

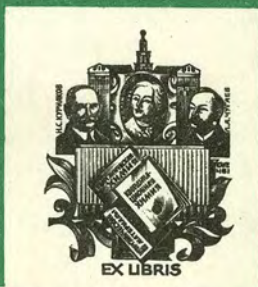
Ю.И. Соловьев



ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

им. Н.С. Курнакова

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



Исторический очерк

Отмечая работы по синтезу соединений платиновых металлов, И.И. Черняев говорил, что "каждый такой синтез нового соединения является достижением, которое останется в науке навеки... Лично мне никогда не придется сожалеть о времени, потраченном на синтез нитритов платины, а Н.К. Пшеницыну — на синтез соединений иридия... А.Д. Гельман исследованы соединения платины с ненасыщенными молекулами; А.М. Рубинштейн — соединения платины с пиридином и аминопиридинами, В.И. Горемькин — гидросиламиновые и гидразиновые соединения платины и палладия, И.А. Федоров — соединения иридия с диметилглиоксимом, В.А. Головня — соединения платины с гликолем, Д.И. Рябчиков — соединения платины с гипосульфитом, А.В. Бабаева — гидроксокомплексы платины и т.д. Одна уже эта громадная работа по синтезу химических соединений делает труд Института общей и неорганической химии вполне почетным"⁶.

В резолюции совещания отмечалось, что химия комплексных соединений за время с 1940 по 1944 г. в СССР сделала значительные успехи.

Синтезировано и исследовано большое число комплексных соединений, расширилось применение физико-химических и физических методов изучения комплексных соединений, сделаны значительные успехи в развитии теоретических воззрений на комплексные соединения, и в частности в применении квантовомеханических воззрений в химии комплексных соединений.

Одной из основных руководящих идей в химии комплексных соединений по-прежнему остаются: координационная теория Вернера и закономерность трансвлияния И.И. Черняева.

Практическое применение химии комплексных соединений дало значительные результаты и позволило разработать технологические схемы получения металлов платиновой группы из новых видов сырья. Во время Отечественной войны были добыты большие количества платиновых металлов, причисляемых к "стратегическим материалам".

Совещание считало необходимым в будущем всемерно развивать исследование комплексных соединений, обратив особое внимание:

1) на изучение магнитных и оптических свойств, дипольных моментов, структуры кристаллической решетки и электрохимических свойств комплексных соединений;

2) на имеющие большое значение для теории комплексных соединений термохимические и термодинамические исследования, установление термической и химической устойчивости соединений в энергии связи.

Совещание считало весьма важным продолжение исследований комплексных соединений, могущих иметь значение для аффинажа и анализа металлов платиновой группы и редких элементов.

13–18 ноября 1944 г. ИОНХ совместно с Отделением химических наук АН СССР провел Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу твердых растворов. В резолюции данного совещания отмечалось, что "обшир-

⁶Черняев И.И. 25 лет Института общей и неорганической химии Академии наук СССР // Вестн. АН СССР. 1945. № 1/2. С. 83.

ный раздел общей и неорганической химии — физико-химический анализ, созданный академиком Н.С. Курнаковым, приобрел за 25 лет широкий размах и многогранное развитие". Иллюстрацией этого развития являются доклады на юбилейном совещании, посвященные теории твердых растворов металлов, солей и органических веществ и их использованию в промышленности и народном хозяйстве. Многочисленная школа учеников и последователей академика Н.С. Курнакова вполне обеспечивает дальнейшее развитие теории физико-химического анализа и его широкое приложение. Уже в настоящее время физико-химический анализ имеет громадное значение не только в неорганической химии, но и в металлургии, геохимии, петрографии, галургии, химии и технологии силикатов и других разделах науки и техники.

Значение и роль физико-химического анализа возрастает с каждым годом, и его применение открывает новые горизонты и новые возможности использования его в промышленности, а также для быстрого восстановления хозяйства областей, освобожденных от фашистских захватчиков <...> Совещание особо отмечает работу Института в дни Отечественной войны по мобилизации соляных ресурсов, руд, по спецсплавам и спецсталлям, по военной химии и др."⁸.

Глава пятая

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ ИОНХ В 1945–1950-х годах

В первые послевоенные годы институт продолжал развивать основные направления своих работ в области:

теории и методики физико-химического анализа и приложения его к изучению руд, металлов, солей и органических веществ;

изучения химии благородных и редких металлов и их соединений; синтеза ряда новых соединений редких элементов и благородных металлов;

установления строения комплексных соединений путем приложения физико-химических методов исследования;

энергетики простых химических соединений;

аналитической химии;

аффинажа металлов платиновой группы и усовершенствования методов анализа благородных металлов.

Как и в прежние годы, главнейшими объектами исследований по

⁷О содержании этого совещания см.: Изв. Сектора ФХА. 1946. Т. 16, вып. 2. С. 7–320; вып. 4. С. 19–190.

⁸Там же. С. 189.

химии комплексных соединений служили соединения металлов платиновой группы. Кроме того, были начаты работы по комплексным соединениям некоторых редких элементов (таллия, тантала, ниобия, циркония). При этом были получены десятки новых химических соединений необычного состава и строения.

Институт продолжал экспедиционную работу по изучению месторождений сульфатов, боратов, калийных и магнезиальных солей. Экспедиционными исследованиями были охвачены месторождения минеральных солей Западного Казахстана, Кара-Богаз-Гола и Западной Сибири. Продолжались экспедиционные и физико-химические исследования калийно-борных месторождений Западного Казахстана и Башкирии.

