических и адсорбционных процессов при изменении заполнения поверхности. Это вносит новое физическое содержание в статистическую теорию процессов на широко неоднородных поверхностях и создает предпосылки для разработки электронной кинетики каталитических реакций.

Химическая теория поверхностных промежуточных соединений, структурно-энергетическая мультиплетная теория и электронная теория в принципе связаны между собой и взаимно дополняют друг друга. При-

тажение молекул решеткой твердого тела при адсорбции и последующем катализе происходит вследствие кулонового и квантово-механического взаимодействия электронов и ядер. Как известно, во все формулы, описывающие эти взаимодействия, входит расстояние. Таким образом, для электронной теории катализа должен быть важен структурный фактор, являющийся основным в структурной стороне мультиплетной теории. И наоборот, указанными выше взаимодействиями, рассматриваемыми в электронной теории, определяются величины энергий связи, чувствительных к разным влияниям, знание которых необходимо для применения энергетической стороны мультиплетной теории. Энергии связи важны и для теории промежуточных соединений. Поэтому успех в каждой из указанных выше теорий обогащает и другие.

Из других работ по теории катализа в СССР следует отметить применение впервые к гетерогенному катализу теории переходного состояния (Темкин), связь между которой и мультиплетной теорией была установлена впоследствии, цепную теорию катализа на поверхностях (Семенов, Воеводский, Волькенштейн), теорию ансамблей (Кобозев) и теорию пере-сщещения (Рогинский).

По кинетике каталитических реакций было проведено много работ. Укажем здесь только основные выводы, которые можно из них сделать.

Темкиным с сотрудниками, с одной стороны, и Рогинским с сотрудниками – с другой, показано, что скорость ряда гетерогенно-каталитических реакций передается степенными выражениями. Такие выражения были найдены для синтеза аммиака (Темкин), окисления сернистого газа (Боресков), конверсии СО, окисления СО и ряда других реакций.

Подобному отступлению от простого ленгмюровского типа было дано два объяснения. Либо оно происходит вследствие взаимодействия между молекулами на гладкой поверхности, либо вследствие неоднородности поверхности. Спор разрешился в пользу второго варианта, как это было показано работами с постепенной адсорбцией все более дейтерированного водорода; постепенная последующая десорбция дала такое же распределение водорода и дейтерия, как и при адсорбции (Рогинский, Кейер). Между тем в большом числе случаев (более сотни исследованных систем) для реакций дегидрогенизации углеводородов, спиртов и аминов, дегидратации и каталитического крекинга в кинетическое уравнение парциальные давления входят так же, как и в изотерму Ленгмюра (Баландин, Фрост и их сотрудники), что, по-видимому, говорит об однородности активных центров. С другой стороны, и здесь опыты по катализу веществ с молекулами сложной формы, которые не укладываются на плоскости (Баландин и Клабуновский), а также наблюдение логарифмической зависимости между коэффициентами уравнения Аррениуса, так называемого компенсационного эффекта, свидетельствуют о неоднородности поверхности, которая следует и из работ Рогинского и Темкина. Из этого противоречия выход был найден в теории квазиоднородных поверхностей (Баландин). В них отношение адсорбированных коэффициентов различных веществ не зависит от степени ненасыщенности активных центров. Теория позволяет из адсорбированных коэффициентов и их изменения с температурой найти изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии при адсорбции на

активных центрах. Адсорбционные коэффициенты при этом находятся из кинетического уравнения, имеющего форму изотермы Ленгмюра. То, что встречающиеся в нем коэффициенты, являются, действительно, адсорбционными коэффициентами, было доказано применением радиоизотопного кинетического метода (Баландин, Нейман, Исагулянци, Богданова и др.).

Много работ было проведено по кинетике каталитической гидрогенизации, начиная с классических работ Лебедева, установившего определенные правила зависимости скорости реакции от числа заместителей. В дальнейшем такие работы развивались Казанским, Залькиндо, Фрейдлиным, Тайпале, Маркманом и другими, и в особенности Сокольским в Алма-Ате, давшим совсем новый метод исследования процессов гидрирования, основанный на измерении электрического потенциала катализатора при реакции.

Для измерения кинетики в проточной системе были выведены кинетические уравнения (Баландин, Фрост и др.). Значительные по объему и по результатам работы были проведены по макрокинетике, столь важной для промышленного проведения каталитических процессов, где вопросы диффузии и теплообмена играют большую роль.

Указанные выше работы касались прежде всего каталитических процессов. Исследованию катализаторов тоже уделялось большое внимание. Были разработаны и усовершенствованы различные физические методы исследования катализаторов: метод меченых атомов (Рогинский, Нейман), адсорбционный (академик Дубинин, Рогинский, Киселев, Боресков и др.), рентгеноструктурный (Рубинштейн), электронографический (Данков), электронно-микроскопический (Шехтер), оптический (Теренин), термографический (Баландин, Роде), магнитный и др. Здесь проведено много систематической работы, давшей ценные результаты.

Приложение 2

ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

*Н.Д. Зелинский, А.А. Баландин, А.М. Рубинштейн **

В последние годы наблюдается значительное развитие органического катализа, который превратился в самостоятельную научную дисциплину и получил большое практическое применение; достаточно напомнить первенствующую роль катализа в тяжелой органической промышленности.

Советским химикам принадлежит большая роль в развитии катализа. В дореволюционной России были отдельные достижения по органическому катализу (гидратация ацетилена, окисление метилового спирта, применение высоких давлений и др.). Незадолго до первой мировой войны в России были сделаны наблюдения, послужившие зародышами для дальнейших работ. Однако только вскоре после Октябрьской революции началось полнокровное систематическое исследование в области органического

* Успехи химии. 1942. Т. XI, вып. 2/3. С. 99–110. (Сокращенный вариант.)

© Н.Д. Зелинский, А.А. Баландин, А.М. Рубинштейн, 1998

катализа, продолжающееся в Советском Союзе и по настоящее время и характеризующееся возникновением новых идей и практическим применением полученных в лаборатории результатов. Этому расцвету содействовал приток учащейся молодежи, который значительно увеличил число работников в прежних центрах изучения катализа, сосредоточенных в лабораториях высших учебных заведений; были созданы новые специальные лаборатории по катализу; возникла своя химическая промышленность, в том числе и каталитическая, со своими кадрами и исследовательскими лабораториями. В развитии органического катализа в СССР отразился тот общий подъем, который характеризует социалистическое строительство. В настоящее время в ряде областей органического катализа Советский Союз идет впереди других стран. Сюда относятся: дегидрогенизационный катализ углеводов, недавно дополненный циклизацией углеводов с открытой цепью, синтез каучука из спирта с обеими его каталитическими стадиями: получение бутадиена и его полимеризация, каталитическое разложение хлористым алюминием и др.

Число работ по органическому катализу у нас за последние 25 лет велико. Настоящий обзор не претендует на исчерпывающую полноту, но показывает основные факты в данной области. Сюда не включены чисто технические результаты, так же как некоторые данные, хотя и представляющие интерес для теории катализа, но не имеющие прямого отношения к проведению или к объяснению органических каталитических реакций.

Напомним, что в органическом катализе ставится задача найти не только активный, но и специфический катализатор, усиливающий одно желательное направление реакции из многих возможных.

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО И БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ

По-видимому, первым применением органического катализа в Советской стране явилась бензинизация нефти (1918). Молодая Советская республика была отрезана от Кавказа и испытывала острый недостаток в бензине. Возникла задача о переработке в бензин сохранившихся запасов мазута и солярового масла. Эта задача была решена Н.Д. Зелинским с сотрудниками (в числе которых был Б.А. Казанский) независимо от ставших позже известными работ по крекингу хлористым алюминием в США. Действием $AlCl_3$ при 150–200 °С получались бензинные фракции с выходом выше 60%. На полученном таким образом бензине летали советские самолеты на фронтах в гражданскую войну. Тогда же была исследована бензинизация керосина, вазелинового, машинного и парафинового масел и парафина, а впоследствии – эмбенской нефти, грозненской нефти и церезина.

Н.Д. Зелинский и его сотрудники изучили также расщепление холестерина, восков, природного и синтетического каучука. Разложение велось нагреванием смеси данного вещества с $AlCl_3$, начиная от 120 °С, с постепенной отгонкой продуктов реакции. Образующиеся продукты по своему составу являются искусственной нефтью; некоторые высококипящие их фракции, как и у нефти, оптически активны. Эти данные позволили Н.Д. Зелинскому создать экспериментальный фундамент под органической теорией происхождения нефти. (...)

В 1932–1935 гг. продолжено исследование реакции Н.Д. Зелинского между циклопарафинами и хлорангидридами кислот, аналогичной реакции Фриделя–Крафтса, которая не является чисто каталитической. Она сопровождается каталитической дегидрогенизацией с отщеплением двух атомов водорода. Так, из циклогексана и хлористого ацетила наряду с ацетилциклогексаном образуется тетрагидроацетофенон. Эти реакции, по мысли Н.Д. Зелинского, открывают широкие перспективы для получения из нефти высших химических ценностей.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ

Кислоты являются известным водоотнимающим, гидратирующим и гидролизующим средством. (...)

В промышленности, использующей гидролиз жиров, был достигнут успех применением контакта Г.С. Петрова – нефтяных сульфокислот, являющихся отходами при удалении непредельных соединений из нефтяных масел серной кислотой.

Академик С.С. Наметкин наблюдал, что олефины под влиянием крепкой серной кислоты полимеризуются с образованием предельных форм, за счет обеднения водородом части веществ, вплоть до обугливания (гидрополимеризация). Явление стоит в связи с димеризацией олефинов и с присоединением парафиновых к олефиновым углеводородам (так называемое алкилирование) под действием серной или фосфорной кислот.

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЙ КАТАЛИЗ

Переходим к случаям, где катализатор находится в твердой фазе.

Большой экспериментальный материал был собран относительно гидрогенизации непредельных и ароматических соединений по методу академика Н.Д. Зелинского над Pt- или Pd-чернью на активированном угле или асбесте в паровой фазе при обыкновенном давлении. Так были прогидрированы: бензол и его замещенные, нафталин и тетралин, инден, пиридин... и многие другие до соответствующих цикланов. Очень активным катализатором гидрогенизации оказался осмий; над ним силван был прогидрирован в тетрагидросилван, а затем были прогидрированы кислородные гетероциклические соединения, содержащие фурановое и кумароновое ядра (Н.И. Шуйкин). (...)

Большое число индивидуальных соединений и фракций топлив гидрировалось под высоким давлением в ГИВДе, в ИГИ, в ГрозНИИ и в других институтах. И.Б. Раппопорт (ВНИГИ) исследовал ожигение углей под давлением водорода над катализаторами. Он нашел, что гидрируются только растворимые составные части каменного угля. Пиридин, хинолин хорошо гидрируются по М.И. Ушакову под давлением над промотированным Ni.

Здесь следует отметить промышленное освоение заграничного опыта по синтезу метанола из окиси углерода и водорода, а также ряд исследований, преимущественно Б.Н. Долгова с сотрудниками, касающихся синтеза метанола, высших спиртов и других кислородсодержащих соединений из водяного газа.

Гидрирование терпенов над меднохромовым катализатором изучал Б.А. Арбузов.

Стремление усовершенствовать и удешевить катализаторы привело к новым видам катализаторов: Н.Д. Зелинского – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; Бага – сплав $\text{Ni}-\text{Al}$ (отличающийся от одновременно предложенного катализатора Ренея); Гинзберга – Pd на Ni и на некоторых других металлах. (...)

При каталитической гидрогенизации нефтяных погонов и масел под давлением (получение бензина), кроме присоединения водорода по непредельным и ароматическим связям, происходит разрыв циклов и углеродных цепей с присоединением водорода к освободившимся валентностям.

Н.Д. Зелинский и И.Б. Раппопорт опубликовали недавно работу о гидродеполимеризации каучука. Было найдено, что каучук гидрированием при 150 атм и 400 °С с катализатором $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть нацело превращен в жидкие углеводороды, содержащие шести- и пятичленные циклы.

Из реакций, основанных на гидрогенолизе связей углерода с другими элементами, отметим следующие.

Большой народнохозяйственной проблемой, которой серьезное значение придавал В.И. Ленин, является использование сланцевых масел. Горючие сланцы Поволжья составляют 74% всех топливных запасов РСФСР. Однако значительное содержание (до 13%) прочно связанной серы обесценивает эти масла для освещения и для двигателей внутреннего сгорания. Обычно попытки освободиться от серы производились под давлением.

Н.Д. Зелинскому и его сотруднице И.Н. Тиц удалось осуществить полное обессеривание сланцевых масел и содержащих серу масел уральских нефтей, не повышая давления и без дорогостоящей аппаратуры. Катализатором служит Pt или Ni на окиси алюминия. Масло обессеривается при обычном давлении и температуре 300–350 °С в токе водорода. Сера отделяется в виде сероводорода.

Разрыв связей между атомами углерода включает в себе, среди других реакций, проблему обесфеноливания сланцевых и торфяных смол. Эта реакция была разработана М.С. Немцовым под давлением водорода с MoS_2 . Из других работ по переводению кислородсодержащих соединений в углеводороды отметим гидрирование ароматических кетонов в алкогольном растворе с Pt -углем с прибавкой PdCl_2 . При этом бензольное ядро не гидрируется, а гидрируется карбонильная группа.

К этой же группе реакций, сопровождаемых еще полимеризацией образующихся метиленовых радикалов, следует отнести практически важную реакцию образования искусственного бензина из водяного газа (синтин). Эта реакция Ф. Фишера нашла себе большое промышленное применение в ряде стран. В связи с этим развивались лабораторные работы также и у нас в Союзе (Н.Д. Зелинский, Б.А. Казанский, Я.Т. Эйдус и др.).

Разрыв связи углерод–галоид под действием водорода над активированным углем изучали А.А. Баландин и В.В. Патрикеев. Реакции идут легче в жирном ряду, чем в ароматическом. Исследованы были бромбензол, хлороформ, бромистый *n*-бутил, хлористый *трет*-бутил и хло-

ристый аллил. Энергия активации найдена в среднем 33 000 кал/моль.

Н.И. Кобозев и В.М. Монбланова изучали явление, состоящее в том, что прибавка веществ, являющихся ядами при каталитической гидrogenизации, наоборот, стимулирует электрохимическое восстановление органических веществ.

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЙ КАТАЛИЗ

Как показал Н.Д. Зелинский в 1911 г., циклогексан и его производные избирательно дегидрируются над Pt и Pd при 300 °С. Эти наблюдения послужили началом разработки после 1917 г. целого отдела органического катализа.

Следующие производные циклогексана претерпевают дегидрогенизационный катализ: метилциклогексан переходит в толуол, диметилциклогексаны – в соответствующие ксилолы, ментан – в цимол, гексагидробензойная кислота и ее эфиры – в бензойную кислоту, циклогексанол – в фенол и т.д. Соединения с несколькими шестичленными циклами столь же легко дегидрируются. Так, дициклогексил дает дифенил, декагидронафталин – нафталин.

Замечательно, что претерпевать дегидрогенизационный катализ в указанных выше условиях могут только такие углеводороды, при дегидрогенизации которых могут образоваться ароматические ядра. (...)

Выяснено, что в соединениях, содержащих несколько циклов (например, в циклопентилциклогексане и др.), каждый цикл ведет себя сообразно своей природе.

Пользуясь таким свойством гидроароматических соединений, Н.Д. Зелинский смог выделить их из сложных углеводородных смесей. Этим методом ему удалось доказать, что в кавказской нефти встречаются не только гексагидроароматические формы, как это думали раньше (Ф.Ф. Бейльштейн и А.А. Курбатов, В.В. Марковников), но и другие цикланы. В дальнейшем было выяснено, что в нефти иногда по преимуществу содержатся пятичленные циклы и лишь отдельные месторождения особенно богаты гидроароматическими формами. Возможность получения из них ароматического сырья методом каталитической дегидрогенизации имеет большое оборонное и хозяйственное значение.

Кроме Pt и Pd и другие металлы способны производить дегидрогенизацию. Ni сильно разрушает, до обугливания, углеводороды при 300 °С, но если его отложить на водной окиси алюминия, то он представляет собой превосходный катализатор гидрогенизации и дегидрогенизации. Этот катализатор был детально исследован рентгенографически А.М. Рубинштейном. Os, хотя и весьма активен, однако, быстро отравляется, Н.Д. Зелинский установил, что реактивация катализаторов кислородом воздуха основана на сожжении углистых пленок, а не потому, что кислород является необходимым участником гидрогенизационно-дегидрогенизационных процессов, как это считал Р.М. Вильштеттер.

Существенно, что при пиролизе (выше 600 °С) циклогексан распадается, давая циклогексен и далее этилен и бутадиен, а бензола образуются лишь следы.

Дегидрогенизация всех гексагидроароматических углеводов обла дает общими чертами (дегидрогенизация I рода): температура около 300 °С, отсутствие образования промежуточных форм, так что сразу получаются ароматические; катализаторами являются определенные металлы – Pd, Pt, Ir, Rh, Cu, Co, Ni, Os... [секстетная модель. – Е.К.]

Циклогексан способен подвергаться еще дегидрогенизации II рода, как это было найдено А.А. Баландиным и И.И. Брусовым (1936). Дегидрогенизация II рода [дублетная модель. – Е.К.] обладает другими свойствами: значительно более высокая температура реакции – около 450–500 °С, образование непредельных, отсутствие строгой избирательности, так что дегидрироваться могут не только шестичленные циклы, но и другие углеводороды: катализаторами служат главным образом окислы (окись хрома с добавками)...

Для дегидрогенизации II рода характерно то, что дегидрироваться могут и углеводороды с открытой цепью. Действительно сотрудники А.В. Фроста наблюдали дегидрогенизацию бутана (1937 г.), а О.К. Богданова – дегидрогенизацию бутилена. В последнее время в ИОХе Академии наук подробно изучена дегидрогенизация бутана в бутилен, бутилена в бутадиев, этилбензола в стирол, а также ряд других аналогичных реакций. Наилучшими катализаторами являются катализаторы, содержащие окись хрома. Дегидрогенизация бутана ведется при 570 °С и нормальном давлении, бутилена – при 600 °С и при пониженном парциальном давлении бутилена, что осуществляется применением вакуума или разбавления. Этилбензол дегидрируется при 625 °С и разбавлении CO_2 (1 : 2). Полученные выходы бутадиев и стирола наиболее высокие из всех опубликованных. Это подводит новую, непищевую сырьевую базу – нефтяные газы – для синтеза каучука, что имеет крупное народнохозяйственное значение. Близкие данные были получены также в Институте им. Л.Я. Карпова. В США промышленность переключается на получение СК из бутана (400 000 т в год) на основании аналогичных работ, проведенных американскими химиками, хотя и с меньшими выходами. Бутилен нужен также для производства авиабензинов, стирол – для промышленности СК, пластмасс и электроизоляционных материалов.

Н.Д. Зелинским с его сотрудниками уже с 1926 г. наблюдались случаи нарастания при низкой температуре циклов при дегидрогенизационном катализе. Так, из дифенилметана образуется флуорен, из дифениламина – карбазол, из стильбена – фенантрен. Эти реакции протекают под влиянием Pt/уголь при 300–320 °С.

В 1936 г. Б.А. Казанский и А.Ф. Платэ в лаборатории МГУ обнаружили способность парафинов циклизоваться над Pt с образованием ароматических углеводородов. Та же реакция над окисью хрома наблюдалась Б.Л. Молдавским и В.И. Каржевым.

Так, диизобутил под влиянием Pt при 305 °С дает *n*-ксилол, 2-метилгептан – *m*-ксилол, *n*-октан дает 10% *o*-ксилола и этилбензола, 3-метилгептан – все три возможных продукта ароматизации – этилбензол и *o*- и *n*-ксилолы. Из диизоамила частично образуется *m*-цимол, 2,6-диметилотктан дает *n*-цимол. Была исследована также ароматизация искусственного бензина из водяного газа.

Каталитическая циклизация, с одной стороны, создает новую связь между жирным и ароматическим рядами, а с другой – предоставляет новые источники сырья для отраслей промышленности, работающих на продуктах из каменноугольного дегтя и пиролиза нефти, – анило-красочной, фармацевтической и оборонной.

Каталитическая циклизация может следовать за раскрытием пятичленных циклов при гидрогенизации. По такому механизму из (метилциклопентил)циклогексана образуется дифенил, а из *n*-бутилциклопентана – *o*-метилэтилбензол (через гидриндан). Используя те же реакции, можно повысить выходы ароматики при каталитической дегидрогенизации бензинов.

