

ВСЕСОЮЗНОЕ ОБЩЕСТВО
ПО РАСПРОСТРАНЕНИЮ
ПОЛИТИЧЕСКИХ И НАУЧНЫХ
ЗНАНИЙ

АКАДЕМИК
Г. Г. УРАЗОВ

Академик Н. С. КУРНАКОВ—
создатель
физико-химического анализа

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»

Москва — 1952

ВСЕСОЮЗНОЕ ОБЩЕСТВО
ПО РАСПРОСТРАНЕНИЮ ПОЛИТИЧЕСКИХ И НАУЧНЫХ ЗНАНИЙ

Академик
Г. Г. УРАЗОВ

Академик Н. С. КУРНАКОВ—
СОЗДАТЕЛЬ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Стенограмма публичной лекции,
прочитанной в Центральном
лектории Общества в Москве

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»

МОСКВА



1952 г.



Академик
НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ
(1860 — 1941)

Николай Семенович Курнаков — один из наиболее выдающихся химиков конца прошлого и первой половины нынешнего столетия, завоевавший своими трудами мировую славу. Научные труды Н. С. Курнакова охватывают обширные области химии. Особое его внимание привлекали вопросы синтеза веществ, изучение их строения и свойств, а также возможность использования их в практических целях.

Н. С. Курнаков является творцом нового отдела общей химии — физико-химического анализа, давшего в руки химиков-теоретиков и инженеров-практиков могущественный метод изучения вещества. Работы Н. С. Курнакова по металлическим сплавам открыли новую блестящую главу в истории науки о металлах и закрепили за русскими металлографами его школы всеобщее признание за пределами нашей страны. Н. С. Курнаков внес огромный вклад в галургию (соляное дело), его исследования открыли путь к познанию происхождения природных соляных отложений, выяснению условий кристаллизации солей в естественных водоемах. Много усилий было затрачено им на раскрытие характера превращений в водносолевых растворах. Внимание Н. С. Курнакова привлекали также превращения и свойства систем, образованных органическими веществами.

Н. С. Курнаков был верным и преданным сыном своей Родины. Начиная со студенческой скамьи и до последних дней своей жизни он отдавал все силы служению химической науке и практическому применению ее достижений в отечественной промышленности.

Н. С. Курнаков всегда стоял в первых рядах «русской химической дружины», как называл Д. И. Менделеев русских химиков. Н. С. Курнаков принимал живое участие в общественной и научной жизни: в течение многих лет был президентом Русского физико-химического общества и членом совета Русского металлургического общества; длительное время руководил работами металлографической комиссии при Русском техническом обществе. Немало усилий приложил Н. С. Курнаков к организации плодотворной работы Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева.

Н. С. Курнаков был одним из организаторов и руководителей Комиссии по изучению естественных производительных сил

России, директором химической лаборатории Академии наук, председателем химической группы Академии наук СССР, а с 1939 года — членом бюро отделения химических наук Академии наук СССР.

Особенно широко развернулась деятельность Н. С. Курнакова после Великой Октябрьской социалистической революции. В новогоднем обращении к советской молодежи в канун 1 января 1941 года он говорил: «Пятьдесят лет своей жизни я отдал служению науке, и только последние 23 из них были радостно-плодотворными. Еще студентом я мечтал о глубоком изучении природных богатств, и мечты были почти бесплодны. Их сковывало безразличное отношение царского правительства к моим научным изысканиям, и вот моя мечта осуществилась. Советская власть создала по моему предложению большой научно-исследовательский центр...»

Нельзя не отметить исключительное личное обаяние и доброжелательное отношение Н. С. Курнакова ко всем, обращавшимся к нему за научными советами и помощью. Он всегда был отзывчив и прост в обращении. Особенно близко принимал он к сердцу интересы молодежи, с увлечением рассказывал об интересовавших его химических задачах, привлекая к их решению студентов и научных работников, которые относились к нему с большим уважением и любовью.

* * *

Николай Семенович Курнаков родился 6 декабря 1860 года в г. Нолинске Вятской губернии. Первоначальное воспитание получил дома, а затем в 1871 году был определен в Нижегородскую военную гимназию, которую окончил в 1877 году. В этом же году Н. С. Курнаков поступил в петербургский Горный институт. В 1882 году, по окончании курса по заводскому отделению со званием горного инженера, был оставлен при институте для занятий в химической лаборатории. С этого времени начинается кипучая многогранная педагогическая и научно-исследовательская деятельность Н. С. Курнакова в трех высших технических учебных заведениях Петербурга: Горном, Электротехническом и Политехническом институтах. Химические лаборатории этих институтов были той базой, где началась и успешно развивалась в течение долгих лет его научно-исследовательская деятельность, которую Н. С. Курнаков рассматривал как свой общественный долг перед Родиной; он постоянно заботился о расширении научных исследований путем привлечения к этой деятельности все новых и новых сил. Педагогическая работа представляла в этом отношении обширное и благодатное поле. В своих лекциях, на практических занятиях, и в особенности при руководстве дипломными работами, Николай Семенович будил в молодежи любовь к научному исследованию.

В этих трех институтах были созданы прочные очаги научных исследований в различных областях теоретической и практической химии. Здесь воспитывались первые кадры его учеников и сотрудников, объединенных общностью нового научного метода — физико-химического анализа.

Исключительно плодотворной была деятельность Николая Семеновича Курнакова после Великой Октябрьской социалистической революции, когда возникло много научно-исследовательских институтов для разрешения разнообразных вопросов социалистического народного хозяйства. Уже в 1918 году при Академии наук были организованы Институт физико-химического анализа и Институт по изучению платины и других благородных металлов. В 1934 году оба эти института и лаборатория общей химии Академии наук были объединены в Институт общей и неорганической химии Академии наук СССР, носящий с 1944 года имя Н. С. Курнакова, своего основателя и первого директора. Н. С. Курнаков принимал деятельное участие в организации и работе многих научно-исследовательских учреждений: Государственного института прикладной химии, Всесоюзного института галургии, Ленинградского института цветных металлов, Всесоюзного алюминиевого и магниевых института и других. В этих научных учреждениях возникли группы работников, начавших с успехом применять метод физико-химического анализа к решению сложных и ответственных практических задач.

Выдающаяся научная деятельность Н. С. Курнакова получила высокую оценку партии и правительства. Он был награжден орденом Трудового Красного Знамени и удостоен званий лауреата Сталинской премии и Заслуженного деятеля науки.