Еще в предвоенные годы в ИОНХе под руководством Н.С. Курнакова были поставлены работы по изучению твердых растворов монофосфатов калия и аммония, которые оказались превосходными удобрениями¹. Тогда же А.Я. Зворыкин и Ф.М. Перельман разработали простой метод их получения из фосфорнокислой вытяжки, хлорида калия и аммиака. После войны эти работы возобновились. В заводских условиях были получены значительные количества твердых растворов и организованы их испытания при выращивании технических культур. В 1949 г. были проведены заводские испытания, которые показали, что производство твердых растворов несложно и не требует специальной аппаратуры.

Совместно с сельскохозяйственными учреждениями ИОНХ проводил опыты по выяснению эффективности природной полигалитовой соли ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) как нового вида минерального удобрения, предложенного институтом. В результате было выяснено, что полигалитовая соль является весьма эффективным калийно-магниевым удобрением для многих сельскохозяйственных культур.

Из других исследований, результаты которых были внедрены в народное хозяйство страны в послевоенные годы, отметим:

- 1) получение глауберовой соли из астраханита (Г.Г. Уразов, Г.С. Седельников);
- 2) создание жаропрочного сплава (№ 3) (И.И. Корнилов);
- 3) извлечение ниобия из редкоземельного сырья и олова из бедных оловянных концентратов и отходов металлообрабатывающей промышленности методом хлорирования (Г.Г. Уразов, И.С. Морозов)²;
- 4) новый способ получения чистой соды из природных содовых рассолов и кристаллических отложений (Г.С. Седельников);

¹Твердые растворы как сложные бесхлорные концентрированные удобрения лишены балластных примесей и содержат 50–55% фосфорного ангидрида, 12–14% оксида калия, 6,5–7,5% азота и очень немного – 1,5–2,5% – хлорид-иона. Твердые растворы не гигроскопичны и хорошо рассеиваются. Отсутствие балласта значительно удешевляет транспортировку, хранение и рассев удобрений, особенно в гористых местностях.

²На основе метода, предложенного институтом по хлорированию редкоземельного сырья, на Новосибирском оловозаводе были успешно проведены опыты по восстановлению оловянных концентратов во вращающихся печах.

5) метод определения платиновых металлов в стандартных образцах медно-никелевых шламов (Н.К. Пшеницын);

6) разработана новая рецептура цемента на основе смеси каолина с алюмофосфатом с добавками нефелина, гамма-оксиалюминия и других веществ. Испытанные образцы показали высокое сопротивление раздавливанию, отсутствие вспучиваемости, хорошую связующую силу и высокую термическую устойчивость (И.Н. Лепешков, В.Н. Свешникова);

7) проведены опыты по растворению балластных карбонатов из фосфоритной руды Каратау на ползаводской установке Люберецкого завода. Полученные результаты подтвердили возможность использования этого процесса в промышленном масштабе (Э.Б. Штернина);

8) в заводских условиях проведено опробование солевых смазок, применяемых при обработке металлов давлением. Найдены составы расплавов солей с резко выраженным пластифицирующим действием, пригодные для применения при обработке жаропрочных сплавов (Н.К. Воскресенская, Е.И. Гурович);

9) совместно с ЦИНИГРИ и комбинатом "Балейзолото" закончены полупромышленные испытания метода десорбции золота и серебра с активированного угля жидким аммиаком при повышенном давлении, полностью подтвердившие ранее проведенные лабораторные опыты. Этот метод был использован при реконструкции одной из фабрик комбината "Болейзолото" (В.Г. Тронеv, В.Н. Чулков);

10) создан адиабатический калориметр для определения истинных теплоемкостей и скрытых теплот превращений при высоких температурах (В.А. Соколов, Н.Е. Шмидт);

11) внедрены в производство катализаторы для получения азотной кислоты³.

17 апреля 1947 г. на заседании Президиума Академии наук СССР был заслушан отчет о научной деятельности, состоянии и подготовке кадров в 1946 г. Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. С докладом выступил директор института академик И.И. Черняев; содоклад сделал председатель комиссии Президиума академик М.М. Дубинин. Замечания и пожелания комиссии заключались в следующем: по отделу платины и других благородных металлов комиссия обратила внимание на слишком узкую область исследований, ограниченную, главным образом, элементами платиновой группы, что "грозит утратой ведущего значения русской школы"; по отделу физико-химического анализа комиссия обратила внимание на слабое развитие и внедрение новых идей современной химии. "В отделе отсутствует достаточное внимание к разрешению принципиальных узловых проблем, к новым направлениям (синтез, строение и термодинамика неорганических соединений), что требует создания современной экспериментальной базы, позволяющей вести на высоком научном уровне исследования разнообразными физическими, физико-химическими и химическими методами (рент-

³За разработку и внедрение новых катализаторов сотрудники ИОНХа в 1948 г. получили Государственную премию.

генография, электронография, спектроскопия, электрические и магнитные методы, высокие давления, низкие и высокие температуры, применение изотопов, радиоактивных индикаторов). Значительное внимание должно быть обращено на развитие квантово-механических исследований в области строения неорганических соединений. К областям работы, разрешаемым на новой экспериментальной и теоретической базах, могут относиться химия простейших неорганических соединений (металлоиды, кислородные соединения и др.), химия редких, рассеянных и тяжелых элементов⁴.

Как мы увидим далее, руководство институтом приняло эти замечания и пожелания и многое реализовало в своей последующей работе.

В начале 1950-х годов в научной деятельности института наметились новые направления исследований.

В послевоенный период выявилось отставание тематики ИОНХа по ряду разделов, важных для развития новой техники (к 1946–1947 гг. тематика, объекты и методики работы в ИОНХе мало изменились со времени образования его в 1934 г.).

В 1949 г. ИОНХ получил сразу два предложения. Академик А.Ф. Иоффе просил организовать работы по химии полупроводников, а академик-секретарь Президиума АН СССР А.В. Топчиев предложил тематику по синтезу соединений бора в качестве реактивных топлив.

ХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В конце 50-х годов большое народнохозяйственное значение приобрели исследования в области химии полупроводниковых веществ, начатые в 1958 г., и химии неорганических полимеров, начатые в 1959 г.

Наиболее интересные результаты работ по химии полупроводников сводились к следующему.

При исследовании диаграммы состояния из трех полупроводниковых соединений $AlSb-GaSb-InSb$ были определены области существования твердых растворов, что обеспечивало проведение направленного синтеза сплавов на основе этих компонентов с широкими возможностями вариации различных полупроводниковых свойств (электропроводности, ширины запретной зоны и др.).

В системе из селенидов и теллуридов висмута и сурьмы найдены три вида тройных твердых растворов, в области которых сплавы обладают термоэлектрическими свойствами, изменяющимися в зависимости от состава сплавов, что давало возможность правильно выбирать оптимальные свойства сплавов (В.Г. Кузнецов).

Был разработан метод синтеза арсенида бора – полупроводникового соединения, обладающего кристаллической структурой типа сфалерита, с высокой температурой плавления – важной характеристикой полупроводников, используемых в высокотемпературных условиях (Н.П. Лужная, З.С. Медведева).

⁴Арх. РАН. Ф. 2. Оп. 6. Д. 59. Л. 266–267.

В 1959 г. в институте была создана лаборатория химии полупроводников, возглавляемая доктором химических наук Н.П. Лужной. В ее задачи входило: изучение систем на основе элементов III, IV, V и VI групп периодической системы с целью изыскания новых соединений и фаз на их основе, обладающих ценными полупроводниковыми свойствами, разработка методов синтеза и выращивания монокристаллов тугоплавких и сложных полупроводниковых соединений. Изучались диаграммы состояния, структуры и свойств сплавов на основе бора, мышьяка и фосфора. Многие сплавы оказались полупроводниками, а сплавы на основе сурьмы, теллура и висмута применялись для изготовления преобразователей тока и термогенераторов. Получены фоточувствительные сплавы сульфидов мышьяка и висмута.

СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

В конце 1949 г. постановлением Президиума АН СССР непосредственно при дирекции ИОНХа была создана группа по изучению простейших соединений бора под руководством доктора химических наук В.И. Михеевой. "Менее чем через год, – писала Михеева, – мы уже дали первый советский бор 99%-ной чистоты. Достаточно успешно шла работа и по синтезу боридов, сульфидов и других простых соединений бора... В связи с развитием тематики по химии реактивных топлив ИОНХ получил право организовать новый отдел – отдел неорганического синтеза в составе четырех лабораторий для развития химии неорганических горючих и окислителей. Отдел не был организован, а из вновь открытых четырех лабораторий только одна – наша лаборатория неорганического синтеза – взяла на себя вопросы синтеза компонентов новых неорганических топлив... Даны оригинальные синтезы диборана, тетраборана, борогидридов всех щелочных металлов, алюминия, алюмогидридов щелочных металлов и щелочноземельных. Впервые синтезирован ряд аминных производных диборана и тетраборана... Достигнуты большие успехи в области прямого синтеза гидридов простых и комплексных"⁵.

На основе систематического изучения реакции магния с водородом в интервале температур 200–500°C под давлением 100–400 кг/см² разработан метод гидрирования магния с выходом MgH_2 до 98–99%. Синтезирован безводный иодид лития, необходимый для сцинтилляционных счетчиков, получен гидрид натрия (99%) при более низких температурах, что имело значение для решения вопроса о синтезе борогидрида натрия без применения диборана и для получения ряда неорганических и органических препаратов. Гидрид натрия нашел применение для получения водорода и высокоэффективных пиротехнических составов. Подробно изучены физические свойства препарата с различным содержанием гидрида магния (В.И. Михеева, Т.Н. Дымова).

⁵Из отчета заведующей лабораторией химии гидридов и бора профессора В.И. Михеевой от 14 декабря 1967 г. (Архив ИОНХа); см. также: Михеева В.И. Гидриды переходных металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960.

СОЗДАНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

В послевоенные годы (1946–1956 гг.) актуальным вопросом стала проблема жаропрочных сплавов для создания и развития реактивной авиации. К решению этих задач подключилась лаборатория химии металлических сплавов. Уже к 1951 г. был разработан новый жаропрочный никелевый сплав АНВ300, внедренный в авиационную промышленность.

В результате систематического изучения возможностей приложения центробежной силы к исследованию металлических систем И.И. Корнилов в 1948 г. разработал центробежный метод для изучения диаграмм "состав–прочность на изгиб" и "состав–растяжение" металлических систем. Исследование осуществлялось на специальном приборе, изобретенном Корниловым.

Полученные экспериментальные данные имели важное значение для решения принципиальных вопросов о прочности сплавов при высоких температурах и позволяли устанавливать связь между физическими свойствами, прочностью и химическим составом сплавов при низких и высоких температурах. Особенно ценным центробежный метод оказался для исследования жаропрочности металлических сплавов и изыскания оптимальных составов жаропрочных сплавов. За разработку нового метода испытания сплавов И.И. Корнилову и Л.И. Пряжиной в 1951 г. была присуждена Государственная премия.

С 1950 г. лаборатория начала вести работу по исследованию титана и его сплавов. Изучалось взаимодействие титана с другими элементами с целью создания титановых сплавов для авиационной, ракетной техники, химической и других отраслей промышленности. Были разработаны восемь новых марок титановых сплавов, большинство из которых прошло опытно-промышленную проверку и некоторые внедрены в производство. За работы в области металлургии И.И. Корнилову и В.С. Михееву в 1966 г. была присуждена Ленинская премия.

В результате исследований ниобия и сплавов ниобия совместно с ВИАМом был разработан ниобиевый сплав, который был внедрен в авиационную промышленность под маркой ВН-2 и стал одним из серийных сплавов.