В начатых Н.Д. Зелинским и развитых А.А. Баландиным и его учениками работах по кинетике каталитической дегидрогенизации было исследовано несколько десятков систем углеводородов и спиртов циклического и открытого строения и разных катализаторов. Этими работами был впервые приобщен к количественному исследованию дегидрогенизационный катализ углеводородов, и вообще это были одни из первых работ по кинетике в органическом катализе не в жидкой фазе. Они привели к следующим результатам.

Во всех исследованных случаях было найдено применимым уравнение Аррениуса $k = k_0 e^{-Q/RT}$. Это позволило экспериментально определять энергию активации Q , т.е. ту минимальную затрату энергии, которая нужна для приведения молекулы в реакционноспособное состояние. Было найдено, что энергия активации зависит главным образом от природы дегидрируемого углеводорода. Между константами k_0 и Q для реакций одинакового типа существует зависимость логарифического вида $\log k_0 = \alpha Q$, оправдывающаяся в очень широком диапазоне изменения k_0 (порядка 10^6 раз) и объясняемая рассеянием активных центров.

Для дегидрогенизации А.А. Баландиным было предложено кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\text{(гидрируемое соединение)}}{\text{(гидрируемое соединение)} + b \text{(продукт дегидрогенизации)}}$$

Его широкая применимость свидетельствует о том, что реакция протекает в мономолекулярном слое. Величина $b = 1$ при дегидрогенизации циклогексана и его производных на Pt, Pd и Ni или спиртов на Cu. Это значит, что продолжительность жизни молекул гидрированного соединения и продукта дегидрогенизации на поверхности одинаковы (вплоть до множителя, содержащего молекулярный вес). Продолжительность жизни водорода на активной поверхности значительно меньше, чем углеводородов и спиртов.

Подробное исследование величин относительных продолжительностей жизни (А.Х. Борк) показали, что молекулы ориентируются к катализатору своими реагирующими атомами. При циклогексане на окиси хрома $b = 0,4$. Как следует из кинетики при параллельной дегидрогенизации и дегидратации, активность смешанных катализаторов сосредоточена на линиях раздела твердых фаз (А.А. Баландин, А.М. Рубинштейн). Эти работы

были продолжены А.М. Рубинштейном, который далее нашел из сравнения полученных им кинетических и рентгенографических данных, что активность зависит от степени дисперсности катализатора, причем для данной реакции существует оптимальная степень дисперсности. {...}

НЕОБРАТИМЫЙ КАТАЛИЗ

При необратимом катализе три молекулы циклогексена дают одну молекулу бензола и две – циклогексана. Катализаторами являются Pt и Pd. Совершенно аналогично реагируют все три изомера метилциклогексена, эфир тетрагидротерефталевой кислоты, ментен, 1,4-диметилциклогексен-3 и др. У шестичленных циклов с двумя двойными связями способность к необратимому катализу выражена еще сильнее. Так, над Pt-катализатором циклогексадиен-1,3, так же как и циклогексадиен-1,4, быстро реагирует, давая в конечном итоге циклогексан и бензол. Δ^2 -Дигидронафталин превращается в тетралин и нафталин.

Даже если двойная или тройная связь находится в боковой цепи замещенного циклогексана, то происходит необратимый катализ после предварительной изомеризации – миграции двойной связи в кольцо. 2,4-Диметил-4-циклогексилпентен-2, где такой миграции вдоль цепи препятствует четвертичный углеродный атом, не претерпевает необратимого катализа (Р.Я. Левина). {...}

СЛОЖНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

К таким реакциям мы относим реакции, которые имеют несколько последовательных каталитических стадий.

В первую очередь следует остановиться на синтезе каучука из спирта по Лебедеву. В 1928 г. правительством СССР был объявлен конкурс на промышленный метод синтеза каучука. С.В. Лебедев, который до того изучал полимеризацию диеновых углеводов, предложил метод получения СК из бутадиена. Бутадиен при этом получается по оригинальному каталитическому методу пропусканием этилового спирта над сложным катализатором, так что происходят реакции дегидрогенизации, дегидратации и конденсации. В исключительно сжатые сроки лабораторный опыт был перенесен в производство. В настоящее время в СССР имеется ряд крупных заводов СК из спирта. Сам метод Лебедева постепенно изменялся и усовершенствовался работниками заводов СК. Так, теперь с новыми катализаторами выход бутадиена приближается к теоретическому и сократились отходы, которые сначала являлись тяжелым балластом. {...}

Отметим еще пример сложных реакций: получение ацетона из ацетиленов и воды над смешанными катализаторами.

К сложным же реакциям относится разложение формиатов в расплаве, изученное Л.Х. Фрейдлиным, А.А. Баландиным, А.И. Лебедевой и др. Образование оксалата ускоряется катализаторами, в частности щелочными металлами. Реакция внедрена в промышленность.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Обратимся к объяснению явления катализа. Так называемая теория промежуточных соединений в гетерогенном катализе не оправдалась. Н.Д. Зелинский не раз указывал на деформацию молекул как на причину большей их реакционной способности под влиянием контакта. Подобных взглядов придерживались Д.И. Менделеев, Ф. Рашиг, отчасти М. Боденштейн. По Н.Д. Зелинскому, продукты слишком далеко зашедшей деформации, обломки молекул органических веществ, образуют углистые пленки, под которыми катализатор постепенно себя погребает. Деформация молекул происходит под действием развиваемого активной поверхностью силового поля, влияющего на конфигурацию частиц и подготавливающего эти частицы к взаимодействию между собой.

Эти взгляды подверглись развитию и уточнению в мультиплетной теории А.А. Баландина (1929 г. и позднее). Мультиплетная теория исходит из того, что реагирующие атомы в молекуле соприкасаются с несколькими атомами катализатора – мультиплетом. При такой адсорбции происходят деформация, растяжение связей, а затем, по определенным правилам – их перераспределение. Слишком далеко зашедшая деформация ведет к нереакционным соединениям с катализатором (предельное состояние при катализе). Так объясняются мономолекулярность адсорбционного слоя и ориентация при катализе. Ориентация происходит под влиянием силового поля катализатора уже при приближении молекулы к поверхности. Сильная адсорбция посторонних веществ или продуктов реакции экранирует поверхность – происходит отравление катализатора. Активность линий раздела фаз в смешанных катализаторах может происходить оттого, что в мультиплет входят атомы из соседних твердых фаз (Г.М. Шваб).

Мультиплетная теория рассматривает активные центры (мультиплеты) как не успевшие разрастись кристаллизационные зародыши, состояние которых метастабильно. Та же мысль, но в двух различных, детально разработанных, вариантах лежит в основе последующих общих теорий приготовления катализаторов данной химической природы – теории ансамблей Н.И. Кобозева и теории пересыщения С.З. Рогинского.

Возвратимся к мультиплетной теории. Согласно ей, разность энергий разрываемой связи между данными атомами и энергиями связи их с катализатором дает возможность судить о легкости реагирования данной связи. Отсюда можно предвычислять наиболее благоприятные направления реакции сложных молекул. Для мультиплета из двух атомов (дублет) расчет совпадает с опытом более чем для 100 реакций на никеле, где соответствующие энергии связи известны. Такие расчеты были недавно распространены на восстановление галоидопроизводных водородом над катализатором, активированным углем, и на конверсию бутана и других углеводородов. Указанные выше разности энергий связи, очевидно, различны для различных катализаторов. Оптимальным катализатором будет тот, где эта разность минимальна. Так объясняется столь важная специфичность катализаторов. При этом в расчет нужно принимать только реагирующие атомы (нерагирующие не соприкасаются с катали-

затором). Отсюда следует соответствие между катализатором и типом реакции, а не каждой отдельной реакцией.

Мультиплетная теория была подкреплена квантово-механическими соображениями М. Поляни. Требуемый мультиплетной теорией тип адсорбции с деформацией в дальнейшем, действительно, обнаружил Х. Тэйлор и назвал активированной адсорбцией.

Мультиплетная теория на основании принципа соприкосновения позволяет строить стереохимические модели каталитических реакций, используя современные данные о строении вещества. Она выразила дегидрогенизацию циклогексана и его производных плоской секстетной моделью, где шестичленное кольцо налагается на треугольные расположения атомов на гранях кристаллографических решеток. Из модели следует, что активными могут быть только металлы и именно – кристаллизующиеся в определенных системах и с атомными радиусами определенных размеров. Оказывается, что это – как раз перечисленные в главе о дегидрогенизации металлы-катализаторы. Остальные особенности дегидрогенизации I рода, перечисленные там, вытекают из этой модели. Дегидрогенизации II рода соответствует дублетная модель, циклогексан имеет тогда реберное расположение, и аналогично располагаются молекулы углеводородов с открытой цепью. Согласно модели, свойства дублетной дегидрогенизации должны отличаться от секстетной; они тоже совершенно определены и согласуются с опытом. Различные стороны мультиплетной теории были экспериментально подтверждены рядом советских и иностранных авторов. С помощью этой теории были объяснены циклизация при дегидрогенизации, раскрытие циклов при гидрогенизации, а также большинство из приведенных в настоящем обзоре реакций. В работе А.А. Баландина и Д.Н. Васкевича на примере циклогексилиденгидразингидрата было кинетически доказано, что известная реакция получения углеводородов из гидразонов над Pt (реакция Кижнера), в действительности, состоит из ряда дублетных процессов, тогда как в обычном написании она кажется не согласующейся с мультиплетной теорией.

Мультиплетная теория с помощью специального математического аппарата, в котором А.А. Баландиным были применены теория матриц и теория инвариантов, позволила дать новую классификацию в органическом катализе, предвидящую неизвестные прежде реакции (так, А.А. Баландиным и Н.Ф. Глушневым было найдено и кинетически изучено замещение галоида водородом в N-бромацетамиде и в хлоронатовистом эфире триметилкарбинола над катализаторами Ni и Pt). Тем же путем оказалось возможным находить совокупность направлений разложения и конденсации сложных молекул (так, оказались предвидимыми все побочные продукты до C₅ в заводском синтезе каучука из спирта, числом более двадцати и др.

Многие из указанных здесь исследований по катализу велись в стремлении применить каталитические процессы для выработки продуктов, нужных нашей химической промышленности. Кроме того, многие работы по органическому катализу были выполнены в непосредственной связи с задачами обороны Советского Союза, но о них не упоминается в настоящей статье.

ВОСПОМИНАНИЯ

ОБ АЛЕКСЕЕ АЛЕКСАНДРОВИЧЕ БАЛАНДИНЕ

Л.Х. Фрейдлин

Придавая катализу такое важное значение, Алексей Александрович Баландин всегда считал, что "катализ – душа химического процесса". В 1930 г. он приступил к организации на химфаке МГУ впервые в мире специальности "органический катализ": читал нам – студентам последнего курса – лекции, руководил семинаром и каталитическим практикумом. В создании практикума ему помогал А.М. Рубинштейн. В 1931 г., после выполнения и защиты дипломных работ по каталитической тематике, состоялся первый выпуск органиков-каталитиков. Алексей Александрович хорошо понимал исключительно важное значение катализа для химической практики, и намечавшееся развитие химической науки и промышленности в стране он встретил подготовкой специалистов в области катализа.

По представлению Алексея Александровича Анатолий Львович Либерман и я были оставлены в аспирантуре, курс которой мы проходили под его руководством. Затем, вплоть до 1960 г., я работал в руководимой А.А. Баландиным лаборатории органического катализа (позднее – лаборатории кинетики контактных органических реакций) Института органической химии АН СССР.

Таким образом, я имел счастье часто общаться с Алексеем Александровичем в течение многих лет.

А.А. Баландин был глубоким мыслителем, оригинальным научным деятелем, ученым широкого профиля. Он (совместно с сотрудниками) изучал вопросы, относящиеся ко многим разделам катализа. Однако больше всего его интересовали закономерности каталитической гидродегидрогенизации. Алексей Александрович неоднократно подчеркивал то, как важны исследования в этой области для выяснения общих вопросов катализа. Видимо, учитывая большую сложность и малую изученность явлений катализа, он отдавал предпочтение относительно более простым модельным реакциям с участием углеводов и водорода.

Алексей Александрович был убежденным сторонником химической природы катализа и считал, что каталитический процесс протекает через образование промежуточного поверхностного (мультиплетного) комплекса. Активные центры катализатора адсорбционно ненасыщены, и их адсорбционный потенциал зависит от природы, числа и ориентации относительно соседних атомов. К этим воззрениям близки современные представления о механизме катализа на комплексах металлов, свидетельствующие о наличии многих черт сходства между ними, в частности представ-

ления о сходстве природы двух форм катализа – гетерогенного и гомогенного.

Алексей Александрович подчеркивал особо важное значение для теории и практики направляющего действия катализатора, его селективности и стереоспецифичности, обусловленных его способностью ориентировать реагирующую молекулу определенной группой атомов относительно катализирующей поверхности.

Созданная им мультиплетная теория, основанная на большом фактическом материале, сама стимулировала дальнейшие исследования и получение новых экспериментальных данных; она указывала и возможные плодотворные направления поиска. Мультиплетная теория оказала большое влияние на состояние науки о катализе и развитие работ в этой области. Свыше 30 лет исследователи с интересом следили за работами школы А.А. Баландина.

По мере накопления новых факторов Алексей Александрович неоднократно смело видоизменял, совершенствовал и дополнял свою теорию таким образом, что снимались возникавшие противоречия и теория продолжала жить и объяснять известные и новые факты.

Алексей Александрович высоко ценил возможность получения важных для практики выводов как естественного результата научного исследования. Он часто призывал нас изучать катализ на примере практически важных реакций, в особенности таких, как превращения углеводов – важнейшего источника химического сырья и ценных продуктов (олефины, ароматические углеводороды, диены, ацетилены).

Вокруг Алексея Александровича выросла и сложилась большая школа ученых, успешно работающих в высших учебных заведениях, научных и промышленных институтах. Среди его учеников, сотрудников и соавторов – видные специалисты в области катализа: доктора химических наук С.А. Балезин, О.К. Богданова, В.Э. Вассерберг, Б.А. Долгоплоск, Б.В. Ерофеев, Г.В. Исагулянц, С.Л. Киперман, Е.И. Клабуновский, А.Л. Либерман, Ю.Г. Мамедалиев, Х.М. Миначев, В.В. Патрикеев, А.А. Пономарев, А.М. Рубинштейн, А.П. Руденко, Н.Д. Соколов, А.А. Толстопятова, М.Л. Хидекель и много других способных сотрудников.

Алексею Александровичу с соавторами принадлежит свыше 1000 публикаций. Его труды – пример оригинальной глубокой теоретической мысли, научно обоснованной, логично и ясно изложенной. Однажды он заметил, что статьи следует писать так, чтобы они были понятны и студенту.

Алексей Александрович возглавлял работу Ученого совета по катализу и принимал деятельное участие в составлении плана работ (брошюра) по проблеме "Научные основы подбора катализатора". В этой брошюре были кратко представлены важнейшие задачи катализа на ближайший период времени, в ней удачно увязывались и коррелировали теория и практика.

Уместно также отметить, что Алексей Александрович охотно откликался на предложения промышленности. Так, например, дипломную работу под руководством Алексея Александровича я выполнял по заказу

промышленности. Он также поощрял мои усилия, когда в трудных условиях я внедрил в практику разработанный нами гомогенно-каталитический метод получения щавелевой кислоты (тогда импортировавшейся) из отечественного формиата натрия. Алексей Александрович (вместе со мной) принимал участие в разработке хинонного метода получения перекиси водорода и в исследовании каталитического разложения перекиси водорода высокой концентрации с целью получения промышленного парагаза.

В своих взаимоотношениях с сотрудниками Алексей Александрович был корректен и доброжелателен, проявлял большую заинтересованность в их научном росте и всячески содействовал этому. Поощрял инициативу сотрудников в выборе тематики, путей и методов исследования.

Труды Алексея Александровича – научный подвиг. Он вдохновенно работал, все свои силы полностью, без остатка, отдавал творчеству. Дома, на даче, в санатории и в больнице я всегда заставлял его за работой.

Летом 1941 г. тяжело больной Алексей Александрович не мог эвакуироваться в Казань вместе с ИОХом (20 июля). Все еще больным его перевезли туда позднее. Мы с Александром Николаевичем Несмеяновым (тогда директор ИОХа) вынесли его в Казани из вагона, и я отвез его в госпиталь. Несколько раз навещал я больного в госпитале. В небольшой его палате была минусовая температура, но и в этих условиях он работал: на столе, стуле, кровати и подоконнике лежали рукописи, раскрытые журналы и книги. Помню, вскоре после операции (1957) он в больнице принимал нас, сотрудников, лежа просматривал, корректировал, подписывал срочно необходимые планы, отчеты, статьи в печать и др.

Алексей Александрович Баландин – горячий патриот своей Родины. Он мужественно переносил трудности и невзгоды, выпавшие на его долю. Мы всегда будем гордиться тем, что были учениками и сотрудниками такого замечательного ученого.

ВСТРЕЧИ С А.А. БАЛАНДИНЫМ

С.Р. Сергиенко

Осенью 1935 г., когда я переехал из Ленинграда в Москву, состоялась моя первая встреча с А.А. Баландиным, заведовавшим в то время в ИОХе АН СССР лабораторией кинетики контактных органических реакций. Мне очень хотелось проверить экспериментально реакцию необратимого катализа на примере циклического димера дивинила. В то время это был сравнительно малодоступный препарат, и я был, по видимому, одним из немногих, если не единственным, обладателем значительных количеств этого углеводорода, полученного из соответствующего тетрабромада. Академик Н.Д. Зелинский поддержал мой план экспериментальной работы и рекомендовал мне обратиться к Алексею Александровичу, в лаборатории которого он считал наиболее уместным провести эту работу.

А.А. Баландин, с которым я встретился впервые, принял меня приветливо; его ласковая улыбка придала мне смелость. Он подробно расспрашивал меня об академике Сергее Васильевиче Лебедеве, под руководством которого я выполнял свою кандидатскую диссертацию. Алексей Александрович охотно согласился принять меня сотрудником в свою лабораторию, которая тогда занимала 3-й этаж старого здания Института горючих ископаемых АН СССР, выходившего на Б. Калужскую ул. (ныне Ленинский проспект, д. 29). Мне сразу было отведено рабочее место и созданы благоприятные условия для успешного проведения экспериментальной работы. Алексей Александрович проявлял постоянный интерес к моей работе, хотя формально не был моим научным руководителем. В тот период все свое время, свободное от экспериментальной работы, я уделял написанию монографии "Синтетический каучук (исторический очерк)". Я попросил А.А. Баландина взять на себя обязанность редактора этой книги, причем у меня было мало надежды на то, что он согласится. К моему крайнему удивлению Алексей Александрович сразу дал согласие редактировать мою книгу, и в начале 1936 г. я передал Баландину на просмотр Введение и первые две главы своей монографии. В силу не зависящих от автора и редактора обстоятельств (а это был июль 1936 г.) А.А. Баландин не смог до конца прочесть рукопись моей монографии. Поэтому она вышла под редакцией Б.А. Казанского (1940).

В послевоенные годы я работал в Институте химии и нефти АН СССР и с Алексеем Александровичем встречался гораздо реже. Однако при каждой встрече он подробно интересовался как моей научной работой, так и жизнью моей семьи. Он знал все мои опубликованные работы и высказывал мне при встречах свои суждения о них. Многие свои работы он посылал мне с дарственной надписью.

Мое отношение к А.А. Баландину, так же как и к его учителю Н.Д. Зелинскому, было и остается предельно простым и ясным: я их любил искренне и совершенно бескорыстно за их душевность, человеческую теплоту и самоотверженную преданность науке.

Мне часто хотелось просто повидать Алексея Александровича и поговорить с ним. Я чувствовал себя с ним совершенно свободно и беседовал как с близким товарищем, хотя отлично понимал, что он почти недосыгаем для меня как выдающийся ученый с мировым именем. Я и сейчас часто вспоминаю живого Алексея Александровича с его мягкой застенчивой улыбкой, так украшавшей его и привлекавшей к нему молодежь. У нас с ним были очень простые и искренние отношения, сохранявшиеся на протяжении нескольких десятилетий, несмотря на то, что после моего переезда в Ашхабад мы с ним встречались сравнительно редко. Думая об А.А., я невольно вспоминаю слова Ф. Энгельса: "Имя его переживет столетия, переживут их и его труды".