Работы Н. С. Курнакова в области соляного дела

По окончании петербургского Горного института Н. С. Курнаков сосредоточил свое внимание на соляном деле, которым он интересовался еще на студенческой скамье. В 1885 году им была представлена диссертация на тему «Испарительные системы соляных варниц». Этим трудом открывается ряд работ в области изучения соляных водоемов и отложений, которыми Н. С. Курнаков с увлечением занимался на протяжении всей своей жизни. Первыми объектами этих исследований были одесские лиманы и крымские соляные озера. Н. С. Курнаков впервые высказал новую точку зрения на такого рода объекты, как на природные образования, находящиеся в постоянном взаимодействии с окружающей средой; состояние их зависит от климатических, почвенных, биологических и других факторов. Состав соляных водоемов не остается постоянным, и изменения его, при благоприятных обстоятельствах, становятся доступными непосредственному наблюдению. Подвергая глубокому

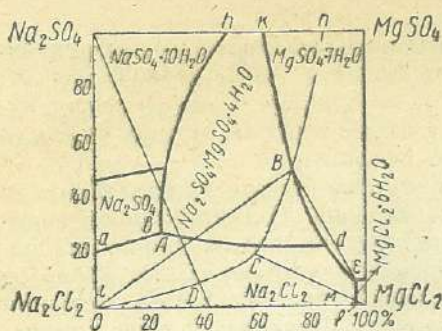


Рис. 1. Диаграмма растворимости четверной водной взаимной системы Na_2SO_4 — Na_2Cl_2 — MgSO_4 — MgCl_2 .

научному анализу результаты, полученные им и его сотрудниками при изучении состава соляных рассолов крымских озер, Н. С. Курнаков установил факт их метаморфизации — изменения химического состава — и ввел в науку новое понятие — коэффициент метаморфизации природных соляных рассолов.

Такой взгляд на природные соляные водоемы требовал и новых мето-

дов изучения. Это было широко осуществлено путем организации систематических полевых физико-химических экспедиций и специальных станций для длительных наблюдений и постановки обширных лабораторных исследований растворимости солей, входящих в состав природных рассолов.

Н. С. Курнаков и его ученики, изучая растворимость солей, входящих в состав природных рассолов (воды морей и соляных озер), дали ключ к пониманию процессов, происходящих в природных водоемах. Результаты такого изучения изображаются в виде так называемой химической диаграммы: изотермической, если исследование проведено при одной какой-либо постоянной температуре, и политермической, если оно проведено при разных температурах. Примером такого графического изображения физико-химических процессов, протекающих в сложных системах, может служить построенная в 1917—1918 годах Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным диаграмма растворимости при разных температурах четырех солей: MgSO_4 , NaCl , Na_2SO_4 и MgCl_2 при их совместном присутствии в водном растворе. Эта диаграмма (рис. 1) в основных своих чертах описывает природные процессы, протекающие в сульфатных водоемах, в частности, в рапе Кара-Богаз-Гола — залива Каспийского моря. На рисунке 1 дано графическое изображение зависимости между составом системы и ее свойством выделять из пересыщенных растворов те или иные соли. Такие диаграммы широко применяются в физико-химическом анализе и называются диаграммами состав — свойство. Состав выражается процентным содержанием солей, расположенных в вершинах квадрата; каждому составу соответствует определенная точка внутри квадрата. Смеси двух солей изображаются точками, расположенными на прямой, соединяющей вершины квадрата. Если эту линию разделить на 100 частей и общий вес обеих солей в любой точке линии приравнять 100%, то мы получим

состав этой точки в весовых процентах. Например, точка, отвечающая числу 20 на стороне $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MgCl}_2$, показывает, что в этой смеси находится 20 весовых процентов хлористого магния, а остальные 80% составляет хлористый натрий. Точно так же любая двойная смесь солей будет изображаться точкой, лежащей на соответствующей стороне квадрата. Точки, находящиеся внутри квадрата, представляют состав, образованный всеми солями, входящими в данную систему.

Таким образом, в основе этой диаграммы лежит квадрат состава. Кроме сторон квадрата, внутри его проведены жирные и тонкие линии. Жирные линии разграничивают поле квадрата на отдельные участки, называемые полями кристаллизации: внутри их кристаллизуются соли при испарении соответствующих водных растворов. Состав этих солей указан на рисунке 1 в каждом поле. Деление площади квадрата жирными линиями на поля кристаллизации соответствует состоянию системы при 25° . При другой температуре состояние системы изменится, что приведет к появлению других полей кристаллизации. При 0° деление площади квадрата показано тонкими линиями. Так, например, тонкая линия, идущая от хлористого натрия, затем через точки С, В и вверх, ограничивает в квадрате состава огромную область, внутри которой кристаллизуется десятиводный сульфат натрия. Таким образом видно, что с изменением температуры составы рассолов, из которых могут кристаллизоваться одни и те же соли, резко меняются. Это обстоятельство очень благоприятно для практического использования рапы залива Кара-Богаз-Гол. Состав рапы Кара-Богаз-Гола представлен точкой А. В летнее время при 25° и выше рассол, отвечающий точке А, при выпаривании будет выделять поваренную соль, так как эта точка при данных температурах лежит в поле кристаллизации хлористого натрия. Если понизить температуру до нуля, то, как показали наблюдения Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного, из этих рассолов начинает кристаллизоваться десятиводный сульфат натрия. Итак, температурный фактор оказывает существенное влияние на кристаллизацию солей. Поэтому технологический процесс использования карабогазской рапы сводится к тому, что ненасыщенные летние рапы, охлаждаясь в зимнее время, выделяют десятиводный сульфат натрия. Эту соль собирают, обезвоживают и направляют потребителю.

Рассмотренная система представляет особый интерес в настоящий момент, когда большую практическую важность приобретает проблема естественного сульфата. На ее примере особенно наглядно проявляется сила разработанного Н. С. Курнаковым научного метода физико-химического анализа. Исследования этой системы были начаты Н. С. Курнаковым в 1899 году и велись им и многочисленными его сотрудниками до последних дней его жизни. И в настоящее время поднятые

Н. С. Курнаковым практические вопросы, связанные с использованием соляных рассолов Кара-Богаз-Гола, заставляют вновь обращаться к рассмотрению этой системы и искать в ней указаний к разрешению прикладных задач. Это оказывается возможным потому, что все колебания состава этого соляного водоема, вызванные изменением условий его существования, находят соответствующее отображение в строении диаграммы.

Применение физико-химического анализа к разрешению разнообразных вопросов теоретического и практического значения можно иллюстрировать многими другими примерами. Остановимся еще на одном примере, связанном с проблемой советского калия.