РАБОТЫ ПО ХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Работы по редким элементам были начаты в ИОНХе еще при жизни Н.С. Курнакова как в области изучения сплавов, содержащих редкие элементы, так и в области изучения растворимости их солей.

В итоге этих работ получен ряд новых данных по синтезу и физико-химическим свойствам простых (оксиды, хлориды, сульфиды, селениды) и комплексных соединений ряда редких и рассеянных элементов – цезия, вольфрама, молибдена, ниобия, тантала, титана, циркония, германия, таллия, – а также гетерогенных систем, образованных этими соединениями в связи с обоснованием технологических процессов комплексной переработки редкоэлементного сырья. Работы эти были тесно связаны с важными практическими задачами народного хозяйства.

В 1948 г. в ИОНХе был создан отдел редких элементов с лабораторией химии и анализа редких элементов под руководством И.В. Тананаева. Основное внимание в лаборатории уделялось физико-химическому анализу гетерогенных и гомогенных систем. Применялись методы электропроводности, спектрофотометрии и др. Для исследования гетерогенных систем Тананаев разработал так называемый метод остаточных концентраций, ныне широко применяемый в аналитической практике.

На первом этапе научной деятельности лабораторией основное внимание уделялось изучению фторидов различных элементов: Be, Al, Fe, Ga, In, Ge, Zr, Nb, Ta, La, Th, Ce, U и Pu. В период с 1948 по 1953 г. проводилось физико-химическое изучение многочисленных водных систем, содержащих Be, La, Th, Ce, UO₂, Pu и фториды щелочных металлов. Выделено множество новых соединений, изучены их свойства. Предложены усовершенствованные фторидные методы разделения урана и плутония для нужд атомной промышленности (И.В. Тананаев, Н.С. Николаев, Э.Н. Дейчман, Г.С. Савченко).

Важным научным направлением было изучение ферроцианидов элементов почти всех групп периодической системы. На основании проведенных исследований выявлен ряд закономерностей реагирования в системах соль металла–ферроцианид щелочного металла–вода, а также процессов их термического разложения.

Был разработан ферроцианидный метод выделения рубидия из калийных солей, внедренный на Березниковском комбинате. Разработана методика получения смесей ферроцианидов металлов для изготовления прямоугольных ферритов и т.д. (И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, М.А. Глушкова).

В 1950-е годы новым крупным направлением явилось изучение химии фосфатов и полифосфатов редких и редкоземельных элементов. Широкий спектр исследуемых элементов позволил выявить основные принципы химии фосфатов многовалентных редких элементов. В содружестве с рядом отраслевых институтов разработаны методы синтеза многих фосфатов, имеющих применение в оптике, в качестве связующих материалов, а также термостойких защитных покрытий.

Помимо этого, широко изучались и другие классы соединений редких элементов: гидроксиды, сульфаты, оксалаты, роданиды, селениды, селенаты, арсенаты, аммиакаты, соединения с различными комплексонами и т.д. Детально были изучены сульфаты индия, имеющие технологическое значение. Изучены селениты алюминия, галлия, индия; исследовано взаимодействие различных солей циркония с аммиаком; взаимодействие ионов иттрия с этилендиаминтетрауксусной кислотой; исследована химия фосфатов лантана, церия, гадолиния, а также галлия, циркония и германия (И.В. Тананаев с сотрудниками).

На основе изучения химии комплексных соединений селена был разработан оригинальный метод получения высокочистого селена (содержание примесей не более 5·10⁻⁵%), технологические испытания которого в 1959 г. подтвердили его высокое качество.

Работы по химии фторидов достигли такого развития, что в 1954 г.

оказалось возможным на этой основе создать новую лабораторию — лабораторию химии фторидов редких элементов во главе с доктором химических наук Н.С. Николаевым. Основные усилия лаборатории были направлены на изучение новых классов химических соединений: фторкислот и оксифторкислот, фторидов циркония и гафния, фторплатинатов и ионных фторидов, галогенфторидов и других соединений. Были исследованы фториды рения, вольфрама, молибдена, урана и платины. В работах широко использовались трехфтористый хлор и жидкий фтористый водород, что дало возможность синтезировать новые комплексные соединения, например октофторуренат калия, а также разработать новые способы синтеза гексафторплатината калия (Н.С. Николаев с сотрудниками).

К изучению строения соединений редких элементов подключилась созданная в 1954 г. лаборатория рентгеноструктурного анализа под руководством доктора химических наук В.Г. Кузнецова. Она вела свои работы по двум основным темам:

1. Кристаллохимические исследования соединений редких элементов. Изучалось главным образом атомное строение комплексных соединений рения, циркония, уранила, молибдена, вольфрама, ниобия, германия и гафния методами рентгеноструктурного анализа и электронографии.

2. Кристаллохимические исследования соединений полупроводниковых соединений и твердых растворов. Изучались фазовые диаграммы и структуры фаз в системах с полупроводниковыми фазами, главным образом в системах, образованных редкоземельными металлами, а также сурьмой и висмутом с серой, селеном и теллуром.

В 1959 г. на основе лаборатории расплавленных солей в ИОНХе была образована лаборатория экспериментальной термодинамики и расплавленных сред (заведующая лабораторией — профессор Н.К. Воскресенская). В ее задачи входила разработка термодинамики реальных гетерогенных солевых систем, установление связей между структурой фаз, фазовыми равновесиями и термодинамическими свойствами. Большое внимание было обращено на разработку термодинамической и молекулярно-статистической теории поверхностных явлений (установление связи поверхностных явлений с фазовыми равновесиями и переходами, а также со свойствами кристаллизующихся твердых фаз).