В Алексее Александровиче органически были спаяны, как атомы в химическом соединении, дивные человеческие качества и необыкновенная продуктивность выдающегося ученого. Вот почему его так искренне любили и уважали все, кому посчастливилось с ним встречаться и работать под его руководством.

Хотя у меня нет публикаций, совместных с А.А. Баландиным, и

формально я не являюсь его учеником, я всегда считал и считаю сейчас его одним из своих учителей в исследованиях по органическому катализу.

Человек кристальной честности, доброжелательный к людям, щедро одаряющий своих учеников и товарищей по работе смелыми идеями и догадками, беспредельно преданный науке, скромный, деликатный и мягкий в обращении, таким навсегда сохранился в моей памяти Алексей Александрович Баландин.

В истории науки он останется гордостью и славой отечественной мировой химии XX в., а в памяти и сердцах людей, близко его знавших, его светлый образ будет жить всегда.

ВОСПОМИНАНИЯ О РОДСТВЕННИКЕ

В.А. Гурвич

Алексей Александрович, женившись на моей сестре Валентине Алексеевне, стал моим зятем, но нашей семье он был ближе многих родственников.

Моя сестра познакомилась с ним в 1923 г. в санатории Болшево. Это был молодой человек, студент-химик, только что окончивший МГУ, ученик Н.Д. Зелинского. Его мать была убежденным энтузиастом-химиком и понятно, что она заинтересовала химией с малых лет сына и дочь.

По возвращении из Болшева встречи сестры с Алексеем Александровичем продолжались, и в один прекрасный день сестра объявила дома, что встретила хорошего и умного человека и что замуж она выйдет только за него. Наши родители, жившие тогда под Москвой, в Раменском, где отец заведовал прядильным отделением Раменской текстильной фабрики, пригласили его приехать к нам. В Раменское явился скромный, тихий, просто одетый молодой человек, который произвел на всех нас очень приятное впечатление. По окончании традиционного обеда он принялся катать маленькие шарики из мякоти черного хлеба, которых набралось десятка два. Перейдя после обеда в комнату отца, он стал укладывать их на письменном столе в очень затейливые фигуры. "Что Вы делаете?", – изумилась я. – "Хлебные шарики подобны молекулам веществ, их строение и группировка здесь ясно видны", – объяснил он.

После этого знакомства с Алешей отец отправился к Н.Д. Зелинскому, чтобы навести справки о женихе своей дочери. "Баландин очень трудолюбив и старателен, это мой лучший студент", – не поспешил на похвалы Зелинский.

Вскоре после этого отпраздновали свадьбу, и молодые Баландины поселились недалеко от нас, на Покровке. Мы часто встречались, и эти встречи были всегда очень приятны. Доброжелательность и мягкость характера Алексея Александровича всегда привлекали к нему всех окружающих.

В то время он проходил аспирантуру, но кроме своей любимой химии чем он только ни занимался: и рисованием, и музыкой, и литературой; он часто посещал художественные выставки. Книг из рук он не выпускал, и,

несмотря на то, что неважно слышал, он был в курсе всего происходящего.

Работой он был завален до отказа, и у него не было времени ни подумать о себе, ни погулять. На обед у него часто оставались считанные минуты, и он поспешно проглатывал плохо прожеванную пищу.

"Валя меня ругает", – жаловался он мне. – "За что же?" – "Не встаю из-за письменного стола". – "Нет, Алеша, хорошо, что ругает, только видимо мало", – отвечала я. Конечно, все было напрасно. От сидячего образа жизни у него нарушился обмен веществ. Приходилось подолгу лежать в больнице, но и здесь он не расставался со своей очередной работой и подолгу беседовал о ней с сотрудниками.

В начале войны Алексей Александрович заболел плевритом и в тяжелом состоянии, с высокой температурой, был эвакуирован в Казань.

В послевоенные годы моя семья и Баландины снова жили в Москве недалеко друг от друга и часто встречались. Советские праздники и встречу Нового года семья Баландиных обычно отмечала у нас.

После закуски и домашних пирогов обычно начинался семейный концерт. Сначала Нина, дочь А.А., играла прелюдию Падеревского, затем я наигрывала Шопена, а иногда и сам Алексей Александрович исполнял с большим чувством "Лунную сонату" своего любимого Бетховена.

В академическом поселке Луцино, на высоком берегу реки Москвы стояла дача Баландиных, где они проводили лето. На застекленной веранде Алеша с книгами или работой просиживал немало чудесных летних дней. "Какова же будет программа сегодняшнего дня?" – заинтересовались мы в одно прекрасное летнее утро. – "До двенадцати часов я обязательно должен заниматься" – ответил он. Но и в час дня Алеша все еще сидел с книгами и бумагами на своей любимой веранде. И только много позже неохотно пошел с нами в лес.

Последний раз мы виделись с Алексеем Александровичем в парке санатория "Узкое", и он с грустью говорил, что ему предстоит тяжелая операция...

На похоронах на Новодевичьем кладбище собралась масса народа. После ведущих ученых с речами выступали многочисленные сотрудники, очень его почитавшие. Всем хотелось помянуть его добрым словом.

ПРИМЕЧАНИЯ

ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.А. БАЛАНДИНА

- Алексей Александрович Баландин родился 8(20) декабря 1898 г. в г. Енисейске.
- 1908–1916 г. Учеба в гимназии Поповой в г. Москве.
- 1916 г. Окончил гимназию с золотой медалью.
- 1916–1917 гг. Студент медицинского факультета Московского университета.
- 1917–1920 гг. Студент медицинского, затем химического факультета Томского университета.
- 1920–1921 гг. Студент химического факультета Петроградского университета.
- 1921–1923 гг. Студент естественного отделения физико-математического факультета Московского государственного университета (МГУ).
- 1923 г. Окончил естественное отделение физико-математического факультета МГУ по специальности "физикохимия".
- 1923–1924 гг. Состоял преподавателем неорганической химии на педагогическом факультете 2-го МГУ.
- 1924–1925 гг. Научный сотрудник лаборатории органической и аналитической химии МГУ, а также МВТУ.
- 1924–1927 гг. Аспирант кафедры органической и аналитической химии МГУ.
- 1925–1927 гг. Ассистент кафедры органической и аналитической химии МГУ.
- 1928 г. Прочитал в 1-м МГУ лекции на звание приват-доцента; утвержден в этом звании в 1929 г. Защитил диссертацию на ученую степень кандидата химических наук на тему "Кинетика каталитической дегидрогенизации циклогексанола и циклогексанона".
- 1929–1930 гг. Народным комиссариатом просвещения РСФСР командирован с научной целью в Германию и Францию сроком на 1 год. Работал в лаборатории профессора М. Боденштейна, посетил ряд лабораторий ведущих ученых. Участвовал (1930 г.) в работе Съезда по спектроскопии и структуре молекул (Гейдельберг).
- 1929 г. Зачислен на должность доцента органической и аналитической химии МГУ.
- 1930 г. Впервые в мире начал чтение курса "Органический катализ" на химическом факультете МГУ.
- 1931 г. Организовал на химическом факультете МГУ лабораторию по органическому катализу, где студенты проходили практику, а затем выполняли научные и дипломные работы (с 1940 г. кафедра органического катализа).
- 1933 г. Организовал Научно-исследовательскую лабораторию синтетического каучука МГУ и состоял помощником заведующего по научной части.
- 1933–1936 гг. Ученый секретарь Московского отделения Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.
- 1934 г. Утвержден в звании профессора органической химии МГУ.
- 1935 г. Присуждена степень доктора химических наук без защиты диссертации.
- 1935 г. Организовал и возглавил лабораторию органического катализа в Институте органической химии Академии наук СССР (с 1939 г. лаборатория кинетики контактных органических реакций).
- 1936 г. Присуждена Малая премия им. Д.И. Менделеева за работы в области органической химии.
- 1936.15.07–1939.14.05. Арест и ссылка в г. Оренбург (тогда г. Чкалов).
- 1939 г. – Реабилитирован.
- 1939 г. Утвержден руководителем группы кинетики контактных органических реакций в лаборатории катализа Института органической химии Академии наук СССР.
- 1941–1943 гг. Эвакуация в г. Казань. Лечение на курорте Боровое.
- 1943 г. Избран членом-корреспондентом Академии наук СССР.
- 1945 г. Награжден орденом Трудового Красного Знамени за выдающиеся заслуги в области

- науки и техники в связи с 220-летием Академии наук СССР¹. Награжден медалью "За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг."
- 1946 г.** Избран действительным членом Академии наук СССР. Присуждена премия им. С.В. Лебедева первой степени за работу "Получение полимеризующихся углеводов методом каталитического дегидрирования", выполненную совместно с Н.Д. Зелинским и др. Присуждена Сталинская премия II степени за научные исследования в области органического катализа².
- 1946–1949 гг.** Член Комиссии по химии Комитета по государственным премиям СССР в области науки и изобретательства при СНК СССР. Член Совета Московского отделения Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.
- 1948–1949 гг.** Декан химического факультета МГУ.
- 1949 г.** Вступил в ряды Коммунистической партии Советского Союза.
- 1949.31.03–1953.12.05.** Арест и ссылка в г. Норильск.
- 1953 г.** Реабилитирован.
- 1953 г.** Заведующий кафедрой органического катализа МГУ. Заведующий Мемориальной лабораторией им. Н.Д. Зелинского (ЛИНДЗ) при Институте органической химии Академии наук СССР. Заведующий лабораторией кинетики контактных органических реакций (Институт органической химии Академии наук СССР). Председатель Ученого совета по проблеме "Научные основы подбора катализаторов" при Отделении химических наук АН СССР. Председатель секции катализа Ученого совета Института органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР. Член редколлегии "Журнала физической химии" АН СССР.
- 1954 г.** Награжден орденом Ленина за выслугу лет и безупречную работу.
- 1955–1957 гг.** Редактор сборников "Катализ", выходявших в Издательстве иностранной литературы.
- 1956–1958 гг.** Консультант Государственного научно-исследовательского института химической технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС).
- 1958 г.** Награжден орденом Трудового Красного Знамени за заслуги в развитии химической науки и в связи с 60-летием со дня рождения³.
- 1958 г.** Командирован в ГДР (Лейпциг) на Годичное собрание Химического общества ГДР, где выступил с докладом "Основы теории катализа. О структурных и энергетических факторах". Командирован в Польшу в составе делегации на конференцию по кинетике и катализу (Вроцлав), где выступил с докладами "Успехи советской химии в области катализа и кинетики" и "Новые данные в области мультиплетной теории катализа".
- 1959 г.** Избран почетным членом Химического общества ГДР. Избран почетным членом Химического общества Польши. Председатель оргкомитета по подготовке и проведению II Международного конгресса по катализу в Париже в 1960 г. Председатель оргкомитета Всесоюзной конференции по органическому катализу в г. Москве.
- 1959 г.** Член редколлегии журнала "Кинетика и катализ" СО АН СССР.
- 1960 г.** Командирован в составе делегации во Францию (Париж, Лион) на II Международный конгресс по катализу, где выступил с докладом "О теории гетерогенного катализа реакций гидрогенизации и дегидрогенизации".
- 1961 г.** Избран членом Химического общества Франции.
- 1962 г.** Научная командировка в ГДР (Росток) на Симпозиум по гомогенному и гетерогенному катализу, где выступил с докладом "Новые данные о структурном и энергетическом соответствии в катализе".
- 1962 г.** Член редколлегии сборников "Катализ" (редактор переводов статей из сборников "Advances in catalysis and related subjects" (New York)).
- 1963 г.** Член оргкомитета по подготовке III Международного конгресса по катализу в Амстердаме.
- 1964 г.** Научная командировка в составе делегации в Нидерланды на III Международный конгресс по катализу (Амстердам), где выступил с докладом "Селективность катализаторов и энергии связей".
- 1966 г.** Председатель оргкомитета по подготовке IV Международного конгресса по катализу в Москве в 1968 г.
- 1967 г.** 22 мая 1967 г. А.А. Баландин скончался.

¹ Ведомости Верхов. Совета СССР. 1945. № 46. 11 авг.

² Правда. 1946. 27 янв.

³ Правда. 1958. 20 дек.

БИБЛИОГРАФИЯ

Избранные труды А.А. Баландина*

Публикации сгруппированы по разделам:

- Первые публикации (1924–1927)
- Первые статьи по мультиплетной теории (1927–1929)
- Обзоры по мультиплетной теории (1935–1970)
- Структурное соответствие в мультиплетной теории (1930–1967)
- Энергетическое соответствие в мультиплетной теории (1955–1970)
- Общие вопросы катализа и механизма реакций (1955–1970)
- Классификация каталитических органических реакций (1932–1943)
- Теория гидрогенизации, кинетика и механизм реакций (1933–1969)
- Стереохимические исследования (1961–1968)
- Новые каталитические реакции (1947–1969)
- Новые катализаторы (1947–1967)
- Практическое применение мультиплетной теории

Первые публикации (1924–1927)

- Хлопин В.Г., Баландин А.А.* О механизме поглощения хлористого бария из водных растворов коллоидальной перекисью марганца // *Хлопин В.Г.* Радий и его получение из русского сырья. Л.: Изд-во АН СССР, 1924. С. 122–130, 4 табл. Библиогр.: 4 назв. (Тр. по изуч. радия и радиоактив. руд; I).
- Zelinsky N.D., Balandin A.A.* Sur l'adsorption des chlorures alcalins dans les solutions aqueuses par le charbon active = О поглощении хлоридов щелочных металлов из водных растворов активированным углем // *Bull. Soc. chim. France.* 1926. Vol. 39. P. 1508–1515, 1 fig., 8 tab. Bibliogr. 2 noms.
- Баландин А.А.* Окисление и катализ по работам Moureu. Ст. 1 // *Хим. пром-сть.* 1927. Т. 4. С. 637–641, 4 рис. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А.* Окисление и катализ по работам Moureu. Ст. 2 // Там же. С. 728–732, 1 рис. Библиогр.: 1 назв.

Первые статьи по мультиплетной теории (1927–1929)

- Zelinsky N.D., Balandin A.A.* Kinetik der katalytischen Dehydrogenisation des Dekahydronaphtalins = Кинетика каталитической дегидрогенизации декагидронафталина // *Ztschr. phys. Chem.* 1927. Bd. 126. S. 267–289, 14 Fig., 13 tab.
- Баландин А.А.* К теории гетерогенных каталитических реакций: Модель дегидрогенизационного катализа // *ЖРФХО. Ч. хим.* 1929. Т. 61. С. 909–937, 12 рис., 1 табл. Библиогр.: 46 назв.
- Balandin A.A.* Zur Theorie der heterogenen katalytischen Reaktionen: Multipletthypothese: Modell der Dehydrierungskatalyse = К теории гетерогенных каталитических реакций: Мультиплетная гипотеза: Модель дегидрогенизационного катализа // *Ztschr. phys. Chem.* 1929. Bd. 2. S. 289–316, 12 Fig., 1 Tab. Bibliogr.: 46 namen.

* Полный список трудов А.А. Баландина см. в кн.: *Баландин А.А.* Избранные труды. М.: Наука, 1972. 584 с.; Алексей Александрович Баландин (1898–1967) / Сост. Н.В. Поляковой и Е.И. Клабуновским; Вступ. ст. Е.И. Клабуновского, А.А. Толстопятовой. 2-е изд., доп. М.: Наука, 1984. 144 с. (Материалы к биобиблиографии ученых СССР: Сер. хим. наук; Вып. 71).

Зелинский Н.Д., Баландин А.А. Кинетика дегидрогенизационного катализа декагидро-нафталина // Изв. АН СССР. ОФМН. Сер. 7. 1929. С. 29–52, 7 рис., 14 табл. Библиогр.: 16 назв.

Обзоры по мультиплетной теории (1935–1970)

- Баландин А.А.* Современные проблемы катализа и теории мультиплетов // Успехи химии. 1935. Т. 4. С. 1004–1057, 15 рис., 18 табл. Библиогр.: 180 назв.
- Баландин А.А.* Катализ и изменение формы молекул: (К 80-летнему юбилею Н.Д. Зелинского) // Успехи химии. 1941. Т. 10. С. 262–293, 1 рис. Библиогр.: 132 назв.
- Зелинский Н.Д., Баландин А.А., Рубинштейн А.М.* Органический катализ // Там же. 1942. Т. 11. С. 99–114. Библиогр.: 172 назв.
- Баландин А.А.* Д.И. Менделеев, периодическая система элементов и катализ // Там же. 1944. Т. 13. С. 365–374. 3 рис. Библиогр.: 36 назв.
- Баландин А.А.* Академик Николай Дмитриевич Зелинский: К 85-летию со дня рождения // Вестн. АН СССР. 1946. № 5/6. С. 79–90.
- Баландин А.А., Эйдус Я.Т.* Развитие мультиплетной теории катализа в свете новейших данных о реакциях гидрогенизации и атомного обмена // Успехи химии. 1946. Т. 15. С. 16–35, 9 рис. Библиогр.: 77 назв.
- Баландин А.А.* Определение катализа: (Краткое содержание доклада) // Вестн. АН СССР. 1947. № 4. С. 97–98.
- Баландин А.А.* Работы С.В. Лебедева в области органической химии // Юбилейный сборник, посвященный тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. Ч. 1. С. 602–613: портр.
- Баландин А.А.* Теория органического катализа // Там же. С. 637–657, 14 рис., 5 табл. Библиогр.: 80 назв.
- Баландин А.А., Беркенгейм Б.М., Несмеянов А.Н.* Советская химия к тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции // Успехи химии. 1947. Т. 16. С. 513–532; портр.
- Баландин А.А. (ред.).* Вопросы советской науки: Научные основы подбора катализаторов: (Изыскание катализаторов для практически важных реакций). М.: Изд-во АН СССР, 1954. 36 с.
- Баландин А.А.* Проблемы и перспективы развития каталитической химии // Вестн. АН СССР. 1955. № 6. С. 19–23.
- Баландин А.А.* Принципы структурного и энергетического соответствия в ферментативном катализе // Биохимия. 1958. Т. 23. С. 475–485, 9 рис. Библиогр.: 41 назв. Рез. на англ. яз.
- Баландин А.А.* К построению единой теории катализа: О структурных и энергетических факторах // Хим. наука и пром-сть. 1959. Т. 4, № 5. С. 655–661, 1 рис., 12 табл. Библиогр.: 37 назв.
- Баландин А.А.* К 100-летию со дня рождения Н.Д. Зелинского // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 481–487. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А.* Мультиплетная теория катализа: Структурные факторы в катализе // Успехи химии. 1962. Т. 31. С. 1265–1308, 21 рис., 5 табл. Библиогр.: 347 назв.
- Баландин А.А.* Современное состояние теории катализа // Катализ в высшей школе: Тр. Межвузов. совещ. по катализу. М.: Изд-во МГУ, 1962. Вып. 1. С. 5–42, 10 рис., 16 табл. Библиогр.: 42 назв.
- Баландин А.А.* Новые данные в области мультиплетной теории катализа // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 801–810, 8 рис., 2 табл. Библиогр.: 29 назв.
- Баландин А.А.* Мультиплетная теория катализа: Энергетические факторы в катализе // Успехи химии. 1964. Т. 33. С. 549–579, 14 рис., 10 табл. Библиогр.: 120 назв.
- Баландин А.А.* Мультиплетная теория катализа. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1963. С. 1–103, 28 рис., 4 табл. Библиогр.: 353 назв.
- Balandin A.A.* Soviet advances in catalysis and kinetics = Успехи советской науки в области кинетики и катализа // Catalysis and chemical kinetics /Ed. A.A. Balandin et al. N.Y.: Acad. press; W-wa: Wyd-wo Nauk. = Techn., 1964. P. 1–16. Bibliogr.: 12 names.
- Balandin A.A.* New data on the multiplet theory of catalysis = Новые данные в мультиплетной теории катализа // Ibid. P. 33–58, 7 fig., 10 tab. Bibliogr.: 20 names.
- Balandin A.A.* Neuere Befunde auf dem Gebiete der strukturellen und energetischen Ubereinstim-

- mung = Новые данные о структурном и энергетическом соответствии // *Ztschr. Chem.* 1963. Bd. 3. S. 323–329, 8 Bild., 2 tab. Bibliogr.: 28 namen.
- Balandin A.A.* Структурные и энергетические факторы в теории подбора катализаторов // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1966. XI: Научные основы подбора катализаторов. С. 5–14, 7 рис., 2 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Гудков Б.С., Баландин А.А.* О механизме гетерогенных каталитических реакций дейтериевого водородного обмена циклоалканов // *Успехи химии.* 1966. Т. 35. С. 1819–1829. Библиогр.: 72 назв.
- Balandin A.A.* Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М.: Наука, 1968. 202 с., 24 рис., 20 табл. Библиогр.: 477 назв.
- Balandin A.A.* Structural and energy factors in the theory of catalyst selection = Структурные и энергетические факторы в теории подбора катализаторов // *Scientific selection of catalysts* / Ed. A.A. Balandin et al.: Transl. from Russ. Hartford (Conn.): Davey, 1968, P. 1–12, 7 fig., 2 tab. Bibliogr.: 10 names.
- Balandin A.A.* Zum Aufbau der Einheitstheorie der Katalyse: Über die Strukturellen und Energetischen Faktoren = К построению единой теории катализа: О структурных и энергетических факторах // *Mittl. Chem. Ges. DDR (Katalyse).* В., 1959. S. 11–27, 7 Abb., 12 tab. Bibliogr.: 14 namen.
- Balandin A.A.* Modern state of multiplet theory of heterogeneous catalysis = Современное состояние мультиплетной теории катализа // *Advances in catalysis and related subjects.* N.Y.: Acad. press, 1969. vol. 19. p. 1–210, 68 fig., 26 tab. Bibliogr.: 477 names.
- Balandin A.A.* Мультиплетная теория катализа. Ч. III. Теория гидрогенизации: Классификация органических реакций: Теория сложных реакций: Структурная алгебра в химии. М.: Изд-во МГУ, 1970.
- Баландин А.А., Клабуновский Е.И., Толстопятова А.А.* Основы предвидения каталитического действия с точки зрения мультиплетной теории катализа // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 421–431. Библиогр.: 19 назв.
- Кукина А.И., Баландин А.А.* Практикум по органическому катализу. М.: Изд-во МГУ, 1966. 343 с.