Во время первой мировой войны проявился значительный интерес к источникам калия в России. Соли калия до этого получались исключительно из Германии.

Решение проблемы получения отечественного калия непосредственно связано с именем Н. С. Курнакова. В октябре 1916 года на заседании физико-математического отделения Академии наук Н. С. Курнаков доложил о результатах первых анализов образцов калиевых солей из Соликамска. Приводя данные анализов (содержание калия в исследованных образцах колебалось от 0,87 до 63,23%), Н. С. Курнаков обратил внимание Академии наук на то, что на севере мы, несомненно, располагаем месторождением с отложениями сильвинита ($\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$). Анализами твердых кристаллических образцов и анализами рассолов, взятых на соляных промыслах Соликамска, Усть-Боровой, Левы и Березников, было показано высокое содержание в растворе хлористого калия (от 2,68 до 11,09%).

В 1917 году появилась статья Н. С. Курнакова, К. Ф. Белоглазова и М. К. Шматько «Месторождения хлористого калия соликамской соленосной толщи», в которой было написано: «Нахождение калиевых соединений в соликамских отложениях имеет не только научное химическое и минералогическое значение, но может представлять и большой промышленный интерес».

Соликамские месторождения лежат у восточного побережья громадного пермского бассейна, покрывающего восточную часть Европейской СССР. Любопытно, что признаки калиевых солей обнаруживаются также на крайней юго-восточной границе Пермского моря — у известного месторождения каменной соли в Илецкой Защите, которая расположена на расстоянии 960 км к югу от Соликамска».

Анализ соленой воды из родника на восточном склоне кольцеобразной возвышенности в местности «Мертвые соли» близ Илецкой Защиты показал содержание 1,26% KCl (при сумме солей в 19,61%). Далее Н. С. Курнаков пишет:

«Аналогично с соликамскими рассолами содержание магневых солей здесь незначительно, и хлористый калий является после поваренной соли второю по количеству составною частью раствора. Поэтому мы имеем достаточное основание предположить, что соляная масса воды «Мертвых солей» представляет продукт выщелачивания твердых сильвинитовых скоплений в илецкой каменной соли».

Таким образом, глубокое знание совершающихся в природе химических процессов, тонкая химическая интуиция, несравненное умение правильно намечать большие промышленные перспективы и широкий государственный подход позволяли Н. С. Курнакову делать далеко идущие прогнозы огромного общенароднохозяйственного значения, которые полностью оправдались на наших глазах. Соликамский калий стал известен не только в Советском Союзе, но и далеко за его пределами.

Точно так же подтверждается и другое предвидение Н. С. Курнакова о перспективах илецкого калия. Направленные в этот район экспедиции установили наличие калия в районе соляного озера Индер; последующее бурение дало многочисленные подтверждения нахождения в этом районе калийных отложений сульфатного типа.

Для выяснения вопросов, связанных с эксплуатацией и переработкой калийных солей, Н. С. Курнаков провел ряд работ по изучению равновесий в системах, содержащих эти соли. Под его руководством было начато изучение многочисленных сложных борнокислых соединений, выявление условий их образования и определение свойств. Продолжение этих исследований позволит установить происхождение природных борнокислых минералов и дать научные указания по рациональному их использованию.

В связи с выявившимися потребностями сельского хозяйства в концентрированных удобрениях Н. С. Курнаков приступил к изучению систем, состоящих из фосфорнокислых солей калия и аммония. На основании этих исследований были установлены пути получения концентрированных удобрений; таким образом три необходимых для растения элемента — азот, фосфор и калий — будут вноситься в почву в легко усвояемой форме. При этом можно изменять количество указанных элементов в необходимых отношениях, в зависимости от потребностей почвы. Таким концентрированным удобрением являются кристаллические зерна твердых растворов из однометаллических фосфорноаммониевых и фосфорнокалиевых солей.

Некоторые виды кристаллических солей, которые могут служить в качестве соляных удобрений, как, например, глазерит и твердые растворы калиевых и аммониевых солей фосфорной кислоты, уже испытаны Долгопрудной агрохимической станцией и получили в Тимирязевской сельскохозяйственной академии положительную оценку.

Все многочисленные и весьма разнообразные работы по солевым равновесиям, проведенные под руководством Н. С. Курнакова, сочетают глубокую теорию и практическую значимость. Им был введен в научную практику особый род полевых исследований, так называемых физико-химических экспедиций: на соляных водоемах в связи с наблюдаемыми в природе явлениями производились наблюдения физико-химического характера с последующими лабораторными теоретическими исследованиями и, наоборот, — велась проверка данных лабораторных исследований путем наблюдения равновесий в природных условиях.

Несмотря на трудности поездок, Н. С. Курнаков лично руководил многими экспедициями в Крым, в район Нижней Волги. При его непосредственном участии были изучены пути кристаллизации солей при испарении морской воды и вообще рассолов; были обнаружены новые пути кристаллизации рассолов, обогащенных калием, изучены содовые равновесия и т. д. Во всех этих исследованиях ему деятельно помогали многочисленные ученики и ученики его учеников — «внуки» Н. С. Курнакова.

В 1928 году Н. С. Курнаков подал в Комитет по химизации народного хозяйства СССР докладную записку об исследовании соляных озер, изучении образования рассолов, солей и грязей. Указывая на исключительное богатство нашей страны минеральными солями и на задачи их освоения для целей промышленности, сельского хозяйства и экспорта, Н. С. Курнаков предложил план изучения месторождений минеральных солей, соляных рассолов и илов методами экспедиционных исследований, а также постановкой лабораторных научных работ, связанных с выяснением физико-химических условий их образования. Указывалось также на необходимость подготовки новых молодых кадров ученых — исследователей солевых вопросов, — для чего рекомендовалась организация соответствующих кафедр при высших учебных заведениях.

В результате работ, проведенных Н. С. Курнаковым и его многочисленными сотрудниками, на службу советскому народному хозяйству поставлены бор, калий и бром Индерских месторождений. На очереди — освоение калия Илецкой Защиты, сульфатных и содовых озер Казахстана, Узбекистана, Челябинской области, Кулундинской степи, соляных богатств района Нижней Волги, Западного Казахстана и других месторождений. При решении всех этих проблем в полной мере проявились огромные знания Н. С. Курнакова, его недюжинный организаторский талант, широкое понимание задач советской науки.

Собранный Н. С. Курнаковым, его учениками и сотрудниками обширный экспериментальный и теоретический материал по многокомпонентным солевым системам является прочной

научной основой для дальнейшего изучения и промышленного освоения сложных соляных месторождений хлоридов, сульфатов, боратов и бромидов калия, магния, кальция и натрия.