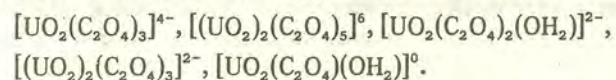
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез новых комплексных соединений

На основе координационной теории А. Вернер предсказал существование комплексных соединений четырехвалентной платины с шестью различными лигандами. Получить и изучить эти соединения удалось только в 1949–1955 гг. Решающую роль при этом сыграло сочетание координационной теории с закономерностью трансвлияния.

В 1950 г. А.Д. Гельман и Л.Н. Эссен осуществили синтез соединений платины(IV) с шестью различными лигандами. С помощью знания транс-активности лигандов оказалось возможным предсказать направленный

синтез комплексных соединений металлов платиновой группы и других элементов. При изучении реакций внутрисферного замещения в соединениях уранила был установлен ряд взаимного замещения лигандов, использование которого оказалось плодотворным в направленном синтезе комплексных соединений уранила типа⁶:



В 1950-е годы область "неплатиновых" металлов в исследованиях по координационной химии начинает играть все более существенную роль. В институте развиваются работы по актинидным элементам. Наряду с координационными соединениями платиновых металлов в работах И.И. Черняева, А.М. Рубинштейна, В.А. Головни, О.Е. Звягинцева появляются синтезы соединений плутония, урана, тория, циркония и других элементов. Проводятся исследования процессов экстракции и резкстракции координационных соединений "неплатиновых" металлов под руководством А.В. Николаева. Можно определенно утверждать, что координационная химия актинидных элементов получила гражданство благодаря трудам школы академика И.И. Черняева (А.М. Рубинштейн, В.А. Головня, Г.В. Эллерт, Р.Н. Щелоков, А.К. Молодкин и др.).

Исследования в этом направлении были обобщены в монографии "Комплексные соединения урана", вышедшей в 1964 г. под редакцией академика И.И. Черняева. 14 января 1971 г. состоялось первое присуждение премии им. Л.А. Чугаева, учрежденной Президиумом АН СССР за выдающиеся работы в области координационной химии. Президиум постановил присудить эту премию за 1970 г. академику И.И. Черняеву (посмертно), Г.В. Эллерту, Р.Н. Щелокову за монографию "Комплексные соединения урана".

Авторы указанной монографии не только представили строение координационных соединений урана и генетическое развитие их типов, но впервые четко определили зависимость внутрисферного замещения лигандов. Особое место в этих исследованиях заняли пути образования смешанных координационных соединений необычного комплексообразователя — иона уранила. Был установлен ряд взаимного замещения лигандов в соединениях уранила и родственных комплексообразователей ("ильные" ионы), отражающий закономерность взаимного замещения лигандов, названную закономерностью Черняева–Щелокова. На ее основе были синтезированы сотни новых комплексов сложного состава, содержащих во внутренней сфере разные по природе лиганды.

Применение координационной теории к изучению строения комплексных соединений урана, уранила, тория, церия и др. дало возможность получить многочисленные генетические ряды соединений с различными

⁶ Гельман А.Д., Москвин А.И., Зайцев Л.М., Мефодьева М.П. Комплексные соединения трансураниевых элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 223 с.; Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник. М., 1964. 339 с.

лигандами и этим самым подтвердить возможность применения этой теории к элементам любой группы периодической системы.

В ИОНХе был разработан метод получения спектрально-чистого родия через трисульфитное соединение родия и его триамминсульфат. При этом было показано, что в первом случае получают соединения родия, содержащие следы меди и железа. Исследование комплексных соединений, полученных через триамминсульфат родия, показало их высокую чистоту.

В ноябре 1950 г. в ИОНХе была создана лаборатория комплексных соединений неплатиновых металлов с непосредственным подчинением директору института. В 1953 г. лаборатория была включена в состав отдела химии комплексных соединений. С 1962 г. лаборатория стала называться лабораторией химии комплексных соединений актинидов.

Развитие учения о закономерности трансвлияния

Долгое время вопрос о количественной характеристике закономерности трансвлияния оставался открытым. В связи с этим возникали трудности при установлении ряда расположения внутрисферных заместителей по величине трансвлияния. Первоначально И.И. Черняев для комплексных соединений двухвалентной платины установил такой ряд лигандов (в порядке убывания производимого ими трансвлияния): $SC(NH_2)_2 > NO_2^- > F^- > Br^- > Cl^- > F^- > OH^- \dots RNH_2 > NH_3 > H_2O$. Из этого ряда видно, что наиболее сильным трансвлиянием обладают кислотные группы, и в первую очередь нитрогруппа.

Как показали дальнейшие исследования, такие неопредельные углеводороды, как пропилен, бутулен и фенилэтилен, подобно этилену, характеризуются повышенным трансвлиянием. По величине трансвлияния лиганды располагаются в следующем порядке: олефины $> NO_2^- > F^- > Br^- > Cl^- > Py, NH_3, H_2O$.

Изучение олефиновых комплексов платины показало, что наиболее реакционноспособным местом во внутренней сфере комплекса является то, которое находится в *транс*-положении к активному заместителю. При этом активными заместителями (обладающими большим трансвлиянием) являются не только "кислые группы", но и такие молекулы, как этиленовые углеводороды.

В последующих работах повышенное трансвлияние ненасыщенных молекул было доказано на примере бутадиена, оксида углерода, оксида азота, ацетилен и его производных.

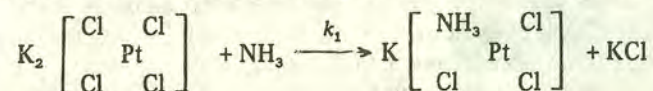
С начала 1950-х годов предпринимаются попытки установить количественные характеристики закономерности трансвлияния. С учетом этой характеристики внутрисферные заместители по величине трансвлияния располагаются в следующем порядке: $CO, CN^-, C_2H_4 > PR_3, H^- > CH_3^-, SC(NH_2)_2 > C_6H_5, NO_2, F^-, SCN^-, Br^-, Cl^- > Py, NH_3, OH^-, H_2O$.