Структурное соответствие в мультиплетной теории (1930–1967)

- Balandin A.A.* Реакции расщепления при каталитическом гидрировании в присутствии никеля: О роли катализатора при гетерогенном катализе // *ЖРФХО.* Ч. хим. 1930. Т. 62. С. 703–728, 2 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Balandin A.A., Brusow I.I.* Molekulare Orientierung und Katalyse: Dehydrierungskatalyse von Cyclohexan bei Gegenwart von Chromoxyd = Молекулярная ориентация и катализ: Дегидрогенизационный катализ в присутствии окиси хрома // *Ztschr. phys. Chem.* 1936. Bd. B34. S. 96–120, 10 Fig., 7 Tab. Bibliogr.: 26 namen.
- Баландин А.А., Козмин Ф.Л.* О механизме дегидрогенизации циклогексана над катализаторами, содержащими окись хрома // *Учен. зап. МГУ. Химия.* 1941. Вып. 71. С. 210–220, 7 рис., 7 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Баландин А.А., Исагулянц Г.В.* Об ориентации молекул декалина и циклогексана при дегидрогенизации над окисным и металлическим катализаторами // *Докл. АН СССР.* 1949. Т. 64. С. 207–210, 3 рис., 3 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А.* Каталитические слои и их влияние на энергию активации // Там же. 1954. Т. 97. С. 667–670, 1 рис. Библиогр.: 15 назв.
- Баландин А.А.* Мультиплетная теория и принцип детального равновесия: Механизм гидро- и дегидрогенизации // Там же. С. 449–452, 4 рис. Библиогр.: 17 назв.
- Баландин А.А.* Основы химии ферментов и антиметаболитов с точки зрения теории катализа // Там же. 1957. Т. 114. С. 1008–1011, 3 рис. Библиогр.: 6 назв.
- Баландин А.А., Клабуновский Е.И.* О стереохимии каталитически активных комплексов // Там же. Т. 113. С. 585–587, 2 рис. Библиогр.: 7 назв.
- Богданова О.К., Баландин А.А., Щеглова А.П.* Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации. Сообщ. 1. Спирты C₂–C₃ // *Изв. АН СССР. ОХН.* 1957. С. 787–794, 3 рис., 7 табл. Библиогр.: 9 назв.

- Вассерберг В.Э., Баландин А.А., Максимова М.П. Об ориентации адсорбированных молекул в молекулярном слое на окисных катализаторах // Там же. 1959. С. 363–365, 1 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Руденко А.П., Кулакова И.И., Баландин А.А. Структурные и энергетические факторы в каталитическом окислении алмаза // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1967. № 5. С. 105–117, 4 рис., 2 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Баландин А.А., Брусов И.И. Дегидрогенизационный катализ циклогексана в присутствии окиси хрома // Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. С. 18–36, 11 рис., 7 табл. Библиогр.: 20 назв.
- Баландин А.А., Эйдус Я.Т. О роли принципа сохранения валентного угла в мультиплетной теории катализа // Докл. АН СССР. 1945. Т. 49. С. 680–683, 1 рис. Библиогр.: 18 назв.
- Баландин А.А., Баринов Н.С., Лебедева Э.Г., Мушенко Д.В. Применение мультиплетной теории к реакциям жидкофазного гидрирования ацетофенона // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1967. С. 154–158, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 7 назв.

Энергетическое соответствие в мультиплетной теории (1955–1970)

- Баландин А.А. Избирательность действия никелевого катализатора и энергия химических связей // Журн. общ. химии. 1942. Т. 12. С. 337–342, 6 табл. Библиогр.: 22 назв.
- Баландин А.А. К теории подбора катализаторов // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 793–804, 9 рис. Библиогр.: 30 назв.
- Баландин А.А. Термодинамические свойства адсорбционных комплексов в гетерогенном катализе // Докл. АН СССР. 1948. Т. 63. С. 33–36. Библиогр.: 7 назв.
- Баландин А.А. Теория мультиплетов и теория переходного состояния // Там же. С. 535–538, 2 рис. Библиогр.: 6 назв.
- Словохотова Т.А., Совалова Л.И., Казанский Б.А., Баландин А.А. Каталитическое превращение изомерных октанов с участием воды над катализатором никель на кизельгуре // Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук. 1954. № 10, вып. 7. С. 65–72, 8 рис. Библиогр.: 10 назв.
- Баландин А.А. Энергия связей и гетерогенный катализ // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107. С. 85–88, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 19 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А. Кинетическое определение энергий связи как подход к теории подбора катализаторов. 1. Методика исследования и опыты с окисью хрома // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1367–1375, 2 рис., 8 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Киперман С.Л., Баландин А.А., Давыдова И.Р. Энергия связи никелевого катализатора с кислородом // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. С. 1129–1132, 1 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Баландин А.А., Богданова О.К., Щеглова А.П. О свободной энергии, теплоте и энтропии адсорбционного вытеснения спиртов водой с поверхности окисного катализатора // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. С. 312–314, 2 рис., 2 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А., Клабуновский Е.И., Козина М.П., Ульянова О.Д. Термохимическое определение энергий связей // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. С. 12–17, 6 табл. Библиогр.: 24 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Карпейская Е.И. Кинетическое определение энергий связи с катализатором окись хрома // Там же. С. 1184–1191, 6 рис., 9 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Леви Г.И., Баландин А.А. Об энергетических барьерах реакций размыкания и замыкания циклов углеводородов // Там же. С. 1497–1498, 2 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Киперман С.Л., Баландин А.А. Энергии связи поверхности металлических катализаторов с водородом и дейтерием // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 828–834, 1 табл. Библиогр.: 33 назв.
- Баландин А.А., Рождественская И.Д. Определение энергий связи Н, D, C, O и N с окисью цинка кинетическим методом // Там же. 1960. Т. 34. С. 872–879. 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 30 назв.
- Баландин А.А., Соколова Н.П. Кинетическое определение энергий связи Н, С и O с катализатором V_2O_3 // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 398–408, 3 рис., 4 табл. Библиогр.: 22 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А. Кинетическое определение энергии связи как подход к

- теории подбора катализаторов. 2. Сравнение результатов для окиси хрома // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1636–1646, 1 рис., 5 табл. Библиогр.: 27 назв.
- Киперман С.Л., Баландин А.А.* Энергии связи никелевых, железных, платиновых и палладиевых катализаторов с элементами органических соединений // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. X: Физика и физикохимия катализа. С. 344–350, 4 табл. Библиогр.: 33 назв.
- Киперман С.Л., Баландин А.А., Давыдова И.Р.* Энергия связи никелевого катализатора с кислородом. II // Кинетика и катализ. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 140–151, 2 рис., 5 табл. Библиогр.: 26 назв.
- Леви Г.И., Баландин А.А.* О средних энергиях связей и их применении для вычисления высоты энергетических барьеров каталитических реакций // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 157–162, 4 табл. Библиогр.: 24 назв.
- Баландин А.А., Толстомятова А.А., Наумов В.А.* Об энергиях связи элементов-органогенов с поверхностью окисных катализаторов // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. С. 825–828, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 26 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А.* Определение энергий связи с окисными катализаторами кинетическим методом с целью разработки теории подбора катализаторов // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. X: Физика и физикохимия катализа. С. 351–355. 2 табл. Библиогр.: 17 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Наумов В.А.* Определение энергий связи реагирующих атомов органических молекул с поверхностью синей окиси молибдена кинетическим методом // Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 423–429, 6 рис.: 5 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Толстомятова А.А., Наумов В.А., Баландин А.А.* О закономерностях в изменении энергий связи и энергий активации на окисных катализаторах // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 1622–1627, 8 рис., 1 табл. Библиогр.: 29 назв.
- Баландин А.А., Толстомятова А.А., Наумов В.А.* Определение энергий связей органогенов с поверхностью окиси европия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 767–772, 2 рис., 5 табл. Библиогр.: 17 назв.
- Баландин А.А., Спицын В.И., Барсова Л.И.* Изучение адсорбционных и энергетических свойств металлических катализаторов. IV. Адсорбция циклогексена на платиновых, палладиевых, родиевых и рутениевых чернях. Энергия связи $Q = C-Me$ // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 1366–1371, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 15 назв.
- Барсова Л.И., Баландин А.А., Спицын В.И.* Изучение адсорбционных и энергетических свойств металллических катализаторов. III. Сравнение сорбционной способности черней по отношению к водороду: Расчет энергий связи $Me-H$ по кривым заряжения // Там же. С. 1359–1364, 1 рис., 4 табл. Библиогр.: 24 назв.

Общие вопросы теории катализа и механизма реакций (1955–1970)

- Баландин А.А.* О природе активного состояния в гетерогенном катализе // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности: Докл. к Всесоюз. совещ. по хим. кинетике и реакц. способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 461–483, 8 рис., 5 табл. Библиогр.: 83 назв.
- Баландин А.А.* Теория избирательного катализа: (Из работ каф. орган. катализа МГУ) // Учен. зап. МГУ. Орган. химия. 1956. Вып. 175. С. 97–122, 20 рис., 6 табл., Библиогр.: 97 назв.
- Баландин А.А.* Механизм гетерогенного катализа и кинетика каталитической дегидрогенизации // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 745–769, 22 рис., 3 табл. Библиогр.: 92 назв.
- Баландин А.А., Клабуновский Е.И.* Стереохимическое изучение механизма катализа // Там же. 1959. Т. 33. С. 2480–2484, 3 рис. Библиогр.: 9 назв.
- Баландин А.А., Клабуновский Е.И.* Действие ферментов и оптически активных катализаторов с точки зрения мультиплетной теории катализа // Там же. С. 2492–2497, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Баландин А.А., Клабуновский Е.И.* Стереохимическое изучение активных центров катализаторов // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 102–104, 2 рис. Библиогр.: 2 назв.
- Баландин А.А., Руденко А.П., Стегнер Г.* Механизмы углеобразования в условиях де-

- гидратации изопропилового спирта на катализаторе медь-силикагель // Там же. С. 565–568, 4 рис. Библиогр.: 12 назв.
- Баландин А.А.* Структурные и энергетические факторы в элементарных стадиях катализа // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. X: Физика и физикохимия катализа. С. 314–327, 6 рис. Библиогр.: 87 назв.
- Баландин А.А.* Строение молекул и реакционная способность в катализе // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 5–14, 6 рис. Библиогр.: 56 назв.
- Баландин А.А., Тетени П.* О влиянии природы металлов на их каталитическую активность // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. С. 577–580, 2 рис. 6 табл. Библиогр.: 20 назв.
- Баландин А.А., Тетени П.* К вопросу о роли *d*-электронов в катализе: Кинетика дегидрогенизации изопропилового спирта в присутствии меди, кобальта, никеля, железа, серебра, платины и палладия // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. X: Физика и физикохимия катализа. С. 339–343, 1 рис., 3 табл. Библиогр.: 14 назв.
- Balandin A.A.* On the theory of heterogeneous catalysis of hydrogenation and dehydrogenation reactions = О теории гетерогенного катализа реакций гидрогенизации и дегидрогенизации // Actes du II Congr. Intern. de Catalyse. Paris, 1960. P.: Ed. Technip, 1961. Т. 1. P. 1135–1157, 9 fig., 6 tab. Bibliogr.: 90 names.
- Руденко А.П., Баландин А.А., Граценко И.И.* О двух механизмах углеобразования при разложении гомологов бензола на силикагеле // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 605–613, 3 рис., 4 табл. Библиогр.: 38 назв.
- Исагулянец Г.В., Баландин А.А.* Применение радиоактивного углерода (C^{14}) для изучения механизма параллельно-последовательных каталитических процессов // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 737–740, 1 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Руденко А.П., Баландин А.А., Чуева Г.Ю.* О факторах, вызывающих смену механизмов углеобразования при разложении углеводородов // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 164–166, 1 рис., 2 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Гудков Б.С., Федорович Р.М.* К вопросу о механизме взаимодействия циклогексана с поверхностью металлического катализатора // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. С. 626–628, 3 рис. Библиогр.: 8 назв.
- Хидекель М.Л., Хрущ А.П., Баландин А.А.* Корреляционные уравнения для некоторых каталитических реакций // Там же. Т. 159. С. 1389–1390. Библиогр.: 18 назв.
- Исагулянец Г.В., Комарова Е.Н., Баландин А.А.* О механизме дегидрогенизации шестичленных цикланов: Дегидрогенизация метилциклогексана на алюмохромовом катализаторе // Там же. 1965. Т. 164. С. 1307–1310, 4 рис., 1 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Балацкова С.А., Словохотова Т.А., Баландин А.А.* О кинетике расщепления циклогексана под действием водяного пара на никелевых катализаторах // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 303–308, 3 рис., 4 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Баландин А.А., Пономарев А.А.* О закономерностях в последовательных каталитических превращениях фурановых производных при их гидрировании // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 503–511. Библиогр.: 20 назв.
- Исагулянец Г.В., Дербенцев Ю.И., Баландин А.А.* Исследование механизма дегидратации бутанола-2 над фторированной окисью алюминия с применением радиоуглерода C^{14} // Там же. С. 42–46, 3 рис., 7 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Словохотова Т.А., Баландин А.А., Гонейм Ф.Б.* Влияние структуры насыщенных углерод-углеродных связей на относительную скорость их гидрогенолиза на $Ru-SiO_2$ // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. С. 410–413, 3 рис., 1 табл. Библиогр.: 11 назв.

Классификация каталитических органических реакций (1932–1943)

- Баландин А.А.* Опыт естественной классификации каталитических реакций в органической химии. 1. Соединения углерода, водорода и кислорода постоянной валентности с простыми и двойными связями // Журн. общ. химии. 1932. Т. 2. С. 166–182, 2 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А.* О классификации каталитических реакций в органической химии. 2. Метод нахождения полной системы дублетных реакций и расчет для атомов H, C, N, O, S, Cl и

- связей от нулевой до четверной // Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. С. 679–706. Библиогр.: 12 назв.
- Баландин А.А.* О методе вычисления полной системы триплетных реакций // Там же. 1935. Т. 6. С. 1145–1150, 1 рис. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А.* Химия и структура. Ст. 1. Изоморфное замещение: Структурные матрицы: Новые формулы строения и некоторые свойства // Изв. АН СССР. ОХН. 1940. С. 295–310, 1 рис. Библиогр.: 6 назв.
- Баландин А.А.* Химия и структура. Ст. 2. Элементы высших измерений: Модели, передающие пространственную конфигурацию и движение молекул: Их применение // Там же. С. 571–584, 12 рис. Библиогр.: 3 назв.
- Баландин А.А.* Структурная алгебра в химии // Успехи химии. 1940. Т. 9. С. 390–412, 11 рис., 1 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Баландин А.А.* Теория сложных реакций. 1. Основания теории: Кинетические комплексы // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 615–628. 1 табл. Библиогр.: 20 назв.
- Баландин А.А.* Теория сложных реакций. 2. Кинетические комплексы: Диаграммы свойств: Над-реакции // Там же. С. 629–644, 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 17 назв.
- Баландин А.А.* Химия и структура. Ст. 3. Основания структурной алгебры // Изв. АН СССР. ОХН. 1942. С. 168–178, 4 рис. Библиогр.: 7 назв.
- Баландин А.А.* Химия и структура. Ст. 5. Свойства структурных детерминантов: Разложение структурных детерминантов // Там же. 1943. С. 35–42, 8 рис. Библиогр.: 5 назв.

Теория гидрогенизации, кинетики и механизм реакций (1933–1969)

- Баландин А.А.* О логарифмической зависимости между константами формулы Аррениуса. Изменение энергии активации в зависимости от способа приготовления каталитического никеля // Журн. физ. химии. 1933. Т. 4. С. 257–267, 2 рис., 6 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Баландин А.А., Рубинштейн А.М.* О влиянии заместителей на скорость каталитической дегидрогенизации гексаметиленового кольца. Ст. 1 // Учен. зап. МГУ. 1934. Вып. 2. С. 225–227, 1 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А., Юрьев Ю.К.* Кинетика каталитической дегидрогенизации диметилциклогексана // Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. С. 393–406, 7 рис., 8 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Нейман М.Б., Богданова О.К.* и др. Исследование дегидрогенизации бутанбутиленовых смесей с применением радиоуглерода C^{14} // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. С. 157–165, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 18 назв.
- Баландин А.А., Рубинштейн А.М.* Исследование параллельных реакций дегидрогенизации и дегидратации на смешанных катализаторах // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6. С. 576–589, 7 рис., 11 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Шуйкин Н.И.* Кинетика дегидрогенизации метилциклогексана. О влиянии заместителей на скорость каталитической дегидрогенизации гексаметиленового цикла. Ст. 2 // Учен. зап. МГУ. 1936. Вып. 6. С. 281–286, 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Bork A.Kh., Balandin A.A.* Katalysatorenvergiftung vom Standpunkt der Spezifität aktiver Zentren. 3. Über die Verweilzeiten der *n*-Propylalkohol- und Propionaldehydmoleküle und die wahre Aktivierungsenergie der *n*-Propylalkoholdehydrierung auf Kupfer = Отравление катализаторов с точки зрения избирательности действия активных центров. 3. Об относительной продолжительности жизни молекул *n*-пропилового спирта и пропионового альдегида и истинная энергия активации дегидрогенизации *n*-пропилового спирта на меди // Ztschr. phys. Chem. 1936. Bd. V33. S. 435–442, 3 Fig., 7 Tab. Bibiliogr.: 14 Namen.
- Баландин А.А.* Расчет промежуточных равновесий в каталитической кинетике и геометрия situs // Докл. АН СССР. 1939. Т. 24. С. 741–747, 2 рис.
- Баландин А.А.* Об избирательной гидрогенизации // Изв. АН СССР. ОХН. 1943. С. 477–478. Библиогр.: 3 назв.
- Баландин А.А.* Кинетика гидрогенизации непредельных и ароматических углеводородов // Там же. 1944. С. 89–90. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А.* Кинетика каталитической гидрогенизации // Там же. 1945. С. 339–358, 8 рис., 14 табл. Библиогр.: 55 назв.