Работы по химии комплексных соединений

Помимо исследований в области соляного дела и соляных растворов Н. С. Курнаков уделил много внимания исследованиям по химии комплексных соединений. Результаты этих работ изложены в капитальном труде «О сложных металлических основаниях» (1893 год), являющемся одним из первых крупных исследований в нашей стране по комплексным соединениям платины. Наряду с открытием многих новых соединений платины Н. С. Курнаков обнаружил чрезвычайно важную закономерность, позволяющую при помощи реакции с тиомочевинной установить внутреннюю конфигурацию комплексных соединений двухвалентной платины.

Характеризуя работы Н. С. Курнакова по комплексным соединениям, академик И. И. Черняев указывает, «что они сыграли колоссальную роль в развитии химии комплексных соединений как в деле опытного изучения комплексов, так и в развитии теоретических воззрений... В работах Н. С. Курнакова поражает широта постановки научных проблем и всесторонность охвата исследуемого вопроса, качество, перешедшее потом и на более поздние работы. Он не ограничивается простым синтезом комплексных соединений, но исследует также их физические свойства, охватывая вопрос во всей его сложности... Н. С. Курнаков очень умело отличает свойства, имеющие важное теоретическое значение, от свойств, изучение которых имеет подсобное значение для исследования. Вопрос о показателе преломления, затронутый Н. С. Курнаковым в его диссертации, как известно, теперь приобрел в связи с учением о диполях боевое значение. Вопрос о кислотных и основных свойствах комплексных соединений в зависимости от природы внутрисферных заместителей, затронутый Н. С. Курнаковым, имеет тоже принципиальное значение и решение его принадлежит будущему».

Далее И. И. Черняев говорит: «Уже на примере комплексных оснований Н. С. Курнаков показал, что сила основания и растворимость его различных солей связаны друг с другом, т. е. могут быть представлены диаграммой, похожей на диаграммы состав — свойство, исследуемые столь плодотворно в стенах ИОНХ¹. В этих ранних взглядах Н. С. Курнакова мы имеем зародыш идеи связи всех свойств химического соединения друг с другом и стремление вскрыть характер этой связи, приведшие впоследствии к методу разработки химических

¹ Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Академии наук СССР. (Прим. ред.).

диаграмм путем всестороннего изучения всех свойств данной системы».

Работы Н. С. Курнакова по платиновым металлам не остались без технического применения. Ближайшими его сотрудниками по ленинградскому Горному институту — Н. И. Подкопаевым и Н. Н. Барабошкиным — были разработаны методы аффинажа сырой платины, осуществленные затем в промышленном масштабе.

Руководя Институтом общей и неорганической химии Академии наук СССР, Н. С. Курнаков активно содействовал развитию теоретических работ по комплексным соединениям, а также приложению их к практике очистки платиновых металлов.

Работы по химии металлических сплавов

К изучению металлических сплавов Н. С. Курнаков приступил в 1898 году, будучи уже профессором петербургского Горного института и автором крупных исследований по химии солей и комплексных соединений.

Работами Н. С. Курнакова в области металлических сплавов открывается новая блестящая глава в истории развития металлографии не только у нас в отечестве, но и в других странах. Уже первые исследования Н. С. Курнакова выдвигают его в число металлографов, пользующихся мировой известностью. Построенные на широких научных обобщениях, опирающихся на бурно развивавшееся тогда учение о растворах и гетерогенных равновесиях, работы Н. С. Курнакова по изучению металлических сплавов дали ряд весьма ценных и важных в научном и практическом отношениях закономерностей и привели к глубоким обобщениям теоретического характера.

В раннем периоде развития металлографии известные трудности представляло разрешение вопроса о количественном составе веществ, образующихся при взаимодействии металлов. Рассмотрению этой проблемы посвящен доклад «Нахождение состава определенных соединений в сплавах по методу плавкости» (1910 год), где впервые затрагиваются вопросы большой принципиальной важности, приведшие впоследствии к определению понятия химического индивида. В статье рассматривается случай, когда соединение AB_x способно растворять в твердом состоянии переменные количества своих компонентов A и B .

В этом случае изменения концентрации жидкой и твердой фаз с изменением температуры могут быть изображены посредством двух кривых линий LOQ и SOP (рис. 2), касающихся друг друга в максимальной точке O , в которой состав обеих фаз является одинаковым. При этом отношение между компонентами в твердой фазе или твердом растворе должно непрерывно изменяться в зависимости от концентрации соответствующего жидкого сплава. «При таких условиях, — пишет Н. С. Кур-

наков, — конечно, нечего говорить о неизменном значении x в формуле AB_x , которое удовлетворяло бы законам постоянства состава и кратных пропорций.

Теперь спрашивается, будет ли удовлетворять величина коэффициента x в максимальной точке O закону кратных пропорций или, другими словами, можно ли считать тело AB_x за определенное химическое соединение, способное давать твердые растворы со своими составными частями? Решение этого вопроса может быть произведено только экспериментальным путем. Так как при условиях, принятых выше, величина x для твердого тела изменяется непрерывно, то возможно допустить случаи, когда x будет выражен числом, которое не отвечает простому кратному отношению. До сих пор еще не установлено с достаточной точностью существование подобных отношений...»

Для экспериментальной проверки этого вопроса и более детального и глубокого изучения природы металлических сплавов Н. С. Курнаков приступил к разработке новых методов исследования и усовершенствованию существующих.

В 1903 году им был изобретен самопишущий пирометр — прибор для автоматической записи хода изменения температуры изучаемой системы при ее охлаждении или нагревании. Пирометр Н. С. Курнакова и по сегодняшний день остается одним из наиболее совершенных приборов для изучения превращений вещества методом термического анализа, состоящим в определении температур, при которых происходят плавление, кристаллизация, переход из одной полиморфной модификации в другую и т. п.

В 1906 году Н. С. Курнаков обратился к методу электропроводности. Полученные им экспериментальные результаты дали возможность установить типы диаграмм состав — электропроводность простейших двойных систем, образованных металлами, способными давать твердые растворы, а также химические соединения.

В тесной связи с электропроводностью находится другое весьма важное и характерное свойство металлических сплавов — твердость. Несколько позднее Н. С. Курнаков начал изучать и такие свойства сплавов, как: давление истечения, коэффициент линейного расширения, температурный коэффициент электросопротивления, тепловое расширение, механические свойства, электродвижущую силу, магнитные свойства и другие.