Цисвлияние лигандов

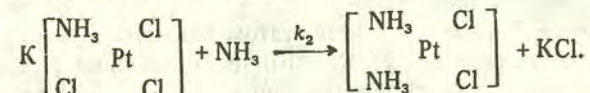
Закономерность трансвлияния не предполагает, что взаимодействие групп через посредство центрального атома является единственно возможным видом взаимного влияния координированных групп, объединенных в одном комплексном ядре.

Группы, находящиеся в *цис*-положении, также могут (и должны) оказывать влияние друг на друга. К такому выводу пришел А.А. Гринберг в 1945 г. Многочисленные исследования кинетики и механизма реакций координационных соединений, выполненные в 1950-х годах, подтвердили предположение Гринберга.

В 1957 г. А.А. Гринберг и Ю.Н. Кукушкин показали (в Ленинграде), что скорость замещения иона хлора на аммиак в хлороплатините калия

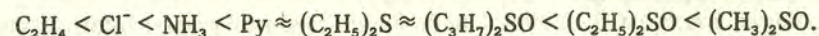


меньше, чем в соли Косса



Эти данные позволили сделать общий вывод: под влиянием аммиака увеличивается подвижность *цис*-расположенных лигандов.

Последующими работами авторов было установлено, что по *цис*-влиянию лиганды для комплексов платины(II) располагаются в следующий ряд:



Цис-эффект слабее, чем *транс*-эффект, но он оказывает определенное влияние на реакции замещения лигандов в комплексных соединениях.

И.И. Черняев, анализируя развитие химии комплексных соединений в нашей стране, писал: "Нигде за рубежом за последние годы в этой области не произведено исследований, по масштабу сколько-нибудь сравнимых с нашими. Причина этого заключается не в том, что эта область не имеет теоретического интереса, а скорее в отсутствии у других химических школ руководящей идеи, что затрудняет осуществление синтезов и даже делает их практически невозможными... Нашей руководящей идеей был принцип трансвлияния"⁷.

Аффинаж платиновых металлов

Успехи в области химии комплексных соединений позволили усовершенствовать аффинаж платиновых металлов. В начале 1950-х годов были проведены крупные заводские испытания по получению спектрально-

⁷Черняев И.И. Комплексные соединения платины: Избр. труды. М.: Наука, 1973. С. 73.

чистой платины. Изучение физических свойств изготовленной платины показало ее высокую чистоту, превышающую чистоту известных образцов платины, полученных в других странах. Найдены условия выделения платины и палладия. Это дало возможность при выделении спутников платины предварительно отделить платину и палладий и тем самым улучшить процесс выделения спутников, что имело существенное значение для аффинажной платиновой промышленности. Заводские испытания по проверке нового метода разделения платиновых металлов оказались успешными.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ценные исследования в области физико-химического анализа выполнил А.Ф. Капустинский⁸. Он ввел новый "каталитический" метод физико-химического анализа (диаграмма: энергия активации на контакте – состав). Совместно с сотрудниками Капустинский разработал маностатно-пирометрический метод, позволивший автоматизировать одновременное изучение всех трех переменных (температура – давление – состав) путем сочетания пирометра Курнакова с маностатом Бекмана. Применение этих новых методов обогатило физико-химический анализ рядом диаграмм: состав – свойство. По сингулярным точкам были обнаружены и затем выделены в чистом виде ранее неизвестные химические соединения (дигидрат селеновой кислоты, диселенид серы, иодистые сера и селен и др.).

В 1942 г. А.Ф. Капустинскому была присуждена премия им. А.В. Писаржевского за цикл работ, выявивших зависимость термических свойств растворов от зарядов частиц.

Развивая взгляды Д. Бернала и Р. Фаулера о тетраэдрической квазикристаллической структуре молекулы воды, А.Ф. Капустинский дал новое объяснение гидратации ионов, широкую трактовку которой предложил ученик А.Ф. Капустинского О.Я. Самойлов в своей книге "Гидратация ионов в растворе" (1958).

ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В 1950-е годы лабораторией природных солей и солевых равновесий ИОНХа уделялось большое внимание выявлению и физико-химическому исследованию соляных богатств восточных районов страны (Тува, Красноярский край). В 1954–1956 гг. в эти районы были направлены сотрудни-

⁸ Анатолий Федорович Капустинский (1906–1960) – известный физикохимик, член-корреспондент АН СССР с 1939 г. Ученик Э.В. Бричке и И.А. Каблуква. Автор многочисленных работ по кристаллохимии, химической термодинамике, теории растворов, истории химии. В ИОНХе работал с 1941 г., выполнил серию работ по изучению строения и термических свойств комплексных соединений, природы неорганических ионов в кристаллах и растворах.

ки института, которые вошли в состав комплексных экспедиций СОПС АН СССР (И.Н. Лепешков, Н.Н. Ромашева, В.К. Соловьев и др.). В содружестве с Институтом химии АН БССР проводились также работы по физико-химическому изучению обнаруженных в Белоруссии калийных отложений.

В эти годы в значительной мере укрепилась связь ИОНХа с химическими институтами и лабораториями республиканских академий наук и филиалов АН СССР и многие научно-исследовательские и экспедиционные работы по выявлению и изучению солевых богатств страны проводились по согласованному плану.

В 1953 г. при Отделении химических наук АН СССР была создана Комиссия по координации исследований в области физико-химического изучения природных солей и водно-солевых систем.



Анатолий Федорович Капустинский

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИОНХа В 1945–1950-х годах

В указанные годы институт принимал активное участие в организации различных научных конференций и совещаний.