- Баландин А.А.* О каталитической гидрогенизации. 1. Кинетическое уравнение гидрогенизации. Гидрогенизация и дегидрогенизация над никелевым катализатором // Журн. общ. химии. 1945. Т. 15. С. 608–618, 4 табл. Библиогр.: 39 назв.
- Баландин А.А.* О каталитической гидрогенизации. 2. Каталитическая гидрогенизация над никелем и платиной. О гидрогенизации дейтерием // Там же. С. 619–627, 1 рис., 3 табл. Библиогр.: 22 назв.
- Баландин А.А.* О каталитической гидрогенизации. 3. Уточнение теории. Гидрогенизация над медью и палладием // Там же. С. 770–780, 3 рис., 3 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Баландин А.А.* О каталитической гидрогенизации. 4. Изменение водородной поверхности. Избирательная гидрогенизация смесей // Там же. С. 781–790, 3 рис. Библиогр.: 24 назв.
- Баландин А.А.* О каталитической гидрогенизации. 5. Показатель избирательности // Там же. 1946. Т. 16. С. 557–570, 5 рис., 12 табл. Библиогр.: 24 назв.
- Баландин А.А.* Кинетика каталитических мономолекулярных реакций в проточной системе с учетом вытеснения посторонними веществами // Там же. 1942. Т. 12. С. 153–159. Библиогр.: 9 назв.
- Баландин А.А.* О реакционно-кинетическом методе определения анизохронии // Там же. С. 160–167, 1 рис. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А., Исагулянц Г.В.* Определение адсорбционных коэффициентов реакционно-кинетическим методом при дегидрогенизации гидроароматических углеводородов // Докл. АН СССР. 1948. Т. 63. С. 139–142, 1 рис., 2 табл. Библиогр.: 6 назв.
- Баландин А.А.* Катализ и адсорбция при дегидрогенизации // Там же. 1953. Т. 93. С. 273–276. Библиогр.: 1 назв.
- Баландин А.А.* О природе активных центров каталитической дегидрогенизации // Там же. С. 475–478, 4 рис., 1 табл. Библиогр.: 2 назв.
- Баландин А.А.* Свободная энергия адсорбции при дегидрогенизации и неоднородность поверхности // Там же. С. 55–58.
- Баландин А.А., Клабуновский Е.И.* Кинетика дегидрогенизации бутанола-2 над никелем // Докл. АН СССР. 1954. Т. 98. С. 783–786, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А.* Компоненты энергии активации и проблемы подбора катализаторов // Там же. Т. 94. С. 49–52, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А.* Кинетика каталитической дегидрогенизации аминов // Там же. 1955. Т. 105. С. 981–984, 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А., Тетени П.* Кинетика каталитической дегидрогенизации изопропилового спирта в присутствии переходных металлов IV периода // Там же. 1957. Т. 115. С. 727–730, 2 рис., 5 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А.* Каталитическая дегидрогенизация изопентан-изопентеновых смесей // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. С. 350–352, 6 рис., 3 табл. Библиогр.: 3 назв.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А.* Получение бутадиена каталитической дегидрогенизацией бутан-бутиленовых смесей в присутствии паров воды // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 2204–2212, 4 рис., 5 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Баландин А.А., Хидекель М.Л.* Структура молекул и кинетика их каталитической гидрогенизации // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123. С. 83–86, 1 рис., 3 табл. Библиогр.: 26 назв.
- Баландин А.А., Богданова О.К., Щеглова А.П.* Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 2476–2479, 2 рис., 2 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Стишневский В.* Кинетика дегидратации спиртов на окиси вольфрама и энергии связей С, Н и О с катализатором // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 558–565, 6 табл. Библиогр.: 25 назв.
- Щеглова А.П., Богданова О.К., Баландин А.А.* К вопросу о дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. С. 1350–1353, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 6 назв.
- Дербенцев Ю.И., Марков М.А., Исагулянц Г.В., Миначев Х.М., Баландин А.А.* Исследование механизма дегидрогенизации циклогексана над окисью гольмия с применением радиоуглерода C^{14} // Там же. 1964. Т. 155. С. 128–131, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Исагулянц Г.В., Дербенцев Ю.И., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* К вопросу о механизме каталитической дегидратации бутанола-2 на поверхности окиси алюминия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 985–990, 5 рис., 3 табл. Библиогр.: 11 назв.

- Исагулянц Г.В., Ряшенцева М.А., Дербенцев Ю.И., Миначев Х.М., Баландин А.А.* Относительно механизма изомеризации цикланов на бифункциональных катализаторах // Там же. С. 1555–1556. Библиогр.: 3 назв.
- Исагулянц Г.В., Ряшенцева М.А., Дербенцев Ю.И., Миначев Х.М., Баландин А.А.* О роли циклогексана в процессах дегидрогенизации и изомеризации циклогексана в условиях риформинга // Нефтехимия. 1964. Т. 4. С. 229–235, 2 табл. Библиогр.: 37 назв.
- Гудков Б.С., Баландин А.А., Савин Е.П.* Изотопный обмен циклогексана с дейтерием над напыленными пленками германия и кремния // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1120. Библиогр.: 3 назв.
- Гудков Б.С., Баландин А.А., Савин Е.П.* Изотопный обмен циклобутана с дейтерием над напыленными металлическими пленками // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. С. 843–846, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 17 назв.
- Бродский А.И., Гордиенко Л.Л., Чухланцева А.Г., Баландин А.А., Алиева Р.Ю., Клабуновский Е.И., Антик Л.В.* Структуры ЭПР и электронное строение семихинонов триптиченового ряда // Журн. спект. химии. 1970. Т. 11. С. 604–610, 4 рис., 3 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Balandin A.A., Horescu I., Rudenko A.P.* Kinetik der kontinuierlichen Alkoholdehydrierung an Kupferkatalysatoren bei niederen Druck = Кинетика непрерывного дегидрирования спирта на медных катализаторах при низких давлениях // Rev. roum. chim. 1969. Vol. 14. P. 619–628.

Стереохимические исследования (1961–1968)

- Баландин А.А., Клабуновский Е.И.* Расположение атомов в пространстве и катализ: (К 100-летию со дня рождения Н.Д. Зелинского) // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 3–8. Библиогр.: 18 назв.
- Вассерберг В.Э., Баландин А.А., Максимова М.П.* Геометрическая конфигурация адсорбирующихся веществ и величины элементарных площадок в адсорбционном слое // Изв. АН СССР. ОХН. 1962. С. 1865–1868, 1 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Бозданова О.К., Баландин А.А., Беломестных И.П.* Влияние строения алкилароматических углеводородов на кинетику их дегидрогенизации // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. С. 1327–1330, 3 рис., 3 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Клабуновский Е.И., Агрономов А.Е., Волкова Л.М., Баландин А.А.* Об адсорбции рацемического и (+)-изомера бутанола-2 на стереоспецифических силикагелях // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 228–234, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Клабуновский Е.И., Баландин А.А., Мамед-Заде Р.Ю., Антик Л.В., Горская Л.А.* Зависимость полярографических характеристик от строения хинонов триптиченового ряда // Там же. 1964. С. 1554.
- Клабуновский Е.И., Баландин А.А., Антик Л.В.* Сравнительное гидрирование хинонов сложного пространственного строения // Там же. С. 1785–1792, 6 рис., 1 табл. Библиогр.: 15 назв.
- Клабуновский Е.И., Баландин А.А., Мамедзаде Р.Ю.* О стереохимическом подходе к исследованию геометрии активной поверхности катализаторов // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. С. 853–856, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Петров Ю.И., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* Асимметрическое гидрирование на скелетном никеле, модифицированном оптически активными веществами // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 814–820, 3 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Петров Ю.И., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* Гидрирование ментилового эфира α -фенилкоричной кислоты на палладиевых катализаторах, нанесенных на оптически активные полимеры // Там же. С. 1384–1386, 1 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Павлов В.А., Клабуновский Е.И., Рухадзе Е.Г., Баландин А.А., Терентьев А.П.* Стереоспецифическая изомеризация ментона под действием оптически активного хелатного соединения меди как катализатора // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 368–369, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Клабуновский Е.И., Баландин А.А., Мамедзаде Р.Ю., Антик Л.В.* О стереохимическом исследовании активной поверхности катализаторов гидрогенизации // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968. XII: Глубокий механизм каталитических реакций. С. 198–202, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Мамедзаде-Алиева Р.Ю., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* Каталитическая гидрогенизация

- триптиценхинона на скелетном никелевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 338–343, 3 рис. Библиогр.: 21 назв.
- Мамедзаде-Алиева Р.Ю., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* О гидрогенизации тетрагидродиоксо-(дигидроантрилен)-триптицена на скелетном никелевом катализаторе, оравленном тиофеном и *n*-нонилтиолом // Там же. С. 386–389, 3 рис., 1 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Мамедзаде-Алиева Р.Ю., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* Каталитическая гидрогенизация хинонов триптиценового ряда на катализаторе палладий на угле // Там же. С. 75–80, 4 рис., 1 табл. Библиогр.: 23 назв.
- Павлов В.А., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* Исследование стереоспецифического катализа. 1. Мутаротация α -L-рамнозы под действием оптически активных катализаторов // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 2475–2480, 4 рис. Библиогр.: 11 назв.

Новые каталитические реакции (1947–1969)

- Баландин А.А., Васюнина Н.А.* Каталитическая дегидрогенизация 1-диэтиламино-4-аминопентана // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. С. 265–268, 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А.* Каталитическая дегидрогенизация аминов и ее кинетика. 1. Дегидрогенизация 1-диэтиламино-4-аминопентана // Журн. общ. химии. 1948. Т. 18. С. 398–406, 6 рис., 4 табл. Библиогр.: 17 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А.* О каталитической дегидрогенизации аминов с образованием кетиминов // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. С. 831–834, 1 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Патрикеев В.В., Баландин А.А., Митрофанов С.И., Орлова К.И.* Рудоконтактная газификация как способ получения мономеров // Синтез и свойства мономеров. М.: Наука, 1964. С. 17–21, 4 табл. Библиогр.: 2 назв.
- Полетаева Т.И., Словохотова Т.А., Баландин А.А., Концевая А.И.* Активность и селективность действия никелевых катализаторов различного состава в реакции каталитического деметилирования толуола водяным паром // Нефтехимия. 1964. Т. 4. С. 844–849, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 20 назв.
- Баландин А.А., Полковников Б.Д., Табер А.М., Таршис И.Г.* Влияние аминов на активность и селективность скелетного никелевого катализатора // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1151–1160, 7 рис., 1 табл. Библиогр.: 16 назв.

Новые катализаторы (1947–1967)

- Баландин А.А., Егорова Н.П.* Каталитические свойства пятиокисей ниобия и тантала // Докл. АН СССР. 1947. Т. 57. С. 255–258, 1 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Баландин А.А., Соколова Н.П.* О каталитических свойствах вольфрамовых бронз // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. С. 214–224, 2 рис., 6 табл. Библиогр.: 30 назв.
- Баландин А.А., Соколова Н.П.* О конденсирующих свойствах окислов ниобия и тантала // Там же. С. 949–950. Библиогр.: 1 назв.
- Баландин А.А., Спицын В.И., Барсова Л.И., Дуженков В.И.* Радиационный метод получения платинового катализатора // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 736–737. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстомятова А.А.* О необратимом катализе в присутствии металлического рения // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 795–798, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстомятова А.А.* Принцип структурного соответствия и каталитические свойства рения // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 2471–2475, 1 рис., 4 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстомятова А.А.* О каталитических свойствах рения. 1. Рений как катализатор дегидрогенизации // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. С. 1365–1371, 6 рис., 8 табл. Библиогр.: 15 назв.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстомятова А.А.* О каталитических свойствах рения. 2. Дегидрогенизация циклогексана // Там же. С. 1529–1535, 2 рис., 6 табл. Библиогр.: 6 назв.

- Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстопятова А.А. Исследование каталитической дегидрогенизации углеводородов и спиртов над металлическим рением // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122. С. 227–230, 4 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А. Каталитические свойства двуокиси церия в отношении реакций дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации циклогексана // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1831–1841, 5 рис., 7 табл. Библиогр.: 23 назв.
- Баландин А.А., Кукина А.И., Шишова Д.П. Исследование железо-хромовых катализаторов в реакциях дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта // Там же. С. 882–893, 9 рис., 3 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Баландин А.А., Спицын В.И., Добросельская Н.П., Михайленко И.Е. Радиоактивные катализаторы. Дегидратация циклогексанола над сульфатами магния и натрия // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121. С. 495–498, 4 рис., 1 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А., Ферпонтов В.А. Двуокись циркония как катализатор дегидрогенизации и дегидратации // Там же. 1955. Т. 103. С. 611–614, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А., Коненко И.Р. Исследование каталитических превращений изопропилового спирта и циклических углеводородов на двуокиси титана (анатазе) при помощи дифференциальной термомпары // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 2096–2102, 3 рис., 8 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А., Стишжеский В. О каталитической активности пятиокиси вольфрама // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 625–628, 5 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Ферпонтов В.А., Толстопятова А.А. О способности окиси кадмия к каталитической дегидрогенизации углеводородов // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 1751–1758, 1 рис., 5 табл. Библиогр.: 26 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Коненко И.Р. Каталитические превращения спиртов и циклических углеводородов на двуокиси титана // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. С. 130–133, 1 рис., 4 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Матюшенко В.Х. Дегидрогенизация спиртов и циклогексана на MnO // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 787–793, 3 рис., 7 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Кукина А.И., Малахова Э.А. Каталитическое разложение ди-*n*-бутилсульфида на α -Fe // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 2031–2040, 4 рис., 4 табл. Библиогр.: 34 назв.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., Полковников Б.Д. Рений как катализатор гидрогенизации // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. С. 1101–1104, 4 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Баландин А.А., Соколова Н.П. О каталитических свойствах пятиокиси ниобия в парофазном аминировании этилового спирта анилином // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 1543–1548, 1 рис., 4 табл. Библиогр.: 29 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А., Дудзик З. Каталитические свойства двуокисей тория в реакциях дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации циклических углеводородов // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 273–284, 7 рис., 7 табл. Библиогр.: 20 назв.
- Баландин А.А., Соколова Н.П., Симанов Ю.П. Пятиокиси ниобия и тантала как катализаторы дегидратации // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 415–424, 3 рис., 9 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Толстопятова А.А., Коненко И.Р., Баландин А.А. Каталитические свойства окиси иттрия: Превращения спиртов и углеводородов // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 135–143, 11 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А. О закономерностях в каталитических свойствах редких земель // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. С. 1365–1368, 4 рис., 1 табл. Библиогр.: 17 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Пын Би-сян. Кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации тетралина на окиси диспрозия // Изв. АН СССР. ОХН. 1962. С. 1154–1163, 3 рис., 10 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Пын Би-сян. Кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации тетралина на окиси тулия // Там же. С. 1524–1533, 3 рис., 12 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Стишжеский В. Кинетика дегидратации

- изопропилового и *n*-бутилового спиртов на окиси вольфрама // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1962. № 3. С. 16–20, 5 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Толстомятова А.А., Коненко И.Р., Баландин А.А.* Энергии связей атомов углерода, водорода и кислорода органических молекул с окисью иттрия // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. С. 103–106, 2 табл. Библиогр.: 18 назв.
- Толстомятова А.А., Пын Би-сян, Баландин А.А.* Кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации тетралина на окиси иттербия // Изв. АН СССР. ОХН. 1962. С. 1322–1329, 3 рис., 13 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А., Толстомятова А.А., Пын Би-сян.* Каталитические свойства окиси диспрозия в отношении реакции дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации тетралина // Там же. С. 974–980, 9 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Полковников Б.Д., Баландин А.А., Табер А.М.* О каталитических свойствах боридов металлов платиновой группы // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. С. 809–811, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Коненко И.Р., Толстомятова А.А., Баландин А.А.* Окись скандия как катализатор дегидрогенизации и дегидратации // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 1899–1905, 1 рис., 6 табл. Библиогр.: 21 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Юй Ци-цюань.* Кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации тетралина на окиси лантана // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 2220–2227, 11 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Толстомятова А.А., Дудзик Э., Баландин А.А.* Каталитические свойства α -U₃O₈ в реакции дегидрогенизации и дегидратации; энергии связей углерода, водорода и кислорода с катализатором // Там же. С. 616–619, 3 рис., 3 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Юй Ци-цюань.* Каталитические свойства окиси лантана в отношении реакции дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации тетралина // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 2034–2040. 9 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Табер А.М., Бариков Н.С., Полковников Б.Д., Баландин А.А.* Гидрирование ацетофенона на Rh–В-катализаторе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 904–908, 5 рис., 2 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Матюшенко Л.А.* Каталитические превращения изопропилового спирта и тетралина над окисью галлия // Там же. С. 258–262, 4 рис., 4 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Юй Ци-цюань.* Каталитические свойства окиси эрбия в отношении реакции дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации тетралина // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 877–880, 4 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Юй Ци-цюань.* Кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации тетралина на окиси неодима // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 3–8, 10 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Ферапонтов В.В., Баландин А.А., Толстомятова А.А.* Каталитическая дегидрогенизация этилбензола в стирол на окиси кадмия в присутствии паров воды // Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 414–423, 1 рис., 3 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Толстомятова А.А., Юй Ци-цюань.* Кинетика дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации тетралина на окиси самария // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 262–267, 11 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Полковников Б.Д., Баландин А.А., Табер А.М.* Промотирование бором палладиевого и платинового катализаторов // Там же. С. 267–270, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Пын Би-сян.* Каталитические свойства окиси тулия в реакциях дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации тетралина // Там же. 1965. С. 1953–1960, 9 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Юй Ци-цюань.* Кинетические параметры реакций дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и дегидрогенизации тетралина на окиси празеодима // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. С. 682–687, 11 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Толстомятова А.А., Баландин А.А., Юй Ци-цюань.* Кинетические параметры реакций дегидрогенизации и дегидратации этилового и изопропилового спиртов и дегидрогенизации тетралина на окиси эрбия // Там же. С. 108–114, 13 табл. Библиогр.: 6 назв.
- Толстомятова А.А., Пын Би-сян, Баландин А.А.* Каталитические свойства окиси иттербия в отношении реакции дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации тетралина // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 2100–2106, 9 табл. Библиогр.: 8 назв.

- Баландин А.А., Наумов В.А., Толстопятова А.А. Изучение превращения спиртов на двуокиси молибдена // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1966. № 4. С. 114–116, 1 табл. Библиогр.: 2 назв.
- Баландин А.А., Спицын В.И., Барсова Л.И., Навалихина М.Д. Изучение каталитических и адсорбционных свойств рутениевых катализаторов в реакции гидрирования циклогексена // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1514–1520, 5 рис., 3 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Баландин А.А., ФерAPONTOB B.A., Карпейская Е.И., Горикова Л.С., Толстопятова А.А. О стадийном механизме синтеза пиперазина из моноэтаноламина // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. С. 1061–1064, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Парбузина И.Л., Соснина И.Е., Баландин А.А. Изучение каталитических превращений алифатических кислот на окиси самария // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1966. № 5. С. 103–105, 1 рис. Библиогр.: 13 назв.
- Толстопятова А.А., Баландин А.А., Наумов В.А. Изучение превращения спиртов на окиси европия // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 1265–1269, 9 табл. Библиогр.: 2 назв.
- Филатова Т.Н., Толстопятова А.А., Баландин А.А. Сравнительное изучение углеобразования на окиси неодима и двуокиси титана (анатазе) в условиях дегидрогенизации и дегидратации спиртов // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1967. № 2. С. 89–93, 4 рис., 6 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Филатова Т.Н., Толстопятова А.А., Баландин А.А., Корытный Е.Ф. О каталитических свойствах окисных неодим-титановых катализаторов // Там же. № 3. С. 59–62, 1 рис., 3 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Филатова Т.Н., Толстопятова А.А., Баландин А.А. Каталитические свойства окиси лютеция в отношении реакции дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации тетралина // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 35–39, 2 рис., 8 табл. Библиогр.: 6 назв.
- Коненко И.Р., Толстопятова А.А., Баландин А.А. О каталитических свойствах двуокисей титана, циркония, гафния в реакциях дегидрогенизации и дегидратации // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 496–502. Библиогр.: 21 назв.
- Полковников Б.Д., Табер А.М., Баландин А.А. Способ получения платиновых и палладиевых катализаторов гидрирования. А.с. 158566 (1963) // БИ. 1963. № 22. С. 10.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстопятова А.А. Способ получения рениевых катализаторов для дегидрогенизации органических соединений в паровой фазе. А.с. 114924 (1958) // БИ. 1958. № 9. С. 10.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А., Филатова Т.Н. Каталитические свойства окиси гольмия // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1967. № 4. С. 77–82, 1 рис., 4 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Селим М.М., Кукина А.И., Баландин А.А., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Крупеникова А.Ю. Особые свойства ScY-цеолита как катализатора реакции крекинга кумола // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. С. 639–640, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Грязнова З.В., Глотова З.Ф., Баландин А.А., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Крупеникова А.Ю. Изомеризация бутенов на цеолитах типа NaX и NiNaX // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1135–1137, 3 рис. Библиогр.: 3 назв.
- Грязнова З.В., Глотова З.Ф., Баландин А.А., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Крупеникова А.Ю. Изомеризация бутенов в процессе дегидратации бутанола-2 на цеолитах типа X и Y // Там же. С. 1231–1234, 5 рис. Библиогр.: 6 назв.
- Грязнова З.В., Ермилова М.М., Баландин А.А., Цицишвили Г.В., Башин В.И. Влияние ионного обмена на каталитические свойства цеолита типа A // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 2. С. 161–169, 5 рис., 3 табл. Библиогр.: 23 назв.
- Goneim F.B., Balandin A.A., Slovokhotova T.A. Estimation of the surface area of Ru-catalysts // Ztschr. phys. Chem. 1972. Bd. 250. S. 243–249, 4 Fig., 4 Tab. Bibliogr.: 4 ref.