Установление зависимостей между составом и свойствами

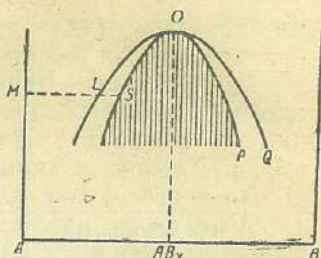


Рис. 2. Образование твердого раствора соединения AB_x со своими компонентами.

металлических сплавов является одним из важнейших способов познания их природы и имеет первостепенное практическое значение, так как открывает путь для целеустремленного, рационального подбора металлических материалов с нужными эксплуатационными качествами, на что Н. С. Курнаков всегда обращал большое внимание.

В его исследованиях с очевидностью показана связь между различными физическими и механическими свойствами металлических сплавов, в частности между давлением истечения и твердостью пластических тел.

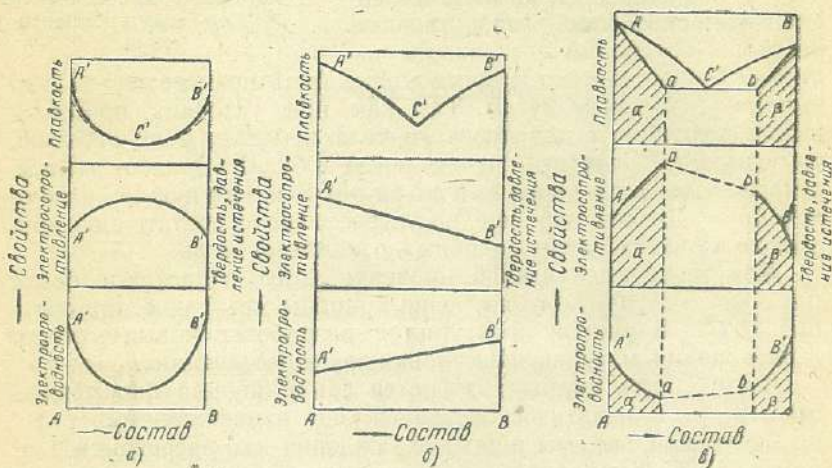


Рис. 3. Типы диаграмм состав—свойство:

- а — для непрерывных твердых растворов,
- б — для механических смесей,
- в — для твердых растворов с разрывом сплошности.

Особое внимание Н. С. Курнакова привлекают металлические сплавы, образующие твердые растворы или фазы переменного состава. В своих работах он показал всю важность исследования твердых растворов для разрешения практических и теоретических вопросов. С этой точки зрения значительный интерес представляют соотношения между составом и свойствами твердых растворов.

Собранный Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным обширный экспериментальный материал показал, что образование твердых металлических растворов сопровождается увеличением твердости, давления истечения, электросопротивления. В соответствии с этим кривые, изображающие зависимость этих свойств от состава, будут иметь вид, показанный на диаграммах (рис. 3, а, б, в), где по оси абсцисс отложен состав сплавов, а по оси ординат — свойства.

Установленные соотношения между химическим составом и физическими свойствами металлических сплавов впервые позволяли определить самые тонкие различия в состоянии изучаемых тел, что было совершенно недоступно для применявшихся тогда приемов химического исследования.

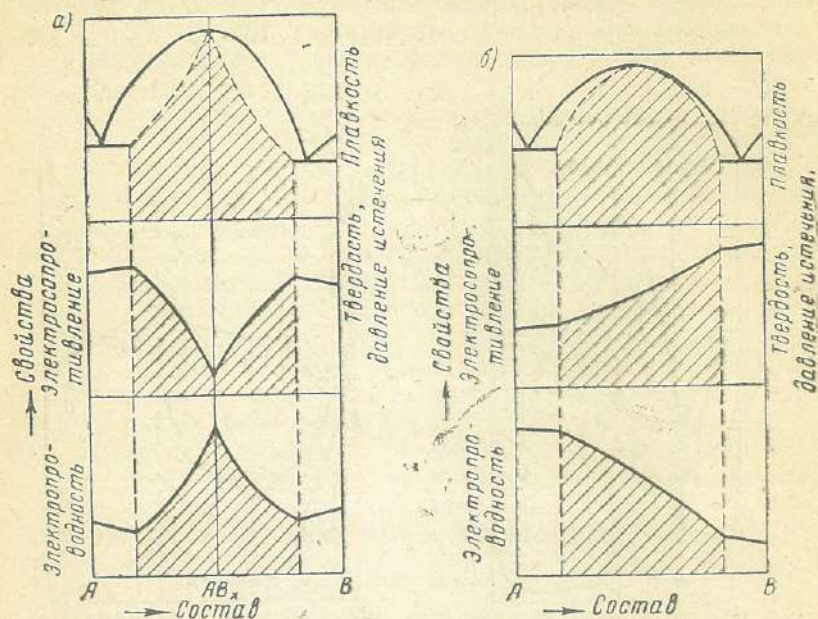


Рис. 4. Диаграммы состав — свойство:

а — в системе образуется соединение с рациональным максимумом,
 б — в системе образуется соединение переменного состава (иррациональный максимум).

Особенно плодотворным оказалось применение этих соотношений для разрешения вопроса о природе химического соединения в связи с обсуждением случая, графически представленного на рисунке 2. Здесь для коэффициента x возможны два случая: а) когда x выражается числом, отвечающим законам простых и кратных пропорций, б) когда x не выражается таким числом. Для обоих случаев, как показал Н. С. Курнаков, диаграмма изменения физических свойств соответствующих однородных твердых тел (рис. 4, а, б) оказывается совершенно различной.

Случай, представленный на рисунке 4, а, впервые экспериментально был установлен Н. С. Курнаковым и В. И. Смирновым на примере соединения $MgAg$ (рис. 5). Случай, представленный на рис. 4, б, впервые открыт Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным при изучении систем таллий — свинец и таллий — висмут. Из этих двух систем наиболее интересна вто-

рая, в которой соединение переменного состава, названное авторами γ -фазой и обнаруживающее иррациональный максимум на кривой температур плавления, занимает центральное положение на диаграмме плавкости (рис. 6). Японский ученый М. Чикашиге, изучая диаграмму плавкости этой системы, связал появление температурного максимума при 62,5% Вi с существованием определенного соединения Tl_3Bi_5 .

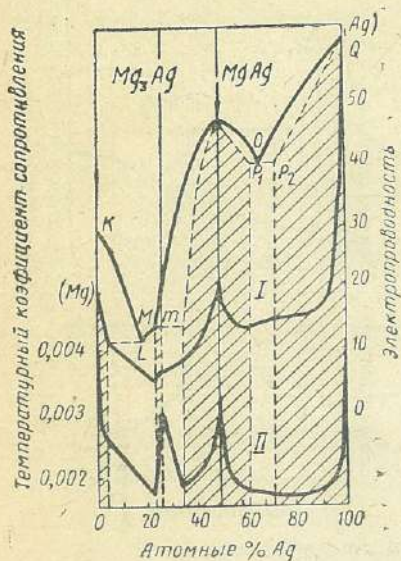


Рис. 5. Сплавы магний — серебро: KLMNOQ — плавкость, I — электропроводность, II — температурный коэффициент сопротивления.

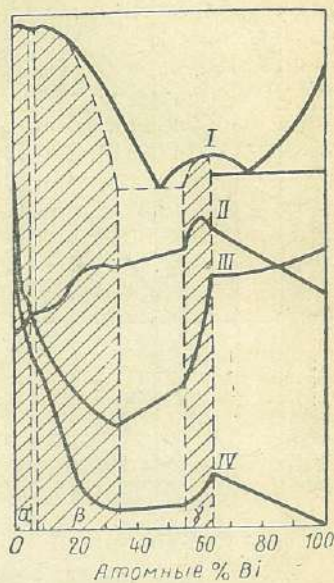


Рис. 6. Сплавы таллий — висмут: I — плавкость, II — давление истечения, III — температурный коэффициент электросопротивления, IV — электропроводность при 25°.

Однако произведенное Н. С. Курнаковым с сотрудниками сравнительное изучение системы таллий — висмут методами плавкости, давления истечения, температурного коэффициента электросопротивления и электропроводности показало, что γ -фаза должна рассматриваться как один из представителей соединений переменного состава.

Рассмотрение представленного на рисунке 2 общего случая, результатов исследований сплавов серебра с магнием, таллия с висмутом, а также сплавов щелочных металлов с кадмием и ртутью привело Н. С. Курнакова к заключению, «что характеристика определенного химического соединения не находится в обязательной связи с постоянством состава твердой фазы в равновесной системе».

Среди металлических сплавов имеется весьма значительное число примеров образования соединений, аналогичных γ -фазе системы таллий — висмут. В связи с этим Н. С. Курнаков приходит к выводу, что этого рода фазы являются представителями соединений переменного состава, «существование которых защищал Бертолле в своем знаменитом споре с Пру в начале прошлого столетия.

В истории химии обыкновенно принято считать, что названный спор закончился победой Пру, установившего в науке закон постоянства состава. Несомненно, эта победа была лишь временной. Теперь, столетие спустя, мы приступаем к разрешению тех же вопросов, которые волновали современников Бертолле и Пру, вооруженные новыми методами экспериментального исследования». Обладание методами физико-химического анализа «доставляет нам возможность заняться систематическим изучением именно тех областей, которые были уже указаны Бертолле, но оставались в течение долгого времени совершенно недоступными для обычных приемов химического наблюдения».

В результате последующих многочисленных исследований наряду с соединениями так называемого бертоллидного типа, «бертоллидов», характеризующихся иррациональными максимумами на диаграммах состав — свойство, были найдены определенные химические соединения, подобные аргентиду магния, обладающие на диаграммах состав — свойство рациональными температурными максимумами и имеющие переменный состав твердой фазы. Такого рода фазы Н. С. Курнаков назвал в 1914 году «дальтонидами».

Приведенные примеры наглядно показывают, какое большое значение имеют исследование различных свойств систем в зависимости от их состава и построение соответствующих диаграмм состав — свойство. Такие диаграммы дают особенно четкое представление о характере происходящих в системе химических изменений — образование новых соединений — и позволяют установить природу этих веществ. Практическое значение диаграммы состав — свойство можно сравнить с использованием топографическими или геологическими картами. Подобно тому, как эти карты являются необходимой, руководящей основой при осуществлении различных народнохозяйственных и исследовательских мероприятий, точно так же диаграммы состав — свойство, имеющие много общего с указанными картами, дают практике ключ для правильного понимания и направления изучаемых процессов. Особую значимость для практики имеет такой вид диаграммы состав — свойство, как диаграмма состояния.

Установление зависимостей между физико-механическими свойствами и составом сыграло огромную роль в деле дальнейшего развития наших знаний о природе и свойствах металлических сплавов. На этой основе оказалось возможным изыски-

вать новые сплавы с желаемыми свойствами, объяснять ряд вопросов, связанных с фазовыми превращениями в металлических сплавах, и в частности — с явлениями распада твердых растворов с образованием химических соединений.

Так, установление зависимостей между электрическими свойствами сплавов и их составов сыграло решающую роль при создании новых сплавов, обладающих высоким электросопротивлением и ничтожным, почти нулевым, температурным коэффициентом сопротивления; решение этой задачи получило строго научное обоснование. То же можно сказать и об изыскании сплавов с определенными механическими свойствами.

Вопрос о превращениях твердых растворов, имеющий огромное практическое значение, впервые подробно был изучен Н. С. Курнаковым с сотрудниками в 1914 году на примере системы золото — медь. В результате применения различных методов исследования (термического анализа, твердости, электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления и дилатометрии) было обнаружено, что твердый раствор золота и меди, устойчивый при высоких температурах, претерпевает превращения около $425-450^{\circ}$. При этом образуются два соединения — AuCu и AuCu_3 , которые, как показали наблюдения, дают с избытком своих компонентов твердые растворы.

Этот важный для практики случай образования определенных соединений с переменным составом твердой фазы не является единственным. Соответствующие превращения в металлических сплавах наблюдаются очень часто. Подобные же явления были обнаружены Н. С. Курнаковым и его сотрудниками в сплавах других металлов — платины с медью, железа с хромом.

Природа интерметаллических фаз, присутствующих в технических сплавах, оказывает большое влияние на их свойства. Это обстоятельство особенно наглядно проявляется на изученных Н. С. Курнаковым и Г. Г. Уразовым сплавах железа с кремнием, известных в технике под названием ферросилиция. При исследовании диаграммы состояния и микроструктуры сплавов была найдена фаза переменного состава бертоллидного типа, названная лебоитом. Это соединение обнаруживает явно выраженную способность давать твердые растворы с алюминием и фосфором, находящимися в качестве примесей в обычных сортах ферросилиция. Эти твердые растворы оказались весьма неустойчивыми в присутствии следов влаги, при взаимодействии с которой выделяется фосфористый водород, обладающий сильно ядовитыми свойствами. Это исследование позволило объяснить причину выделения ядовитых и взрывчатых газов при хранении и транспортировке технических сортов ферросилиция. Данный пример наглядно показывает все значение теоретических взглядов Н. С. Курнакова на природу интерметаллических фаз и строение химической диаграммы состав — свойство для решения практических вопросов.

Характеристика химического соединения по работам Н. С. Курнакова

Изучение фаз переменного состава привело Н. С. Курнакова к созданию классификации диаграмм состав — свойство, к установлению сингулярных точек химических диаграмм и характеристике определенного химического соединения. Диаграммы состав — свойство он предлагает делить на два типа — рациональные и иррациональные.

Основным характерным признаком диаграмм первого типа является наличие на изотермах свойств двух ветвей, обращенных выпуклостью (или вогнутостью) к оси состава и пересекающихся под углом в максимальной (или минимальной) точке. Состав этой точки отвечает рациональному отношению компонентов, которое остается постоянным при изменении температуры и при прибавлении третьего компонента.

Для систем иррационального типа температурный максимум не отвечает рациональным отношениям компонентов и в максимальных точках на диаграммах свойств наблюдается постепенное изменение формы кривой. В иррациональных системах максимумам или минимумам на кривых различных свойств отвечают неодинаковые составы.

В иррациональных максимумах или минимумах непрерывные кривые, характеризующие различные свойства вещества, имеют одну касательную, параллельную оси концентраций. В диаграммах рационального типа через «особые» или «сингулярные» максимальные или минимальные точки можно провести две касательные, взаимно пересекающиеся под определенным углом.

«Во всех исследованных до сих пор случаях, — говорит Н. С. Курнаков, — состав, принадлежащий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия и подчиняется закону постоянных и кратных пропорций Дальтона. Поэтому узловые сингулярные точки по всей справедливости могут быть названы также «дальтоновскими» точками в химических диаграммах свойств.

Обратно, присутствие узловых или дальтоновских точек на линиях свойств должно служить необходимым признаком для открытия определенных соединений в однородных системах».

На основании совокупности приведенных данных Н. С. Курнаков дает следующее определение химического соединения, подчиняющегося закону постоянных и кратных пропорций:

«Определенное химическое соединение представляет фазу, обладающую сингулярными или дальтоновскими точками на линиях ее свойств. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы».

На изотермах вязкости многих органических систем: анилин — аллиловое горчичное масло, ацетофенон — трехбром-

стая сурьма, анилин — трехфтористая сурьма, хлорное олово — муравьиноэтиловый эфир, хлорное олово — уксусноэтиловый эфир и других — Н. С. Курнаков и его сотрудники обнаружили появление сингулярных максимумов, несмещающихся по составу при изменении температуры или от прибавления третьего компонента. Появление этих сингулярных точек обусловлено образованием в жидких системах определенных недиссоциированных химических соединений.

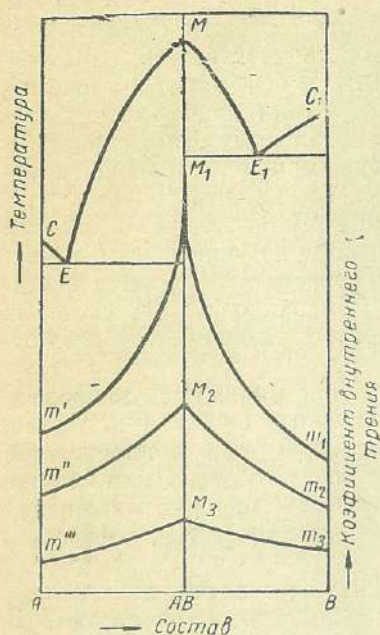


Рис. 7. Диаграмма состав — свойство для жидких двойных систем с рациональным максимумом.

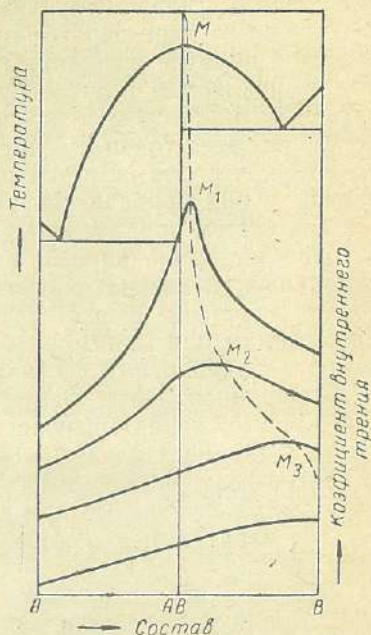


Рис. 8. Диаграмма состав — свойство для жидких двойных систем с иррациональным максимумом.

Общий вид диаграмм состав — свойство для таких жидких двойных систем изображен на рисунке 7, где по оси абсцисс отложен состав системы, а по оси ординат — числовые значения свойств.

В верхней части рисунка 7 изображена диаграмма плавкости системы, образованной компонентами А и В. Диаграмма характеризуется резким температурным максимумом (точка М), отвечающим образуемому соединению АВ. При более высоких температурах, когда вся система находится в жидком состоянии, соединение АВ оказывается устойчивым и не диссоциирует; это обнаруживается наличием максимумов на кривых вязкости (M_1 , M_2 и M_3) при составе, отвечающем формуле соединения.

С другой стороны, для ряда систем (например, уксусная кислота — пиридин, ацетон — хлороформ, уксусный ангидрид — вода) максимальные точки непрерывных кривых вязкости отвечают иррациональным молекулярным отношениям, которые не остаются одинаковыми при различных температурах. С повышением температур максимумы становятся более плоскими и при достаточно высокой температуре исчезают совершенно, что видно из рассмотрения рисунка 8.

Между этими предельными случаями Н. С. Курнаковым совместно с Н. Н. Ефремовым были найдены промежуточные типы диаграмм вязкости для систем: хлораль — вода, хлораль — этиловый спирт.

Еще более разительные примеры сингулярных элементов химических диаграмм найдены исследованиями Н. С. Курнакова и М. И. Равича на диаграммах растворимости солей в водных тройных системах. В данном случае вместо сингулярной точки двойных систем имеется сингулярная линия (политермическое сингулярное ребро). Положение ее в тройной системе определяется соотношением компонентов *A* и *B*, присущим соединению *AB*.

В качестве примера рассмотрим тройную систему, образованную K_2O , HCl и H_2O . В этом случае образуется прочное, термически недиссоциирующее соединение KCl , но распадающееся в водном растворе на свои ионы.