21–25 апреля 1948 г. в Ленинграде состоялось Четвертое Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений. Совещание привлекло широкое внимание научной общественности. В его работах приняло участие свыше 200 человек из различных городов Советского Союза: Москвы, Киева, Алма-Аты, Иванова, Тбилиси, Кишинева, Днепропетровска, Казани и других городов. Было заслушано 35 докладов, которые можно разделить на группы: 1) посвященные памяти Л.А. Чугаева; 2) теория трансвлияния Черняева; 3) новые типы комплексных соединений; 4) стереохимия комплексных соединений; 5) физико-химические методы исследования комплексных соединений; 6) внутрикомплексные соединения; 7) энергетика комплексных соединений.

Академик И.И. Черняев открыл совещание вступительным словом, посвященным памяти Льва Александровича Чугаева.

На первом заседании с большим докладом о роли Л.А. Чугаева в развитии русской химии, особенно органической химии и химии комплексных соединений, выступил член-корреспондент АН СССР А.А. Гринберг. Докладчик подробно рассказал об успехах школы Чугаева в СССР, продолжая работать в области химии комплексных соединений.

19 марта 1951 г. состоялось заседание Ученого совета института, посвященное десятилетию со дня смерти академика Н.С. Курнакова. С докладами выступили И.И. Корнилов, В.К. Семенченко, И.Н. Лепешков, Н.К. Воскресенская, М.И. Равич. Ученики и соратники Курнакова детально рассмотрели различные направления развития физико-химического анализа⁹.

24–26 марта 1952 г. ИОНХ организовал научное совещание, обсудившее один из важнейших вопросов химии комплексных соединений – о природе закономерности трансвлияния. В работе совещания приняли участие ведущие ученые по химии комплексных соединений из Москвы, Ленинграда, Киева, Иванова, Тбилиси, Казани, Кишинева, Днепропетровска и других городов. В дискуссии по докладам И.И. Черняева "Экспериментальные обоснования закономерности трансвлияния" и А.А. Гринберга "Пути объяснения трансвлияния" выступило 22 человека¹⁰. Совещанием была поставлена проблема нахождения количественной характеристики трансвлияния. В последующие годы в ИОНХе была проведена широкая экспериментальная работа по этой проблеме в двух направлениях – термодинамическом и кинетическом.

Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц и их сотрудники исследовали кристаллооптические свойства комплексных соединений в зависимости от расположения *транс*-заместителей и нашли возможным количественно охарактеризовать трансвлияние координатными оптическими константами, А.Д. Гельман, а затем О.Е. Звягинцев и Е.Ф. Карандышева измерили скорости реакций замещения внутрисферных лигандов – в зависимости от лиганда, находящегося в *транс*-положении в соединениях двух- и четырехвалентной платины. Оказалось возможным количественно охарактеризовать величину трансвлияния различных лигандов измерением константы скорости реакций замещения противоположащего адденда.

1–4 декабря 1953 г. в Москве состоялось Шестое Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений. На этом совещании были заслушаны и обсуждены доклады: Периодический закон Д.И. Менделеева и комплексообразование; История развития представлений о строении комплексных соединений; Современное состояние теории комплексных соединений; Пути применения комплексных соединений в практике, а также свыше 30 докладов по различным вопросам химии комплексных соединений. В резолюции совещания отмечалось, что за период с мая 1950 по декабрь 1953 г. развивались исследования по синтезу и изучению комплексных соединений никеля, кобальта, хрома, меди, серебра, ртути, рения, вольфрама, молибдена, платиновых металлов, бора, фосфора, галогенов и других элементов с различными неорганическими и органическими молекулами. Исследовалась устойчивость комплексных соединений в

различных условиях и устанавливались константы нестойкости в растворах; изучались равновесия в растворах комплексных соединений с применением методов физико-химического анализа; увеличилось число работ по термохимии, кристаллохимии, спектроскопии, полярографии и потенциометрии комплексных соединений и по кинетике комплексообразования.

Третье совещание по анализу благородных металлов, созданное в Москве 16–18 ноября 1954 г. ИОНХом совместно с Министерством цветной металлургии СССР, Министерством финансов СССР и Министерством химической промышленности СССР, привлекло большое число участников с периферии и из Москвы. Прибыло 52 иногородних делегата с различных предприятий, исследовательских и учебных институтов Свердловска, Красноярска, Алма-Аты, Ленинграда, Киева, Орджоникидзе, Усть-Каменогорска и др., а также предприятий золотой промышленности и 104 делегата из московских организаций. Было заслушано 19 докладов. В резолюции отмечалось, что за девять лет, прошедших со времени созыва Второго совещания по анализу благородных металлов (1945 г.), проведена большая творческая работа в области создания новых и усовершенствования известных методов анализа. Разработаны и внедрены в практику новые методы анализа сырья, сплавов, заводских продуктов и полупродуктов, растворов и аффинированных металлов, содержащих благородные металлы¹¹. За этот период были внедрены в практику анализа благородных металлов новые физические и физико-химические методы (спектральный, потенциометрический, амперометрический, полярографический, фотоколориметрический и др.).

Совещание по применению комплексных соединений в аналитической химии, организованное ИОНХом и Ивановским химико-технологическим институтом, состоялось 25–27 октября 1954 г. в г. Иваново. Было заслушано 17 докладов, представленных научными работниками Академии наук СССР, академий наук Украинской и Казахской ССР, Московского, Киевского, Воронежского университетов и Ивановского химико-технологического института. В работе совещания приняли участие 48 представителей, прибывших из Москвы, Ленинграда, Киева, Харькова, Казани, Саратова, Воронежа, Свердловска, Одессы, Вильнюса, Костромы, Алма-Аты, Ташкента, Черновиц и других городов, а также научно-педагогический коллектив Ивановского химико-технологического института и химики г. Иваново. Совещание отметило успешную работу, проведенную комиссией по координации научных исследований по проблеме "Химия комплексных соединений" при ИОНХе АН СССР. Данное совещание – первое, посвященное применению комплексных соединений в аналитической химии.

В значительном числе докладов, заслушанных на совещании, рассматривались вопросы, связанные с теоретическим обоснованием реакций, имеющих значение в аналитической химии, с исследованием условий

¹¹ Филков Я.А. Пути применения химии комплексных соединений в практике // Изв. Сектора платины и других благородных металлов. 1955. Вып. 30. С. 5–10.

⁹ Доклады были опубликованы: Успехи химии. 1952. Т. 21, вып. 9. С. 1019–1135.

¹⁰ Материалы совещания по закономерности трансвлияния И.И. Черняева опубликованы: Изв. Сектора платины и других благородных металлов. 1954. Вып. 28. С. 7–53; см. также: Доклады на Совещании по закономерности трансвлияния. М.: Изд-во АН СССР, 1952.

равновесия, с получением количественных характеристик комплексных соединений. Результаты этих исследований позволяли правильно оценить возможности использования комплексных соединений определенных классов в аналитической химии, находить оптимальные условия проведения аналитических реакций, устанавливать границы применимости существующих методов анализа.

В 1957 г. ИОНХ провел Седьмое Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений, организованное совместно с Ленинградским технологическим институтом им. Ленсовета, Совещание по химии перекисных соединений, Совещание по физико-химической характеристике природной полигалитовой соли и оценке ее эффективности как нового вида калийно-магниевых удобрений.

Глава шестая

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНОЙ И ОРГАНИЗАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИОНХа В НАЧАЛЕ 1960-х – 1970-х годах

23 марта 1962 г. состоялось решение Президиума АН СССР, которое констатировало отставание в нашей стране работ по неорганической химии. Руководство институтом было возложено на академика Н.М. Жаворонкова¹.

В перспективном плане института на 1960–1965 гг. сосредоточивалось внимание на проведении исследований по следующим основным научным направлениям:

1. Изучение и создание новых полупроводниковых материалов по разделу "Химия полупроводниковых веществ".
2. Химия редких элементов и их получение в сверхчистом состоянии.
3. Научное обоснование методов комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов страны.
4. Создание новых технологических процессов в химической промышленности.

По предложению Н.М. Жаворонкова в ИОНХе был организован новый отдел теоретических основ химической технологии неорганических веществ, куда вошли три лаборатории института: лаборатория процессов разделения и тонкой очистки веществ, лаборатория научных основ хлорной технологии, лаборатория химии и технологии природных солей.

¹Николай Михайлович Жаворонков (1907–1989) окончил Московский химико-технологический институт в 1930 г., где работал многие годы (с 1942 г. — профессор, в 1948–1962 гг. — ректор), одновременно в 1946–1948 гг. — директор Физико-химического института им. Л.Я. Карпова. В 1962–1988 гг. — директор ИОНХа. Академик с 1962 г., Герой Социалистического Труда (1969). Основные научные исследования посвящены разделению изотопов, технологии неорганических веществ и интенсификации технологических процессов.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЛАБОРАТОРИЙ

За год до реорганизации (в 1961 г.) в ИОНХе была создана лаборатория строения неорганических соединений, ее возглавил академик Я.К. Сыркин². Основное направление исследований: квантовая химия неорганических соединений и физические методы исследования неорганических соединений (изучение диэлектрической поляризации и магнитной восприимчивости), изучение реакционной способности л-комплексов и химической связи ионной структуры твердых неорганических соединений. Ныне эту лабораторию возглавляет доктор химических наук В.И. Нефедов.

Лаборатория окислителей, созданная в 1962 г. под руководством В.Я. Росоловского, вела работы в области физико-химического исследования хлорной кислоты и хлорного ангидрида, перхлоратов органических оснований, новых неорганических соединений на основе легких элементов с высоким содержанием кислорода и фтора в энергетически активном состоянии.

В 1962 г. создается секция неорганического синтеза Ученого совета ИОНХа, которая дала возможность коллективно обсуждать и направлять научную тематику по химии гидридов, перексидов и окислителей. В проблемный план ИОНХа была включена тема "Синтез новых классов неорганических соединений, имеющих значение для развития новой техники".

В 1963 г. в ИОНХе образовалась группа по физико-химическому изучению соединений редких элементов (руководитель — профессор Е.Я. Роде). Основное направление ее работ — направленный синтез неорганических соединений с заданными свойствами.

В 1964 г. из Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова в ИОНХ была переведена лаборатория разделения смесей. В ИОНХе она получила наименование лаборатории процессов разделения и тонкой очистки веществ. В ней успешно начали развиваться исследования по научным основам химической технологии неорганических веществ, гидродинамике, массообмену и разработке эффективных методов разделения веществ и тонкой очистки.

В 1965 г. из Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР в состав ИОНХа вошла оптическая лаборатория, возглавляемая академиком Иваном Васильевичем Обреимовым (1894–1981). В лаборатории начались работы, связанные с применением оптических и спектральных методов исследования химических веществ, изучением свойства лазерного излучения.

Основные усилия лаборатории кристаллохимии (руководитель — член-корреспондент АН СССР М.А. Порай-Кошиц), созданной в 1965 г., были направлены на кристаллохимические исследования комплексных соединений переходных металлов, лантанидов и актинидов с целью выяснения

²Яков Кивович Сыркин (1894–1974) — физикохимик, академик с 1964 г., автор работ по теоретической химии (изучение строения молекул с помощью квантовой механики). Лауреат Государственной премии СССР (1943).