Практическое применение мультиплетной теории

- Баландин А.А. О каталитической дегидрогенизации углеводородов и ее применении к синтезу каучука из газов // Изв. АН СССР. ОХН. 1942. С. 21–44, 2 рис., 8 табл. Библиогр.: 38 назв.
- Баландин А.А. Пути научных исследований и закономерности получения мономеров для синтетических каучуков // Химическая переработка нефтяных углеводородов: (Тр.

- Всесоюз. совещ. по комплекс. хим. перераб. нефт. газов). М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 625–631, 1 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К., Щеглова А.П.* О каталитической дегидрогенизации бутилена в бутадиен // *Каучук и резина*. 1941. № 4. С. 4–7, 2 рис., 2 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К., Щеглова А.П.* Получение дивинила каталитической дегидрогенизацией бутилена // *Журн. прикл. химии*. 1941. Т. 14. С. 435–445, 4 рис., 8 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Марукян Г.М., Богданова О.К.* Получение стирола каталитической дегидрогенизацией этилбензола // Там же. С. 161–172, 12 табл. Библиогр.: 14 назв.
- Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Марушкин М.Н., Павлов Л.Н.* О каталитической дегидрогенизации *n*-бутана // *Докл. АН СССР*. 1941. Т. 32. С. 136–139, 2 рис., 1 табл. Библиогр.: 14 назв.
- Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К., Щеглова А.П.* О каталитической дегидрогенизации бутилена в бутадиен при пониженном давлении // *Журн. прикл. химии*. 1942. Т. 15. С. 128–138, 3 рис., 7 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К., Щеглова А.П.* Получение бутадиена для синтеза каучука каталитической дегидрогенизацией бутиленов при пониженном давлении // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1942. С. 319–320, 1 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А.* Направления реакций разложения и конденсации. Структурная теория реакций и ее применение к синтезу бутадиена по Лебедеву и к пиролизу углеводородов по Райсу // *Журн. физ. химии*. 1935. Т. 6. С. 357–388, 12 рис., 10 табл. Библиогр.: 34 назв.
- Зелинский Н.Д., Баландин А.А., Марукян Г.М.* Способ получения стирола из этилбензола. А.с. 59055 (1941) // *БИ*. 1941. № 2. С. 13.
- Баландин А.А., Марукян Г.М., Сеймович Р.Г.* Способ получения β -*n*-толилпропилена. А.с. 64222 (1943) // *БИ*. 1945. № 19.
- Баландин А.А., Марушкин М.Н.* Об образовании олефинов из высших парафиновых углеводородов // *Докл. АН СССР*. 1943. Т. 40. С. 254–257, 3 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Щеглова А.П., Баландин А.А., Богданова О.К.* Кинетика дегидрогенизации изопентанов // Там же. 1959. Т. 129. С. 1071–1074, 3 рис., 3 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А., Богданова О.К., Марушкин М.Н., Щеглова А.П.* Каталитическая дегидрогенизация технической бутан-бутиленовой фракции крекингового газа // *Журн. прикл. химии*. 1945. Т. 18. С. 609–611, 2 табл. Библиогр.: 3 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А.* Исследование скорости дегидрогенизации этилбензола в его бинарных смесях со стиолом, толуолом и бензолом // *Журн. общ. химии*. 1948. Т. 18. С. 865–873, 5 рис., 3 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Чепиго С.В., Барышева С.Г.* Каталитическое гидрирование лигнина // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1960. С. 1312. Библиогр.: 1 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Чепиго С.В., Барышева С.Г.* Каталитическое гидрирование древесины и других растительных материалов // Там же. С. 1522–1523. Библиогр.: 2 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А.* Гидрирование моносахаридов и многоатомных спиртов и мультиплетная теория катализа // *Журн. физ. химии*. 1959. Т. 33. С. 2490–2491. Библиогр.: 3 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А., Чепиго С.В., Барышева С.Г.* Гидролитическое гидрирование целлюлозы // *Докл. АН СССР*. 1959. Т. 128. С. 941–944. Библиогр.: 9 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А.* Избирательное гидрирование моносахаридов и многоатомных спиртов // Там же. 1957. Т. 117. С. 84–87, 3 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А., Барышева С.Г., Чепиго С.В.* Катализаторы гидрирования полисахаридов // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1957. С. 392.
- Баландин А.А.* Принцип расчета кинетики каталитической дегидрогенизации, дегидратации и крекинга в проточной системе // *Вестн. МГУ. Сер. мат., мех., астрон., физ., хим.* 1957. № 4. С. 137–167, 4 рис., 2 табл. Библиогр.: 48 назв.
- Баландин А.А., Богданова О.К., Щеглова А.П.* Получение изопрена путем каталитической дегидрогенизации изопентенов // *Докл. АН СССР*. 1958. Т. 120. С. 297–300, 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Баландин А.А., Исагуляц Г.В.* Дегидрогенизация некоторых гидроароматических углеводородов над хромовым катализатором // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1958. С. 1303–1309, 8 рис., 10 табл. Библиогр.: 5 назв.

- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А., Вознесенская И.И.* Каталитическая дегидрогенизация *n*-пентанов // Там же. 1961. С. 578–582, 5 рис., 3 табл. Библиогр.: 19 назв.
- Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Жукова И.Ф.* Избирательное гидрирование бутиндиола в бутендиол на скелетном никелевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 447–454, 7 рис., 4 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Назарова Н.М.* Каталитическое алкилирование изобутана этиленом при повышенных температурах под давлением // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 409–412, 1 рис., 2 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Фридман Г.А., Лебедева А.И.* Гидролиз хлорбензола парами воды в присутствии силикагелевых катализаторов // Хим. пром-сть. 1945. № 12. С. 8–11, 5 табл. Библиогр.: 5 назв.
- Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Фридман Г.А.* Парофазный гидролиз галоидбензолов на промотированном фосфатном катализаторе // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. С. 145–151, 5 рис., 5 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А., Лайнер Д.И., Емельянов Л.Г.* Каталитическое восстановление динитрила адипиновой кислоты в ϵ -аминокапронитрил // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. С. 1600–1604, 5 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Богданова О.К., Беломестных И.П., Войкина Н.В., Баландин А.А.* Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол // Нефтехимия. 1967. Т. 7. С. 544–547, 1 рис., 3 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Соколова Н.П., Баландин А.А., Максимова М.П., Скульская З.М.* О каталитическом восстановлении хлорнитробензолов в хлоранилины. 2. Применение рутения в реакции восстановления *n*-хлорнитробензола // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1891–1895, 3 табл. Библиогр.: 18 назв.
- Соколова Н.П., Баландин А.А., Максимова М.П., Скульская З.М.* Способ получения *n*-хлоранилина и 3,4-дихлоранилина. А.с. 188982 (1965) // Изобрет., пром. образцы и товар. знаки. 1966. № 23. С. 20.
- Патрикеев В.В., Одяков В.Ф., Баландин А.А.* Разложение этилена и смеси газов на никелевых катализаторах // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. С. 1063–1072, 5 рис., 3 табл. Библиогр.: 22 назв.
- Патрикеев В.В., Митрофанов С.И., Баландин А.А., Бутков Н.А., Орлова К.И.* Способ подготовки окисленных молибденовых и медномолибденовых руд для последующей их переработки. А.с. 111108 (1957) // БИ. 1958. № 2. С. 69.
- Праг М., Баландин А.А., Словохотова Т.А.* Изучение никелевых катализаторов в реакции толуола и бензола с водяным паром // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 360–365, 5 рис., 1 табл. Библиогр.: 14 назв.
- Руденко А.П., Родичева М.Ф., Баландин А.А.* Алкилирование и перераспределение метильных групп в процессах полимеризации и поликонденсации кумола на активированном березовом угле и прессованной саже // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 500–508, 1 рис., 1 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Патрикеев В.В., Одяков В.Ф., Шолин А.Ф., Баландин А.А.* Разложение этилена на кобальтовых катализаторах: (Последовательность реакций при сажеобразовании) // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. С. 1297–1305, 4 рис., 4 табл. Библиогр.: 18 назв.
- Чепиго С.В., Баландин А.А., Васюнина Н.А., Сергеев А.П.* Получение многоатомных спиртов путем каталитического превращения полисахаридов растительных материалов // Хим. наука и пром-сть. 1957. Т. 2. С. 416–424, 2 схемы. Библиогр.: 39 назв.
- Васюнина Н.А., Барышева Г.С., Баландин А.А.* Каталитические свойства рутения в реакции гидрирования моносахаридов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 848–854, 6 рис., 2 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Павлов В.А., Клабуновский Е.И., Баландин А.А.* Исследование стереоспецифической мутаротации моносахаридов // Химия и биохимия углеводов: (Материалы IV Всесоюз. конф. по химии и биохимии углеводов, Львов, 25–31 мая 1967 г.). М.: Наука, 1969. С. 27–30, 3 рис., 1 табл. Библиогр.: 3 назв.
- Клабуновский Е.И., Петров Ю.И., Брусов И.И., Баландин А.А.* Об оптически активном сополимере диметилмалеата с 4-винилпиридином // Высокомолекуляр. соединения. 1966. Т. 8. С. 1305–1306, 1 рис.
- Баландин А.А., Пономарев А.А.* Избирательная гидрогенизация фурановых соединений // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. С. 917–920, 1 рис., 2 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Баландин А.А., Пономарев А.А.* О последовательности реакций гидрогенизации, циклизации

- и гидрогенолиза производных фурана над никелевыми катализаторами // Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 1146–1160, 1 рис., 2 табл. Библиогр.: 59 назв.
- Назарова Н.М., Баландин А.А., Фрейдлин Л.Х.* Каталитическое алкилирование *n*-бутана этиленом при высоких температурах и давлениях // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121. С. 865–868, 2 рис., 2 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Руднева К.Г., Сладкова Т.А.* Получение гексаметилендиамина гидрированием динитрила адипиновой кислоты на никелевом катализаторе в проточных условиях // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. С. 166–173, 5 табл. Библиогр.: 19 назв.
- Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А.* Получение *n*-ксилилендиамина каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты // Докл. АН СССР. 1957. Т. 112. С. 880–881, 1 табл. Библиогр.: 4 назв.
- Баландин А.А., Васюнина Н.А., Маматов Ю.* Исследования гидрогенолиза ксилита при постоянном давлении водорода // Узб. хим. журн. 1962. Т. 6, № 3. С. 64–72, 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 15 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Каржев В.И., Рабинович Б.Я., Чепиго С.В., Григорян Е.С., Слуцкий Р.А.* Получение глицерина и гликолей гидрогенолизом ксилита // Хим. пром-сть. 1962. № 2. С. 6–12, 5 рис., 3 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А.* Каталитическая дегидрогенизация индивидуальных изопентенов в изопрен // Нефтехимия. 1962. Т. 2. С. 442–447, 3 рис., 3 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Словохотова Т.А., Баландин А.А., Юй Цзян-юн.* Термодинамика реакции деметилирования толуола и крезолов водяным паром // Хим. пром-сть. 1963. № 7. С. 513–517, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 20 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Маматов Ю.* Исследование гидрогенолиза ксилита. 1. Влияние температуры и давления // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 156–162, 5 рис. Библиогр.: 15 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Маматов Ю.* Исследование гидрогенолиза ксилита. 2. Влияние промоторов // Там же. С. 443–449, 7 рис., 2 табл. Библиогр.: 31 назв.
- Богданова О.К., Баландин А.А., Беломестных И.П.* Закономерности в каталитической дегидрогенизации алкилароматических углеводородов // Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 611–616, 5 рис., 2 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Богданова О.К., Баландин А.А., Беломестных И.П.* Влияние строения алкилароматических углеводородов на кинетику их дегидрогенизации и дегидрогенизация диэтилбензола // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 2100–2105, 3 рис., 4 табл. Библиогр.: 15 назв.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А.* Каталитическая дегидрогенизация изомерных изопентенов. 3. Каталитические превращения изопентенов в зависимости от их структуры // Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 1215–1219, 4 рис., 2 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Щеглова А.П., Богданова О.К., Баландин А.А.* Каталитическая дегидрогенизация изомерных изопентенов. 1. Дегидрогенизация 2-метилбутена-2 // Там же. С. 999–1003, 3 рис., 1 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Щеглова А.П., Богданова О.К., Баландин А.А.* Каталитическая дегидрогенизация изомерных изопентенов. 2. Дегидрогенизация 2-метилбутена-1 и 3-метилбутена-1 // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 1210–1215.
- Исагуляц Г.В., Ряшенцева М.А., Дербенцев Ю.И., Миначев Х.М., Баландин А.А.* О механизме превращения цикланов на окиснометаллических катализаторах в условиях риформинга // Применение меченых атомов для изучения нефтехимических процессов. М., 1965. С. 37–46, 2 рис., 3 табл. Библиогр.: 15 назв.
- Патрикеев В.В., Баландин А.А., Митрофанов С.И., Орлова К.И.* Рудоконтактная газификация // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. С. 148–153, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 2 назв.
- Патрикеев В.В., Баландин А.А., Митрофанов С.И., Орлова К.И.* Рудоконтактная газификация. 2 // Там же. С. 1801–1808, 12 табл. Библиогр.: 2 назв.
- Патрикеев В.В., Баландин А.А., Орлова К.И.* Рудоконтактная газификация. 3. Пиролиз этана и додецилбензола на некоторых рудах // Там же. С. 1808–1813.
- Руденко А.П., Кулакова И.И., Баландин А.А.* Роль гидроокисей и карбонатов щелочных металлов в окислительном растворении алмаза // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. С. 1169–1172, 2 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Артамонов А.А., Баландин А.А., Бондарчук Р.Д.* Каталитический синтез пара-аминостирола // Там же. Т. 164. С. 327–350, 3 табл. Библиогр.: 16 назв.

- Артамонов А.А., Баландин А.А., Марукян Г.М., Котеленец М.И. Выделение 4-винилпиридина из смесей пиридиновых оснований // Там же. Т. 163. С. 359–361, 2 рис. Библиогр.: 9 назв.
- Карпейская Е.И., ФерAPONTOB B.A., ТолстоПятова А.А., Баландин А.А. Исследование стадийного механизма каталитической циклодегидратации аминоспиртов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1508–1514, 2 рис., 2 табл. Библиогр.: 14 назв.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., ФерAPONTOB B.A., ТолстоПятова А.А. Получение пиперазина из моноэтаноламина каталитическим путем // Пиперазин. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1965. С. 63–76, 2 рис., 10 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Баландин А.А., Карпейская Е.И., ФерAPONTOB B.A., ТолстоПятова А.А. Исследования в области каталитического синтеза пиперазина // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. С. 99–102, 1 рис., 2 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Баландин А.А., ФерAPONTOB B.A., Карпейская Е.И., Горшкова Л.С. Каталитический способ получения пиперазина. А.с. 164287 (1964) // БИ. 1964. № 15. С. 17.
- Баландин А.А., Праг М., Словохотова Т.А. Сравнительное исследование кинетики превращений бензола и его гомологов C₇–C₈ под действием водяного пара на никель-хромовом катализаторе // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. С. 638–641, 3 рис., 2 табл. Библиогр.: 19 назв.
- Баландин А.А., Словохотова Т.А., Шолин А.Ф., Угольцева Л.А. Гидрогенолиз этана в прочной системе на никелевых катализаторах // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. С. 115–120, 3 рис., 5 табл. Библиогр.: 19 назв.
- Балашова С.А., Словохотова Т.А., Баландин А.А. Влияние структуры насыщенных углеводородов на активность в реакции с H₂O-паром на катализаторе Ni–Cr₂O₃ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 275–281, 2 рис., 3 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Концевая А.И., Словохотова Т.А., Баландин А.А., Бокарева Н.В. Сравнительное изучение деметилирования толуола и метилнафталина под действием водяного пара на никелевых катализаторах // Нефтехимия. 1966. Т. 6. С. 558–563, 1 рис., 5 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Баландин А.А., Спицын В.И., Добросельская Н.П. Крекинг кумола на радиоактивном трикальцийфосфатном катализаторе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 2095–2100, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 19 назв.
- Богданова О.К., Войкина Н.В., Баландин А.А., Торсунова Н.И. Каталитическая дегидрогенизация изоамиленов в изопрен // Хим. пром-сть. 1966. № 3. С. 174–175, 2 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Артамонов А.А., Баландин А.А., Марукян Г.М. Каталитическая дегидрогенизация алкилароматических соединений // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. С. 1311–1314, 3 табл. Библиогр.: 14 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Слуцкий Р.Л. Гидрогенолиз моносахаридов и многоатомных спиртов в присутствии системы катализаторов // Там же. Т. 169. С. 1077–1079. Библиогр.: 20 назв.
- Дабавов Н.С., Баландин А.А. Хроматографическое разделение многоатомных спиртов на смолах типа КУ-2. Сообщ. 2. Изучение разделения смесей ксилита, глицерина и этиленгликоля на смолах в различных формах // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1315–1323, 6 рис., 4 табл. Библиогр.: 13 назв.
- Маматов Ю., Васюнина Н.А., Баландин А.А. Гидрирование ксилозного гидролизата в присутствии суспендированного катализатора // Гидролиз и лесохим. пром-сть. 1966. № 2. С. 10–11. Библиогр.: 8 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Слуцкий Р.Л. Получение многоатомных спиртов деструктивным и гидролитическим гидрированием углеводов // Гидрирование жиров, сахаров и фурфурола. Алма-Ата: Казахстан, 1967. С. 190–205, 2 рис. Библиогр.: 20 назв.
- Васюнина Н.А., Слуцкий Р.Л., Баландин А.А. О механизме гидрогенолиза моносахаридов и новые гомогенные катализаторы этого процесса // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1967. С. 511–514, 1 табл. Библиогр.: 6 назв.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Маматов Ю., Григорян Е.С. Способ получения ксилита. А.с. 165163 (1963) // БИ. 1964. № 18. С. 13.
- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Чепиго С.В., Григорян Е.С. Способ получения глицерина и гликолей. А.с. 167844 (1965) // БИ. 1965. № 3. С. 20.
- Васюнина Н.А., Погосов Ю.Л., Баландин А.А., Чепиго С.В., Барышева Г.С. Способ получения многоатомных спиртов из целлюлозы. А.с. 168666 (1965) // Там же. № 5. С. 18.