Изотермы растворимости этой системы при 0, 25 и 50° показаны на рисунке 9. Выше политермической линии *abc* лежит поле кристаллизации KCl , ниже — поле кристаллизации льда. Рассмотрение изотерм растворимости показывает, что все они состоят из двух пересекающихся ветвей, причем точки пересечения соответствуют рациональному отношению компонентов H_2Cl_2 и K_2O , отвечающему образованию из них молекул KCl . Этому соотношению компонентов в тройной системе отвечает прямая $H_2O — Q$. Обе ветви каждой изотермы образуют входящий угол, благодаря чему совокупность всех изотерм, являющаяся поверхностью кристаллизации KCl , образует сингулярную складку синклинального типа. Интересно отметить, что в области кристаллизации льда (растворителя) мы также

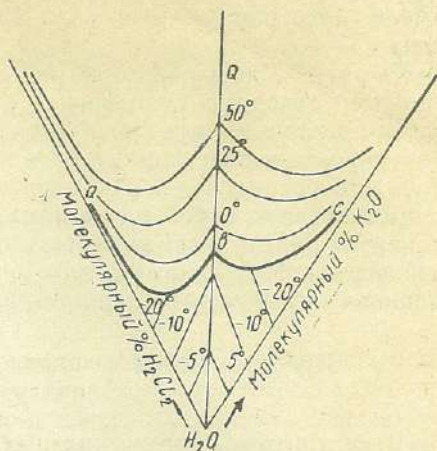


Рис. 9. Изотермы растворимости системы $K_2O—HCl—H_2O$ при 0, 25 и 50°.

возникновения встали вопросы разработки графических и экспериментальных методов исследования многокомпонентных систем. Успешному разрешению первой задачи много способствовал В. П. Радищев, который разработал методы изображения многокомпонентных систем с помощью проекций фигур в пространстве многих измерений. Как показали многочисленные исследования А. Г. Бергмана и его сотрудников, применение этого метода к реальным объектам изучения оказалось очень целесообразным и ценным и в значительной степени способствовало изучению топологии сложных химических диаграмм и установлению связи между геометрическими, термодинамическими и химическими свойствами многокомпонентных систем. В этом направлении исследованы основные типы пятикомпонентных систем, из восьми и более (до десяти) взаимных солей. Эти исследования намного опередили аналогичные зарубежные работы, и тем не менее оба эти направления изучения многокомпонентных систем методами физико-химического анализа представляют еще обширное поле для дальнейших исследований.

Широко применяемый физико-химическим анализом геометрический метод изучения превращений веществ в сложных многокомпонентных системах значительно помог разрешению многих теоретических и практических задач. Рассмотрение в системах превращений, протекающих под влиянием внешних (температуры, давления и других) и внутренних (концентрация компонентов системы) факторов равновесия, придает исследованию необходимую полноту, обеспечивающую всестороннее изучение объекта.

В целом ряде исследований химических систем выявилась необходимость ввести, как одну из характеристик вещества, также и время превращения; это придало физико-химическому анализу, как методу исследования химических явлений, еще большую общность.

Дальнейшее развитие созданного нашим выдающимся соотечественником Н. С. Курнаковым физико-химического анализа, как определенного раздела химического знания и как научного метода исследования химических явлений, представляет важную и плодотворную задачу.

Редактор издательства — С. КИПНИС.

А 01289. Подп. к печ. 21/III 1952 г. Тираж — 65 000 экз. Изд. № 183.

Бумага 60 × 92¹/₁₆ — 0,75 бум. л. = 1,5 п. л. Уч.-изд. 1,5 л. Заказ № 424.

Типография газеты «Правда» имени Сталина. Москва, ул. «Правды», 24.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА О Н. С. КУРНАКОВЕ

Г. Г. УРАЗОВ. Академик Н. С. Курнаков — основатель физико-химического анализа и глава научной школы. Известия Сектора физико-химического анализа, т. 14, 1941, стр. 9—35 (со списком работ Н. С. Курнакова).

В. Я. АНОСОВ. Работы Н. С. Курнакова по топологии равновесной химической диаграммы, там же, стр. 37—45.

С. А. ПОГОДИН. Работы Н. С. Курнакова по металлическим сплавам, там же, стр. 47—61.

Н. Н. ЕФРЕМОВ. О работах Н. С. Курнакова и его школы в области физико-химического анализа органических веществ, там же, стр. 63—94.

А. Г. БЕРГМАН. Работы Н. С. Курнакова и его школы по химии твердых и расплавленных солей, там же, стр. 95—101.

М. И. РАВИЧ. Работы Н. С. Курнакова в области водных растворов солей, там же, стр. 113—124.

Е. Я. РОДЕ. Работы Н. С. Курнакова и его школы по физико-химическому анализу материалов и руд, там же, стр. 125—140.

И. И. ЧЕРНЯЕВ. Работы Н. С. Курнакова по комплексным соединениям, там же, стр. 141—144.

Г. Г. УРАЗОВ. Николай Семенович Курнаков (1860—1941). В книге: Люди русской науки, т. I, М.—Л., ГИТТЛ, 1948, стр. 354—363.

С. А. ПОГОДИН. Физико-химический анализ (Н. С. Курнаков и его школа). В книге: Советская химия за 25 лет. М.—Л., изд. АН СССР, 1944, стр. 23—37.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Н. С. КУРНАКОВ. Собрание избранных работ, т. 1, Л. 1938, т. 2, Л.—М. 1939.

Том первый содержит работы Н. С. Курнакова, посвященные общим и методическим вопросам изучения минералов, руд и органических систем; том второй содержит работы по исследованию металлических и водных соляных систем.

Н. С. КУРНАКОВ. Введение в физико-химический анализ, изд. 4-е, М.—Л. 1940.

Книга содержит ряд статей Н. С. Курнакова и его сотрудников по основным вопросам теории физико-химического анализа и его применению к растворам и сплавам.

Известия Сектора физико-химического анализа.

Печатный орган Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Академии наук СССР. Основан Н. С. Курнаковым в 1918 году. Публикует оригинальные исследования в области физико-химического анализа и его приложений.

В. Я. АНОСОВ и С. А. ПОГОДИН. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., изд. АН СССР, 1947.

Единственное в литературе подробное систематическое изложение физико-химического анализа. Руководство для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов.

В. А. НЕМИЛОВ. Общая металлография. М.—Л., изд. АН СССР, 1947.

Элементарное изложение основ физико-химического анализа металлических систем. Пособие для студентов и заводских работников.

В. Е. ГРУШВИЦКИЙ. Физико-химический анализ в галургии. Л. 1937.

Изложение основ физико-химического анализа водных соляных систем. Пособие для студентов и инженерно-технических работников.