- Васюнина Н.А., Баландин А.А., Чепиго С.В., Барышева Г.С. Способ химической переработки растительных материалов. А.с. 132632 (1960) // БИ. 1960. № 20. С. 16.
- Баландин А.А., Марукян Г.М. Каталитическое получение метилстирола // Журн. прикл. химии. 1946. Т. 19. С. 207–216, 3 рис., 9 табл. Библиогр.: 12 назв.
- Баландин А.А., Марукян Г.М. Получение стирола каталитической дегидрогенизацией этилбензола. 2 // Там же. С. 623–631, 8 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Баландин А.А., Марукян Г.М. Дегидрогенизация этилбензола в его смесях с ксилолом // Там же. С. 1277–1280, 2 табл. Библиогр.: 6 назв.
- Баландин А.А., Марукян Г.М., Толстопятова А.А. Пиролиз этилбензола и стирола // Там же. С. 1079–1092, 4 рис., 9 табл. Библиогр.: 18 назв.
- Баландин А.А., Марукян Г.М. О получении α -метилстирола каталитической дегидрогенизацией изопропилбензола // Докл. АН СССР. 1945. Т. 48. С. 509–510, 1 табл. Библиогр.: 2 назв.
- Баландин А.А., Толстопятова А.А. Исследование в области кинетики каталитического образования и разложения стирола // Журн. общ. хим. 1947. Т. 17. С. 2182–2192, 4 рис., 5 табл. Библиогр.: 11 назв.
- Баландин А.А., Богданова О.К., Беломестных И.П. Кинетика дегидрогенизации этилбензола в стирол // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. С. 595–597, 2 рис., 3 табл. Библиогр.: 10 назв.
- Баландин А.А., Марукян Г.М. Сравнительная скорость каталитической дегидрогенизации моно- и диалкилбензолов // Там же. 1947. Т. 55. С. 219–222, 1 рис., 2 табл. Библиогр.: 6 назв.
- Баландин А.А., Шуйкин Н.И., Марукян Г.М., Брусов И.И., Сеймович Р.Г., Лавровская Т.К., Михайловский В.К. Получение дивинилбензола каталитической дегидрогенизацией диэтилбензола // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. С. 2566–2570, 3 табл. Библиогр.: 16 назв.
- Богданова О.К., Баландин А.А., Беломестных И.П. Каталитическая дегидрогенизация изопропилбензола // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. С. 343–345, 2 рис., 2 табл. Библиогр.: 8 назв.
- Богданова О.К., Баландин А.А., Беломестных И.П. Влияние строения алкилароматических углеводородов на кинетику их дегидрогенизации // Там же. 1961. Т. 138. С. 1089–1092, 3 рис., 4 табл. Библиогр.: 9 назв.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А., Беломестных И.П. Каталитическая дегидрогенизация этилбензола в стирол // Нефтехимия. 1961. Т. 1. С. 195–200, 2 рис., 4 табл. Библиогр.: 18 назв.
- Богданова О.К., Беломестных И.П., Войкина Н.В., Кузнецова М.С., Баландин А.А. Способ получения стирола. А.с. 189837 (1965) // Изобрет., пром. образцы и товар. знаки. 1967. № 1. С. 17.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А. Кинетика дегидрогенизации бутилена // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 1293–1296, 3 рис., 3 табл. Библиогр.: 7 назв.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А. Каталитическая дегидрогенизация изопентан-изопентеновых смесей // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. С. 350–352, 6 рис., 3 табл. Библиогр.: 3 назв.
- Богданова О.К., Щеглова А.П., Баландин А.А. Получение бутадиена каталитической дегидрогенизацией бутан-бутиленовых смесей в присутствии паров воды // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 2204–2212, 4 рис., 5 табл. Библиогр.: 11 назв.

Литература об А.А. Баландине и его трудах

- Зелинский Н.Д. Катализ и его понимание в прошлом и настоящем // Природа. 1929. № 18. С. 943–944.
- Баландин А.А. // Хлопин В.Г., Баландин А.А., Погодин С.А. Химические науки / Под ред. С.И. Вольфковича. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. С. 66–67 (Очерки по истории Академии наук, 1925–1945).
- Несмеянов А.Н. Развитие химии в нашей стране // Известия. 1946. 21 нояб.
- Академик Баландин Алексей Александрович // Общее собрание Академии наук СССР, 29 ноября – 4 декабря 1946 года: Доклады. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 40–41: портр.

- Академик Баландин Алексей Александрович // Вестн. АН СССР. 1947. № 1. С. 59: портр. 50-летие академика А.А. Баландина // Моск. ун-т. 1948. 25 дек.
- Taylor H.S.* Geometry in heterogeneous catalysis = Геометрические факторы в гетерогенном катализе // Chemical architecture. N.Y.: Intersci. publ., 1948. P. 8–18.
- Рубинштейн А.М.* Академик Алексей Александрович Баландин: (К 50-летию со дня рождения) // Успехи химии. 1949. Т. 18. С. 3–8: портр. Библиогр.: 32 назв.
- Чествование академика А.А. Баландина (в связи с 50-летием со дня рождения и 25-летием научной деятельности) // Веч. Москва. 1949. 26 февр.
- Trapnell B.M.W.* Balandin's contribution to heterogeneous catalysis = Вклад А.А. Баландина в теорию гетерогенного катализа // Advances in catalysis and related subjects. N.Y.: Acad. press, 1951. Vol. 3. P. 1–25. Bibliogr.: 58 names.
- Баландин Алексей Александрович // Энцикл. слов. М.: Сов. энцикл., 1953. Т. 1. С. 136.
- Клабуновский Е.И.* Современное состояние проблемы катализа и теоретические основы изыскания катализаторов: Доклад академика А.А. Баландина на Общем собрании Отделения химических наук АН СССР 30 марта 1955 г. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. С. 1329–1352.
- Тренел Б.* Вклад А.А. Баландина в теорию гетерогенного катализа // Катализ: Вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 44–72. Библиогр.: 59 назв.
- Алексей Александрович Баландин / Сост. Н.М. Нестеровой. Вступ. ст. А.М. Рубинштейна. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 74 с.: портр. (Материалы к биобиблиографии ученых СССР. Сер. хим. наук; Вып. 28).
- Толстомятова А.А.* Алексей Александрович Баландин: (К 60-летию со дня рождения) // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 504–506.
- Толстомятова А.А.* Работы А.А. Баландина в области гетерогенного катализа // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1959. № 3. С. 159–169.
- Семенов Н.Н., Несмеянов А.Н., Каргин В.А.* и др. Академик А.А. Баландин: (Химик, 1898–1967: Некролог) // Вестн. АН СССР. 1967. № 8. С. 103: портр.
- Алексей Александрович Баландин: (Некролог) // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 951–963.
- Алексей Александрович Баландин: (Некролог) // Известия. 1967. 24 мая.
- Толстомятова А.А.* Развитие основных принципов мультиплетной теории А.А. Баландина // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 994–1004. Библиогр., 19 назв.
- Клабуновский Е.И.* Жизнь и научная деятельность академика А.А. Баландина и его вклад в теорию предвидения каталитического действия: Энергии связей в катализе // Мемориальная сессия, посвященная памяти академика А.А. Баландина. М., 1968. Программа сессии.
- Толстомятова А.А.* Научные исследования А.А. Баландина в области гетерогенного катализа // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1968. № 1. С. 3–18. Библиогр.: 66 назв.
- Матюшенко В.Х., Фадеев Г.Н., Левитас М.А.* Мемориальная сессия, посвященная академику Алексею Александровичу Баландину: (Хроника) // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 1561–1563.
- Клабуновский Е.И.* Развитие исследований в области катализа: (Научная сессия в Москве) // Вестн. АН СССР. 1968. № 4. С. 99.
- Isagulyants G.V., Klabunovskii E.I., Tolstopyatova A.A.* Alexei Aleksandrovitch Balandin // Advances in catalysis. N.Y.: Acad. press, 1969. Vol. 19. P. IX–XII.
- Ерофеев Б.В.* Теория и практика катализа: Памяти академика А.А. Баландина // Учен. зап. Моск. гос. пед. ин-та им. В.И. Ленина, 1969. № 351. С. 5–13.
- Руденко А.П.* Вклад академика А.А. Баландина в развитие каталитической химии: (К 40-летию мультиплетной теории катализа) // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1969. № 4. С. 8–16.
- Соловьев Ю.И.* Алексей Александрович Баландин: // Трагические судьбы: Репрессированные ученые Академии наук СССР. М.: Наука, 1995. С. 182–193.
- Алексей Александрович Баландин: Очерки: Воспоминания: Материалы. М.: Наука, 1995. 300 с. (Ученые России: Очерки, воспоминания, материалы).

**СПИСОК СОТРУДНИКОВ И АСПИРАНТОВ,
ЗАЩИТИВШИХ КАНДИДАТСКИЕ ДИССЕРТАЦИИ
ПОД РУКОВОДСТВОМ А.А. БАЛАНДИНА**

(указаны год защиты и соруководитель,
знаком * отмечены аспиранты А.А. Баландина,
защитившие диссертации в его отсутствие)

- Агрономов А.А.* (1949)
Артамонов А.А. (1966, Марукян Г.М.)
Балашова (Борисенкова) С.А.
(1966, Словохотова Т.А.)
Балезин С.А.* (1937)
Барсова Л.И. (1963, Спицын Викт. И.)
Беломестных И.П. (1964, Богданова О.К.)
Богданова О.К. (1943)
Брусов И.И. (1952)
Васюнина (Бутягина) Н.А.*
(1952, Казанский Б.А.)
Войкина Н.В. (1975, Киперман С.Л.)
Гудков Б.С. (1966)
Гаджи-Касумов В.С. (1966, Исагулянц Г.В.)
Годунова Л.Ф. (1970, Клабуновский Е.И.)
Гонейм Ф.Б. (1963, Словохотова Т.А.)
Давыдова И.Р. (1964, Киперман С.Л.)
Дербенцев Ю.И. (1965, Исагулянц Г.В.)
Добросельская Н.П. (1964, Спицын В.И.)
Дудзик З. (1962, Толстопятова А.А.)
Егорова (Соколова) Н.П. (1944)
Егорушкина З.Ф. (1969, Грязнова З.В.)
Ермилова М.М. (1968, Грязнова З.В.)
Замышляева (Совалова) Л.И.
(1964, Словохотова Т.А.)
Исагулянц Г.В. (1948)
Иванов П.Г.* (1937)
Карпейская Е.И. (1959, Толстопятова А.А.)
Клабуновский Е.И.* (1951, Терентьев А.П.)
Коненко И.Р. (1964, Толстопятова А.А.)
Кукина А.И. (1947)
Леви Г.И. (1964, Вассерберг В.Э.)
Маматов Ю.М. (1963, Васюнина Н.А.)
Мамедзаде-Алиева Р.Ю.
(1966, Клабуновский Е.И.)
Максимова М.П. (1963, Вассерберг В.Э.)
Мардашев Ю.С. (1960, Агрономов А.Е.)
Марукян Г.М. (1947)
Матюшенко В.Х. (1963, Толстопятова А.А.)
Наумов В.А. (1965, Толстопятова А.А.)
Никифорова Н.В. (1957)
Павлов В.А. (1969, Клабуновский Е.И.)
Парбузина И.Л. (1967, Соснина Н.Е.)
Патрикеев В.В. (1947)
Петров Ю.И. (1966, Клабуновский Е.И.)
Полетаева Т.И. (1964, Словохотова Т.А.)
Попов Е.И. (1957, Исагулянц Г.В.)
Праг М. (1968, Толстопятова А.А.)
Пын Би-сян (1962, Толстопятова А.А.)
Родичева М.Ф. (1967, Руденко А.П.)
Рождественская И.Д. (1961)
Руденко А.П.* (1954, Казанский Б.А.)
Селим М.М. (1968, Кукина А.И.)
Словохотова Т.А. (1948)
Слуцкий Р.Л. (1966, Васюнина Н.А.)
Сокольский Д.В.* (1937)
Старостенко Г.Л. (1968, Словохотова Т.А.)
Старостенко Н.Е. (1967, Кукина А.И.)
Стегнер Г. (1959, Руденко А.П.)
Стшижевски В. (1960, Толстопятова А.А.)
Сюй-кан (1959, Турова-Поляк М.Б.)
Табер А.М. (1965, Полковников Б.Д.)
Тетени П. (1957, Толстопятова А.А.)
Толстопятова А.А.* (1937, Борк А.Х.)
Угольцева Л.А. (1965, Толстопятова А.А.)
Филатова Т.Н. (1967, Толстопятова А.А.)
Фрейдлин Л.Х.* (1937)
Хидекель М.Л. (1959, Патрикеев В.В.)
Хореску Я. (1965, Руденко А.П.)
Шолин А.Ф. (1969, Патрикеев В.В.)
Щеглова А.П. (1951)
Энглин Ф.Э. (1967, Вассерберг В.Э.)
Юй Ци-цюань (1961, Толстопятова А.А.)

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гурвич Вера Алексеевна, урожденная Державина (1891–1982), старшая сестра жены А.А. Баландина Валентины Алексеевны Баландиной, литературный критик. Вера Алексеевна и ее муж Георгий Семенович Гурвич, профессор, доктор юридических наук, всю жизнь были близки с семьей А.А. Баландина и поддерживали ее морально и материально в самые тяжелые периоды жизни.

Клабуновский Евгений Иванович (р. 1923 г.), аспирант А.А. Баландина (с 1947 г.), доктор химических наук (с 1966 г.), профессор (с 1974 г.). Заведующий лабораторией исследования структурных и энергетических факторов в гетерогенном катализе (1968–1990), главный научный сотрудник (с 1990 г.) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Сергиенко Семен Романович (1909–1993), доктор химических наук, профессор, действительный член Академии наук ТССР. Работал в Институте органической химии АН СССР (1935–1942), с 1960 г. – в Институте химии АН ТССР, в период 1959–1969 гг. – вице-президент Академии наук ТССР.

Соловьев Юрий Иванович (р. 1924 г.), доктор химических наук (с 1959 г.), профессор (с 1983 г.). Главный научный сотрудник Архива Российской академии наук (Москва).

Фрейдлин Лев Хацкелевич (1904–1993), ученик А.А. Баландина, доктор химических наук (с 1941 г.), профессор. Заведующий группой каталитического гидрирования Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агапов В.С. 46, 61
Агрономов А.Е. 174; фото на вклейках
Акулов Н.С. 57
Алхазов Т.С. 76
Антик Л.В. 97
Аравийская 17
Арбузов А.Е. 57, 127, 128,
Арбузов Б.А. 140
Арешидзе Х.И. фото на вклейке
Артамонов Ф.Ф. 174
Аррениус С. (Arrhenius S.) 81, 143
Ахтырская Г.С. фото на вклейке
Аяме А. (Ayame A.) 110
- Баландин Ал-р А. 10; фото на вклейке
Баландин А.А. 5–9, 78–85, 90–97, 101, 102, 106–121, 125, 133, 136, 137, 140, 142–152; фото на вклейках; фото на с. 41, 42, 75
Баландин А.С. 10
Баландина (Державина) Вал. А. 25; фото на вклейках; фото на с. 42
Баландина Вера Арс. 10–14, 16, 57; фото на вклейке
Баландина Вив. А. 14, 15, 21; фото на вклейке
Баландина Н.А. 9, 14, 26; фото на вклейке
Балезин С.А. 39, 148, 174
Барсова Л.И. 174
Барток М. (Bartok M.) 114
Барышева Г.С. 119; фото на вклейке
Бах А.Н. 49, 125
Безденежных А.А. 82
Бейльштейн Ф.Ф. (Beilstein F.) 141
Бекетов А.Н. 11
Бекетов Н.Н. 22
Беленькая А.П. фото на вклейке
Беломестных И.П. 9, 174; фото на вклейке
Бельский И.Ф. 63
Белый А. 21
Берк Р. (Burck R.) 61
Бик О. (Beeck O.) 84
- Блок А. 19
Богданова О.К. 55, 117, 118, 128, 133, 137, 142, 148, 174; фото на вклейках
Боденштейн М. (Bodenstein M.) 32, 38, 100, 145
Большанина 17
Бонд Дж. (Bond G.) 92
Бондарь Л.С. фото на вклейке
Бонч-Бруевич В.Л. 134
Боресков Г.К. 7, 65, 111, 130, 136, 137; фото на вклейках
Борисов П.П. 80, 114; фото на вклейке
Борк А.Х. 39, 80, 133, 143, 175; фото на вклейке
Бородин А.П. 11
Бородулин 19
Борунова Н.В. фото на вклейке
Брайнес Л.С. фото на вклейке
Бредиг Г. (Bredig G.) 35
Брусов И.И. 40, 92, 142, 174; фото на вклейке
Бутлеров А.М. 11
Буянов Р.А. 71; фото на вклейке
Бэрвелл Р. (Burwell R.) 6, 71, 72
Бызов Б.В. 55
Быстров В.И. фото на вклейке
- Ван-дер-Ваальс Я.Д. (van der Waals J.D.) 28
Ванеев А.А. 12
Ван Котен Г. (van Koten G.) 110
Ван Рейен (van Reijen L.) 108
Васкевич Д.Н. 146; фото на вклейке
Вассерберг В.Э. 148, 174; фото на вклейке
Васюнина Н.А. 119, 133, 174; фото на вклейках
Верещагин Л.Ф. фото на вклейке
Вернадский В.И. 20, 53
Вильштеттер Р. (Wilstaetter R.) 141
Витман Б. 62
Воеводский В.В. 72, 73, 136

- Войкина Н.В. 174
 Волгин В.П. 43
 Волькенштейн Ф.Ф. 134–135
 Вольфович С.И. 76
- Габер Ф. (Haber F.) 33**
 Гаджи-Касумов В.С. 174
 Гальперн Г.Д. фото на вклейке
 Ган О. (Hahn O.) 35
 Ганч А.Р. (Hantzsch A.R.) 36
 Гасан-заде Гусейн Рзы-оглы, фото на вклейке
 Гельмгольц Г. (Helmholtz H.) 16
 Георгиевская Т.В. фото на вклейке
 Глебова В.И. 24; фото на вклейке
 Глинка К.Д. 17
 Глинка С.Ф. 12
 Глушнев Н.Ф. 39, 146
 Годунова Л.Ф. 174; фото на вклейке
 Голодец Г.И. 108, 111
 Гонейм Ф.Б. 174
 Горбунов А.И. фото на вклейке
 Горбунов Н.П. 49
 Горин Ю.А. 129
 Горшкова Л.С. (Ревенко) 120; фото на вклейке
 Гранин Д. 69
 Гребе К. (Graebe C.) 13
 Григорьев И.Ф. 59
 Григорян Е.С. фото на вклейке
 Гриффитт Р. (Griffitt R.) 109
 Грязнов В.М. 5, 76, 110, 111
 Грязнова З.В. 174; фото на вклейке
 Гудков Б.С. 174
 Гуотми А. (Gwathmey A.) 73
 Гурвич В.А. (Державина) 151
 Густавсон Г.Г. 128
 Гюнтер (Guenther) 33
- Давыдова И.Р. 174; фото на вклейке
 Далин М.А. 118
 Данков П.Д. 133, 137
 Дауден Д. (Dowden D.) 73
 Де Бур Я. (De Voer J.H.) фото на вклейке
 Дербенцев Ю.И. 9, 174; фото на вклейке
 Державин А.Н. 25
 Державина В.А. см. Баландина
 Добросельская Н.П. 174
 Добрынина Т.П. фото на вклейке
- Долгов Б.Н. 129, 139
 Долгопосек Б.А. 127, 148; фото на вклейке
 Дубинин М.М. 137; фото на вклейке
 Дубинина Е.Ф. фото на вклейке
 Дудзик З. 174
- Егорова Н.П. (Соколова) 90, 132, 174
 Егорушкина З.Ф. 174
 Емельянов А.И. 10
 Емельянова В.А. 10
 Ежовска-Тшебятковска Б.К. (Jezowska-Trzebiatowska B.K.) фото на вклейке
 Ерилова М.М. 174
 Ерофеев Б.В. 112, 148; фото на вклейке
 Ефимов М.В. фото на вклейке
- Жаров В.Н. фото на вклейке**
Жукова И.Ф. фото на вклейке
- Зайцев Н. фото на вклейке
 Закумбаева Г.Д. 76
 Залькинд Ю.С. 19, 137
 Замараев К.И. 76
 Замышляева Л.И. (Совалова) 174
 Заславский И.И. 22
 Захарычева И.И. фото на вклейке
 Захтлер В. (Sachtler W.) 8, 108, 111
 Зейферт Г. (Seifert H.) 73
 Зеленкова В.В. 94
 Зелинский А.Н. фото на вклейке
 Зелинский Н.Д. 6, 7, 22, 80, 83, 91, 100, 117, 118, 128, 129, 138–141, 143, 145, 149–151; фото на вклейках; фото на с. 41
 Зельдович Я.Б. 125, 127
 Зульфугаров З.Г. фото на вклейках
 Зюсс-Финк Г. (Suess-Fink G.) 110
- Иванов В.И. фото на вклейке**
 Иванов П.Г. 174; фото на вклейке
 Ионеда Ю. (Yoneda Y.) 8
 Иоффе А.Ф. 19
 Ипатьев В.Н. 6, 20, 42, 81, 115, 128
 Исагулянц Г.В. 9, 117, 137, 148, 174; фото на вклейках; фото на с. 42
- Каблуков И.А. 23**
 Казанский Б.А. 39, 42, 80, 128, 129,

- 137, 138, 140, 142, 174; фото на
вклейках; фото на с. 41
- Казанский В.Б. 76, 111
- Каржев В.И. 128, 142
- Карпейская Е.И. 91, 120, 174; фото на
вклейке
- Карпинский А.П. 44
- Карпов Л.Я. 142
- Кашкина П.Н. фото на вклейке
- Каштанов Л.И. 23; фото на вклейке
- Кейер Н.П. 136
- Келдыш М.В. 76
- Кижнер Н.М. 128, 146
- Киндяков П.С. фото на вклейке
- Киперман С.Л. 133, 148, 174; фото на
вклейке
- Киреенко Ф.Т. 66
- Кирпичникова 15
- Киселев А.В. 130, 137
- Клабуновский Е.И. 8, 9, 66, 94, 95, 97,
110, 112, 113, 133, 136, 148, 174;
фото на вклейках
- Клочкова М.П. фото на вклейке
- Кобозев Н.И. 127, 136, 141, 145
- Ковальский 125
- Козаренко Т.Д. 96
- Козлова Л.М. фото на вклейках
- Колмогоров А.Н. 57
- Комарова Е.Н. фото на вклейке
- Кондратьев В.Н. 125
- Коненко И.Р. 174; фото на вклейке
- Конвалов 128
- Консилио Д. (Consiglio G.) 110
- Копка А.П. фото на вклейке
- Коршак В.В. 127
- Коттон Э. (Cotton E.) 37
- Красикова Е. 11
- Кремнева О.Ф. фото на вклейке
- Крылов О.В. 9, 76; фото на вклей-
ке
- Крылова И.В. фото на вклейке
- Кубицка Г. (Kubicka H.) 92
- Кудрявцева 17
- Кузмин 19
- Кузнецова М.С. фото на вклейке
- Кукина А.И. 107, 174; фото на вклей-
ках
- Кулакова И.И. 8, 9
- Кулик Л.А. 17
- Курбатов А.А. 141
- Курбатов С.М. 16
- Курнаков Н.С. 44
- Кучеров М.Г. 128
- Лавровская Т.К. фото на вклейке
- Лавровский К.П. 68, 80
- Лазарев П.П. 21
- Лангенбек В. (Langenbeck W.) 8
- Лангмюр И. (Langmuir I.) 29
- Лаплас П.С. (Laplas P.S.) 48
- Лаури К. (Lawrie C.) 36
- Лауэ М. (Laue M.) 38
- Лачинов С.С. фото на вклейке
- Лебедев С.В. 55, 115, 127, 137, 144
- Лебедева А.И. 120, 144; фото на
вклейках
- Леви Г.И. 174; фото на вклейках
- Левина Р.Я. 129, 144; фото на вклей-
ках
- Лельчук С.Л. фото на вклейках
- Ле Шателье А.Л. (Le Chatelier A.) 37
- Либерман А.Л. 128, 147, 148; фото на
вклейках
- Лисичкин Г.В. 9
- Литвин Е.Ф. 9; фото на вклейке
- Лукина М.Ю. 129; фото на вклейке
- Лунин В.В. 76
- Любарский Г.Д. фото на вклейке 27
- Ляпунов А.А. 63
- Львов М.Д. 11
- Макишима С. (Makishima S.) 73, 111
- Максименко А.М. 55
- Максимова М.П. 174; фото на вклей-
ке
- Макушин П.И. 14
- Маматов Ю.М. 174
- Мамедалиев Ю.Г. 148; фото на вклей-
ке
- Мамедзаде-Алиева Р.Ю. 174
- Мандельштам Л.И. 44
- Марголис Е.И. фото на вклейке
- Марголис Л.Я. 135
- Мардашев Ю.С. 174
- Марквальд В. (Markwald W.) 33
- Маркман А. 137
- Марковников В.В. 141
- Марукян Г.М. 54, 118, 174; фото на
вклейке; фото на с. 42
- Марушкин М.Н. фото на вклейке
- Матвеев В.К. фото на с. 42
- Матонин М.К. 10
- Матюшенко В.Х. 174
- Медведев С.С. 57, 127
- Меерсон Г.А. фото на вклейке
- Мейтнер Л. (Meitner L.) 35
- Менделеев Д.И. 11, 14, 100, 113, 145

- Менделеева М.Д. 14
 Микос Э.П. фото на вклейке
 Милликен Р.Э. (Milliken R.E.) 36
 Миначев Х.М. 59, 111, 148; фото на вклейке
 Миначева Л.Х. фото на вклейках
 Михайловский В.К. фото на вклейке
 Моисеев И.И. 76
 Молдавский Б.Л. 128, 129, 142
 Монбланова В.М. 141
 Муассан А. (Moissan H.) 37
 Мурэ Ш. (Moureu C.) 83
 Мусабеков Ю.С. 55
 Мусаев И.А. фото на вклейке
 Мушкетов И.В. 12
- Набер А.Д. фото на вклейке
 Назарова Н.М. фото на вклейке
 Найхольм Р. (Nyholm R.) 73
 Наумов В.А. 106, 109, 174
 Наметкин С.С. 57, 129, 139; фото на вклейке
 Нансен Ф. (Nansen F.) 18
 Невзорова З. 11
 Нейман М.Б. 117, 125, 137
 Неклепаева И.А. фото на вклейке
 Немцов М.С. 140
 Нернст В. (Nernst W.) 33
 Несмеянов А.Н. 7, 40, 42, 65, 127, 149; фото на вклейке; фото на с. 42
 Никифорова Н.В. 174
 Ноддак В.К. (Noddak W.K.) 35
 Ноддак И. (Noddak I.) 35
 Нотхейс Ф. (Notheizs F.) 114
- Оберемок-Якубова А.П.** фото на вклейке
 Оже П.В. (Auger P.V.) 37
 Окулова Е. 11
 Окунев Р.А. фото на вклейке
 Орлов И.А. 128
 Орлов Н.А. 42
 Орлов П.П. 17
 Оствальд В. (Ostwald W.) 36
- Павлов В.А.** 174
 Палий А.И. фото на вклейке
 Палалекси Н.Д. 44
 Парбузина И.Л. 174
 Парин В.В. 62
 Пасвик М.А. 20
 Паскаль (Pascal) 61
- Патрикеев В.В. 96, 120, 140, 148, 174; фото на вклейках
 Перрен Ж.Б. (Perrin J.B.) 37
 Петров А.Д. 42
 Петров Г.С. 139
 Петров Ю.И. 174; фото на вклейке
 Пигулевский 19
 Писаржевский Л.В. 134
 Пич (Питч) Э. (Pietsch E.) 33
 Платэ А.Ф. 128, 142; фото на вклейке
 Погодин И.П. фото на вклейках
 Полетаева Т.И. 174
 Полинг Л. (Pauling L.) 96
 Полковников Б.Д. 174; фото на вклейке
 Полтинина Р.М. фото на вклейке
 Полторак О.М. 111
 Поляков М.В. 96
 Поляни М. (Polanyi M.) 34, 146
 Помазнев М. 63
 Пономарев А.А. 94, 102, 133, 148; фото на вклейке
 Понселе Ж.В. (Poncelet J.V.) 48
 Попов Е.И. 117, 174; фото на вклейке
 Порошин К.Т. фото на вклейке
 Праг М. 174
 Преттр М. (Prettre M.) 72
 Прибыткова Н.А. фото на вклейке
 Прянишникова М.А. фото на с. 42
 Пфальц А. (Pfaltz A.) 110
 Пын Би-сян 174
- Разуваев Г.А.** 127
 Раик С.Е. фото на вклейке; фото на с. 41
 Раковский А.В. фото на с. 41
 Рамзай В. (Ramsay V.) 16
 Раппопорт И.Б. 139, 140
 Рашиг Ф. 145 (Raschig F.) 145
 Ребиндер П.А. 76; фото на вклейке
 Резерфорд Э. (Rutherford E.) 15
 Решетиловски В. (Reschetilowski W.) 110
 Ридил Э.К. (Rideal E.K.) 41; фото на вклейке
 Ринекер Г. (Rienäcker G.) фото на с. 75
 Робинсон Р. (Robinson R.) 8, 60
 Рогинский С.З. 68, 134–137, 145; фото на вклейках
 Роде Т.В. 137; фото на вклейке

- Родичева М.Ф. 174
 Рождественская И.Д. 174; фото на
 вклейках
 Рождественский Д.С. 44
 Розенгарт М.И. фото на вклейке
 Ройтер В.А. 8, 108, 111
 Романова А.Ф. фото на вклейке
 Рубинштейн А.М. 9, 41, 80, 132, 133,
 137, 141, 144, 147, 148; фото на
 вклейках; фото на с. 41
 Руденко А.П. 9, 148, 174; фото на
 вклейке
 Руднева К.Г. фото на вклейке
 Русек М. (Rusek M.) 113
- Сабатье П. (Sabatier P.) 38, 130
 Сабо Э. (Szabo Z.) 114
 Сазонов Л.А. фото на вклейке
 Сахаров М.М. 135
 Свентославский В. (Swientoslawski W.)
 70; фото на вклейке
 Сержевский 53
 Сеймович Р.Г. 54; фото на вклейках
 Селим М.М. 174
 Семенов Н.Н. 17, 125, 133, 136
 Сент-Клер Девиль А. (Sainte-Claire
 Deville H.) 37
 Сергиенко С.Р. 149, 174; фото на
 вклейке
 Сеченов И.М. 11
 Скейт Г. (Schuit G.) 108
 Скобельцын Д.В. 44
 Скоробогатько В. фото на вклейке
 Сладкова Т.А. фото на вклейке
 Слинкин А.А. 76
 Слуцкий Р.Л. 174
 Словохотова Т.А. 129, 174; фото на
 вклейках
 Смирнова И.А. фото на вклейках
 Смоленский Д. 70
 Смолуховский М. (Smoluchowski V.)
 28
 Соколик 125, 127
 Соколов Н.Д. 148
 Соколова Н.П. 120; фото на вклейках
 Сокольская А.М. фото на вклейке
 Сокольский Д.В. 39, 111, 114, 174;
 фото на вклейках
 Солженицын А.И. 54, 62
 Соловьев Ю.И. 8, 9
 Соловьев О.П. фото на вклейке
 Сологуб Ф.К. 19
- Соморджан Г. (Somorjai H.) 92
 Соснина Н.Е. 174
 Спицын Викт.И. 174; фото на вклей-
 ке
 Спицын Вл.И. 23
 Старостенко Г.Л. 174
 Старостенко Н.Е. 174
 Стегнер Г. 174
 Стшижевски В. 174
 Сью-кан 174
- Табер А.М. 174
 Тагор Р. 69
 Тай А. (Tai A.) 96
 Тайпале 137
 Тамару К. (Tamaru K.) 111
 Танака Х. (Tanaka H.) 111
 Тарасова Е.М. фото на вклейке
 Тарасова Г.А. фото на вклейке
 Темкин М.И. 8, 110, 111, 136
 Теренин А.Н. 57, 130, 134, 137
 Терентьев А.П. 94, 174
 Тетени П. (Tetenyi P.) 112, 174
 Тиманн В. (Thiemann W.) 110
 Тимофеева Е.А. фото на вклейках
 Титова А.Н. 39
 Тиц-Скворцова И.Н. 80, 140; фото на
 вклейке
 Тищенко В.Е. 18
 Тодес 127
 Толстопятова А.А. 8, 9, 39, 91, 106,
 118, 120, 133, 148, 174; фото на
 вклейках; фото на с. 41
 Томсон Дж.Дж. (Thomson J.J.) 36
 Топчиев А.В. 71
 Топчиева К.В. 130
 Трепнелл Б. (Trapnell B.) 109
 Трефуэль (Trefuel) 60
 Трубникова С.А. 25
 Тулупова Е.Д. фото на вклейке
 Турова-Поляк М.Б. 80, 129, 174; фото
 на вклейках
 Тшебятовски В. (Trzebiatowski W.) 70
 Тэйлор Х. (Taylor H.) 29, 41, 81, 146
- Угольцева Л.А. 174
 Уеда Т. (Ueda T.) 114
 Уитмор 134
 Ульянова О.И. 11
 Урбэн Ж. (Urbain J.) 37
 Усинин В.И. 44
 Ушаков М.И. 139; фото на вклейке

- Фаворский А.Е.** 128
Фаренфорт Я. (Farenfort Y.) 111
Федичкина Т.Л. фото на вклейке
Федоровский Н.М. 62
Ферапонтов В.А. фото на вклейке
Ферсман А.Е. 18, 28
Филатова Т.Н. 174
Фишер Ф. (Fischer F.) 140
Фок В.А. 44, 57
Фокин С.А. 128
Фокина Е.А. фото на вклейках
Фольмер М. (Volmer M.) 33
Франк Дж. (Frank J.) 34
Франк-Каменский Д.А. 125, 127
Фрейдлих Г.М. (Freundlich G.M.) 35
Фрейдлин Л.Х. 9, 39, 120, 137, 144, 147, 174; фото на вклейках; фото на с. 41
Фрейдлина Р.Х. 127
Фридман Г.А. 120; фото на вклейке
Фридман Я.Д. 113
Фрост А.В. 129, 136, 137, 142
Фрумкин А.Н. 43
- Хаджиев С.Н.** 76
Харитон Ю.Б. 58, 125
Хауффе К. (Hauffe K.) 135
Хевеши Д. (Hevesy G.) 35
Хедвелл А. (Hedwell A.) 73
Хейнеман Х. (Heinemann H.) 73
Хидекель М.Л. 148, 174; фото на вклейке
Хиншельвуд С. (Hinshelwood C.) 60, 126
Хирота К. (Hirota K.) 114
Холомьева Е.П. фото на вклейке
Хореску Я. 174
Хориути Д. (Horiuti J.) 73
Хлопин В.Г. 19, 20
- Черский Г.** фото на вклейке
Чирков Н.М. 68
Чичибабин А.Е. 128
- Шахов Ф.Н.** 59
Шахова С.К. фото на вклейке
Шарф В.З. 9; фото на вклейке
Шваб Г. (Schwab G.) 8, 33, 42, 94, 145
Шелгунов Н.В. 11
Шехтер А.Б. 127, 137
Шилов Е.А. фото на вклейках
Шилов Н.А. 58, 125
Шленк В. (Schlenk W.) 34
Шмоница В.И. фото на вклейке
Шолин А.Ф. 9, 174
Шпиро Е.С. 76
Шрёдингер Э. (Schrödinger E.) 38
Шреер Э. (Schröer E.) 60
Штаудингер Г. (Staudinger H.) 35
Шуйкин Н.И. 42, 80, 118, 139; фото на вклейках; фото на с. 41
- Щеглова А.П.** 55, 117, 118, 174; фото на вклейках
Щербакова С.И. фото на вклейке
- Эдкинс Г. (Adkins H.)** 60
Эйдус Я.Т. 65, 90, 127, 140; фото на вклейке; фото на с. 41
Эйнштейн А. (Einstein A.) 28
Эмануэль Н.М. 125
Эмметт П.Х. (Emmett P.H.) 72
Энглина Ф.Э. 174
- Юй Ци-цюань** 174; фото на вклейке
Юрьев Ю.К. 99, 129; фото на вклейках
- Яцимирский К.Б.** фото на вклейках
Ярилов А.А. 11

SUMMARY

Klabunovskii E.I., Solovyev Yu.I.

Aleksei Aleksandrovich Balandin. 1898–1967. M.: Nauka, 1998. – 184 p.: ill. – (Scientific and Biographical Series).

ISBN 5-02-004486-5

The present book is dedicated to the life and scientific activities of academician Aleksei Aleksandrovich Balandin, an outstanding Russian scientist, specialist in organic catalysis, the founder of the multiplet theory of heterogeneous catalysis, well-known round the world. Being based on rich actual material taken from publications and archives of the Russian Academy of Sciences, this book presents a real character of this remarkable scientist whose life was full of high scientific brightness and dramatic events connected with unfair persecutions from the Stalin regime. A.A. Balandin is the author of hundreds of scientific papers and many monographs. He founded a scientific school that played an important role in the development of catalytic chemistry. This book presents the basis of the multiplet theory and its application to practical chemical processes.

The present book is intended for a wide readership interested in the history of science.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	5
От авторов	6
Глава 1. Жизненный путь	10
Детство	10
Годы учебы	14
Работа в Радиевой лаборатории	20
Работа в БЮРЭЛе	23
Начало работы в области органического катализа	26
Научные командировки в Германию и Францию	32
В Германии (32). Во Франции (36)	
Подготовка химиков-катализаторов	38
Менделеевская премия	43
Арест "социально опасного элемента"	44
Реабилитация	53
Повторный арест	59
Реабилитация	64
Новые успехи	66
Научные командировки в ГДР, Польшу, Францию и Голландию	70
В ГДР (70). В Польше (70). Во Франции (71). В Голландии (72)	
Вклад А.А. Баландина в катализ	74
Литература	76
Глава 2. Мультиплетная теория гетерогенного катализа	78
Практическое применение каталитической химии	78
Начальный период создания мультиплетной теории	80
Основные принципы мультиплетной теории	83
Механизм химического взаимодействия согласно принципам мультиплетной теории	85
1. Структурные факторы в катализе. Принцип структурного соответствия	85
2. Принцип энергетического соответствия и его значение для теории подбора катализаторов	99
Значение мультиплетной теории для современных исследований катализа	109
Практическое использование исследований, проводившихся под руководством А.А. Баландина	115
1. Каталитическое дегидрирование углеводов с целью получения мономеров	117
2. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз моно- и полисахаридов	119
3. Каталитическая циклодегидратация аминоспиртов	120
Литература	121
Приложения	125
Приложение 1. А.А. Баландин. Успехи советской химии в области катализа и кинетики	125
Приложение 2. Н.Д. Зелинский, А.А. Баландин, А.М. Рубинштейн. Органический катализ	137
Приложение 3. Воспоминания	147
Примечания	153
Основные даты жизни и деятельности А.А. Баландина	153
Библиография	155
Избранные труды А.А. Баландина	155
Литература об А.А. Баландине и его трудах	172
Список сотрудников и аспирантов, защитивших кандидатские диссертации под руководством А.А. Баландина	174
Краткие сведения об авторах	175
Именной указатель	176
Краткая аннотация на английском языке	182

CONTENS

Preface of editor	5
Foreword of authors	6
Chapter 1. Balandin's life	10
Childhood	10
Education years	14
Work at Radium Laboratory	20
Work at BUREL	23
Beginning of work in the field of organic catalysis	26
Scientific missions abroad, to Germany and France	32
– In Germany	32
– In France	36
Teaching of chemists specialized in catalysis	38
Mendeleev price	43
Arrest of "Social dangerous element"	44
Rehabilitation	53
Arrest repeat	59
Rehabilitation	64
Novel scientific advances	66
Scientific visits to Germany, Poland, France, The Netherlands	70
– In Germany (DDR)	70
– In Poland (PNR)	70
– In France	71
– In The Netherlands	72
Balandin's contribution to the theory of catalysis	74
References	76
Chapter 2. Multiplet theory of heterogeneous catalysis	78
Practical application of catalytical chemistry	78
Initial period of creation of multiplet theory	80
The principles and essentials of Multiplet theory	83
The Mechanism of chemical interaction in catalysis from the point of view of Multiplet theory	85
1. The structural factors in catalysis. The principle of structural correspondence in catalysis	85
2. The Principle of energetic correspondence and its significance for the theory of selection of catalysts	99
Importance of principles of Multiplet theory for the modern studies of catalysis	109
The Practical use of studies being carried out under the guidance of A.A. Balandin	115
1. Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons for preparation of monomers	117
2. Catalytic hydrogenation and hydrogenolysis of mono- and polysaccharides	119
3. Catalytic cyclodehydration of aminoalcohols	120
References	121
Supplements	
1. A.A. Balandin, "Advances of Soviet chemistry in the field of catalysis and kinetics"	125
2. N.D. Zelinsky, A.A. Balandin, A.M. Rubinstein, "Organic catalysis"	137
3. Recollections of Balandin's colleagues	147
Notes	
Main data of the life and scientific activity of A.A. Balandin	153
Bibliography	155
Selected bibliography of Balandin's works	155
Literature on A.A. Balandin and on his works	172
List of Balandin's pupils fulfilling the candidate dissertations under his supervision	174
Short information on authors	175
Name Index	176
Summary	182

Е. И. Клабуновский Ю. И. Соловьев **Алексей Александрович БАЛАНДИН**

НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ
ЛИТЕРАТУРА



*Е. И. Клабуновский
Ю. И. Соловьев*

**Алексей
Александрович
БАЛАНДИН**

НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ
ЛИТЕРАТУРА



ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАУКА