

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

Директор — академик *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

В 1944 г. исполнилось 25 лет со дня основания Института общей и неорганической химии Академии Наук СССР. В связи с этим, постановлением Совнаркома СССР от 13/XI 1944 г. Институту присвоено имя его основателя — академика Н. С. Курнакова. Постановлением Президиума Верховного Совета СССР от 13/XI 1944 г. 29 сотрудников награждены орденами и медалями СССР.

С 13 по 18 ноября состоялось два юбилейных совещания, организованные Отделением химических наук и ИОНХ по физико-химическому анализу и по химии комплексных соединений.

Научная работа Института в 1944 г. протекала по двум основным направлениям:

1) развитие теории и методов физико-химического анализа и приложение их к изысканию новых сплавов металлов, переработке сложных полиметаллических руд и исследованию природных месторождений солей;

2) изучение основных вопросов химии комплексных соединений и изыскание новых рациональных методов получения благородных и редких металлов и их сплавов.

Из работ, выполненных в 1944 г. по первому направлению, следует отметить: исследования химической связи методом электронной плотности; разработка метода для вывода общих типов диаграмм однофазных тройных систем; изучение соляных систем в условиях, граничащих между насыщенным водным раствором и расплавом; установление связи между алгебраическим и геометрическим выражениями в бинарных, тройных и четверных системах.

На основе изучения ряда тройных диаграмм железных сплавов разработаны состав и метод изготовления нового жароупорного сплава № 3 для высокотемпературных электрических печей. Был изучен также ряд сплавов легких и цветных металлов. Результаты исследования системы алюминий — магний — медь — цинк используются для выбора промышленных легких сплавов высокой прочности.

Установлены границы распространения твердых растворов и наличие интерметаллических соединений в системах платина — палладий — серебро, палладий — никель — хром и др.

Исследование системы из водных растворов хлоридов, сульфатов и боратов натрия, магния и калия применительно к изучению образования соляных месторождений привело к построению диаграмм состояния при 25, 35 и 50° и выяснению условий образования каинита, кизерита и гидратов сернокислого магния.

Работы по химии комплексных соединений развивались в направлениях, определившихся в предыдущие годы. На основании исследования производных соли типа Бломстранда показано, что трансваяние увеличивается в ряду: гидроксил, хлор, бром, иод.

Продолжались работы по синтезу сульфитонитрильных соединений родия, гексаминовых соединений платины, комплексных соединений платины с этиленом в катионе и др.

Разрабатывалась теория комплексных соединений — вычислены энергии возбуждения атомов с *d*-электронами, энергия распаривания и даны структурные формулы карбониллов и других соединений с учетом того, что в связях участвуют *s*, *p*, *d*-электроны.

Проделана обобщающая работа по классификации структур комплексных соединений.

Сдана в печать работа по геохимии палладия.

Работы по аффинажу и анализу благородных металлов развивались параллельно с внедрением их результатов на аффинажных заводах.

В лаборатории термохимии установлена периодическая зависимость энтропий ионов элементов от атомного веса и тем самым впервые дано выражение закона Менделеева в основных терминах энергетики.

В лаборатории химии силикатов были исследованы влияние термической обработки на химическую устойчивость стекла и процессы диффузии газов в расплавленном стекле.

В течение 1944 г. сотрудниками Института напечатано и сдано в печать 120 работ; вышли в свет 4 монографии и 4 сданы в печать.

В 1944 г. в Институте проходили курс аспирантуры 29 чел., из них 7 докторантов.

Защитили диссертации 2 сотрудника на степень доктора химических наук и 4 сотрудника на степень кандидата химических наук.

В приведенных ниже рефератах даются более детально результаты работ ИОНХ за истекший год.

Развитие теории и методов физико-химического анализа

В. Я. АНОСОВ, С. А. ПОГОДИН. Основные начала физико-химического анализа. Рукопись этой книги является первым в литературе опытом систематического изложения теории физико-химического анализа с точки зрения общих принципов, установленных акад. Н. С. Курнаковым и его школой. Она состоит из трех частей и приложения. В части I (гл. 1—3) излагаются общие сведения и однокомпонентные системы, в части II (гл. 4—16) — двухкомпонентные системы, в части III (гл. 17—24) — тройные и многокомпонентные системы. В приложении дается аннотированный перечень основной литературы по физико-химическому анализу и сообщаются сведения о пользовании ею. Изложение иллюстрируется многочисленными примерами применения физико-химического анализа к металлическим, соляным и органическим системам, заимствованным преимущественно из трудов отечественных исследователей, в частности акад. Н. С. Курнакова и его школы. Сообщаются краткие исторические сведения, характеризующие выдающееся значение работ химиков нашей страны для развития физико-химического анализа.

Книга должна служить пособием для научных работников и аспирантов, специализирующихся по физико-химическому анализу. Ее объем около 80 листов.

В. Я. АНОСОВ. О геометрическом обосновании структуры диаграмм простейших взаимных систем. Исходя из правила фаз, можно показать, что на диаграммах взаимных систем: изобарических тройных и изотермически-изобарических четверных с растворителем, могут присутствовать не более одной четверной и не более четырех тройных точек.

При помощи формулы

$$2\alpha_1 = \alpha_0^I + 2\alpha_0^{II} + 3\alpha_0^{III} + 4\alpha_0^{IV},$$

где α_1 — число пограничных кривых, а α_0 — число точек, кратность которых указана римской цифрой сверху, показано, что на этих диаграммах могут быть или одна четверная или две тройных точки; число пограничных кривых в первом случае четыре, во втором — пять. Таким образом, экспериментально установленные типы указанных выше диаграмм получают геометрическое обоснование.

М. А. КЛОЧКО. Общие типы диаграмм свойство—состав однофазных тройных систем. В работе развиваются идеи акад. Н. С. Курнакова, изложенные им в одной из его последних статей — Топология равновесной химической диаграммы.

Автором выяснены различия между разными видами изомерии диаграмм тройных систем, найдены новые типы изомерии диаграмм, предложен новый способ качественной характеристики величины свойства химических индивидов и найден новый вид изомерии диаграмм, названный качественной изомерией. Все перечисленные выводы применены для получения общих типов диаграмм свойство—состав однофазных тройных систем. Эти типы проиллюстрированы примерами.

А. В. НИКОЛАЕВ. Исследование в области электрострикции растворов. Теоретические изыскания в области электрострикции привели к выводу формулы для зависимости электрострикции водных растворов электролитов от концентрации. Молярная электрострикция E (абсолютная величина) равна $E_0 - k\sqrt{c}$, где E_0 — абсолютная величина электрострикции на моль при бесконечном разбавлении; k — константа, имеющая то же числовое значение, что и константа формулы Мессона для молярного кажущегося объема; c — молярная (объемная) концентрация.

Установлено, что для солей, растворяющихся с увеличением общего объема ($KCNS$, CdJ_2 , NH_4Cl и др.), удовлетворяются и закономерность Мессона и приведенная формула для электрострикции. Это делает недостаточными обычные теоретические построения об электрострикции (ориентация и притяжение диполей растворителя сильными полями ионов), так как они не могут объяснить расширения при растворении.

Обращено внимание на объяснение этого явления Д. И. Менделеевым — расширение при плавлении соли, сопровождающее ее растворение. Обработаны данные Бриджмена по сжимаемости жидкостей. Оказалось, что эмпирические уравнения состояния для жидкостей (связь между p и v) заключены между эмпирической формулой Бриджмена для сжимаемости твердых тел $\left(-\frac{\Delta v}{p} = A + Bp\right)$ и законом Бойля-Мариотта ($pv = \text{const}$).

Так, жидкая ртуть с точностью до пятого знака следует закономерности типа указанного выше уравнения Бриджмена до 12 000 ат включительно.

Вода, тяжелая вода и глицерин следуют уравнению $-\frac{\Delta v}{p} = A + B\sqrt{p}$ с точностью эксперимента (до 5000 ат); далее наблюдается изгиб без изменения типа закономерности. Сжимаемость спиртов удовлетворяет (до 3000 ат) уравнению $-\frac{\Delta v}{p} = A + B\sqrt[3]{p}$. Если допустить, что суммарная сжимаемость растворителя от растворенного тела следует тому же закону, что и при сжатии гидростатическим напором, то электрострикция для водных растворов электролитов будет следовать \sqrt{c} , так же, как и смеси воды и глицерина; это допущение и подтверждается расчетом. Водоспиртовые смеси, растворы солей и кислот в спиртах следуют закономерности $\sqrt[3]{c}$. Обработка табличного материала это подтверждает. Выведены эмпирические формулы для работы сжатия жидкостей, сжимаемости растворов, плотности растворов и др., исходя из изложенного выше.

В электростриктометре (см. сборник „Защитные пленки на солях“ под редакцией проф. А. В. Николаева, стр. 133, изд. АН СССР, 1944 г.) изучалось изменение объема при растворении солей (KCl , $KCNS$, $NaCl$, смеси $NaCl + KCl$). Эта работа, проведенная А. В. Николаевым совместно с А. Г. Курнаковым, показала, что предложенный прибор дает изменение объема при растворении с точностью, отвечающей четвертому знаку плотности. Изготовлен прибор, рассчитанный на определение плотности с большей точностью (до 5 знака плотности).

А. Г. БЕРГ, В. Н. СВЕШНИКОВА. Изучение гипса и продуктов его дегидратации. В 1944 г. были изучены α - и β -модификации полугидрата сульфата кальция, полученные различными методами. Установлено, что α -полугидрат образуется под давлением выше 100° (в автоклаве), а также кипячением гипса в воде или в растворе какой-либо соли. Показатели преломления $N_g = 1.577$, $N_p = 1.559^*$. β -полугидрат может быть получен обезвоживанием гипса в вакууме в широком интервале температур (от комнатной до 100°); показатели преломления $N_g = 1.556$; $N_p = 1.550^*$.

α -полугидрат, согласно термограмме, теряет воду при $200-210^\circ$; β -полугидрат обезвоживается при $170-180^\circ$. На термограмме β -полугидрата резко выражен экзотермический эффект перехода растворимого ангидрита в нерастворимый. Скорость гидратации для α -полугидрата в два-три раза меньше, чем для β -формы. Кристаллооптически показано, что при гидратации α -полугидрата появляется новая фаза с очень низким показателем преломления.

* Показатели преломления определены В. В. Лапиным в лаборатории акад. Д. С. Белянкина.

Термохимия

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ. Периодический закон и химическая термодинамика. Энтропии простых тел и ионов в системе Менделеева. Установленная автором ранее, в 1941 г., зависимость между потенциалами иона и его энтропией в водной среде при сопоставлении с периодической зависимостью потенциалов ионов от порядкового номера, найденной ранее Карлледжем, позволила показать существование периодической зависимости между энтропией водных ионов и порядковым номером химического элемента. Аналогичная же зависимость была установлена и для стандартных энтропий кристаллических простых тел: абсолютные энтропии простых тел (при 25°) представляют собой периодическую функцию атомного веса элементов. Тем самым впервые даны приложения закона Менделеева для химических элементов в области термодинамических функций состояния, имеющих фундаментальное значение для химической энергетики.

Работа закончена к 75-летию открытия Менделеева, исполнившемуся в истекшем году, и напечатана в Известиях АН СССР, ОХН № 2—3, 1944, а также доложена в АН СССР и АН УССР летом 1944 г.

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ. О невозможности перпетуум мобиле 4-го рода. Исследование хода термодинамических функций состояния с сжатием кристаллических тел позволило автору высказать и обосновать новый термодинамический принцип, который можно резюмировать в трех формулировках:

а) при сжатии чистых кристаллов до объема, близкого к нулю,

$$\frac{d(\Delta F)}{dv} = \frac{d(\Delta H)}{dv} = 0; \\ \lim v \rightarrow 0,$$

или же свойства тел перестают зависеть от объема и тепловой эффект делается мерой химического средства:

$$\Delta F = \Delta H; \quad \lim v \rightarrow 0.$$

в) при подобном сжатии (независимо от температуры) энтропия стремится к нулю, а потому абсолютное значение энтропии может быть дано как

$$\lim v \rightarrow 0; \quad S = 0 \quad \text{и} \quad S = \int_0^v \left(\frac{dp}{dT} \right) dv.$$

с) перпетуум мобиле 4-го рода неосуществимо, т. е. нельзя построить машину, способную сжать тело до нулевого объема.

Настоящая работа в 1944 и 1945 гг. была доложена на научной конференции Менделеевского института, в ИОНХ АН СССР и на собрании Физико-химического и Химического институтов АН УССР.

Статья сдана в печать в ДАН.

В. Я. АНОСОВ, Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ. Тепловые свойства соляных сплавов. Изучено методом смешения в адиабатическом массивном калориметре теплосодержание сплава, содержащего 45.4 вес. % NaNO_3 , 26.3% KCl , 28.3% Na_2SO_4 , предлагаемого лабораторией расплавленных солей ИОНХ в качестве состава для ванн в металлообрабатывающей промышленности.

На всем изученном интервале (249—504°) удельная теплоемкость выражается прямой, несмотря на то, что начало кристаллизации, по данным плавкости — 450°. Удельная теплоемкость превосходит аддитивные значения, вычисляемые по теплоемкости твердых компонентов. Теплоемкость предлагаемого состава превосходит теплоемкость расплавов селитр больше чем на 25%.

Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ. Изотермы интегральных теплот растворения солей. Рассмотрено распределение 40 солей по типам изотерм интегральных теплот растворения в связи с характером взаимодействия соль — вода, понимаемого как наложение эффектов гидратации и изменения квазикристаллической структуры воды. Правильность установленной связи подтверждена сопоставлением с данными оптических свойств, теплоемкостью, плотностью, энтропией, а также рассмотрением влияния температуры на теплоту растворения.

Термодинамическим путем было показано, как должны изменяться изотермы интегральных теплот растворения с температурой. Вывод подтвержден экспериментально на основании прежних данных автора.

Природа металлических сплавов

Н. В. АГЕЕВ, Е. С. МАКАРОВ. Изучение природы химической связи методом электронной плотности в MgO и $MgCu_2$. Для разработки методики получения f -кривых был выбран металлический алюминий. Была разработана методика получения серии рентгенограмм для алюминия с различным временем экспозиции, а также путем наложения друг на друга ряда пленок. При помощи этих серий были определены кривая фотографического почернения пленки и оптимальная по продолжительности экспозиция. Полученная в результате расчета на основании проведенных измерений кривая f для алюминия не дала совпадающих результатов с абсолютными значениями атомных факторов алюминия, принятых в мировой литературе (работы Бриндлея с сотрудниками), в настоящее время ведется работа по уточнению методики получения рентгенограмм, их фотометрирования и расчета.

Одновременно был разработан способ получения тонких порошков хрупких сплавов путем отмучивания в органических жидкостях (бензоле), причем достигнута величина частиц порядка 10^{-4} — 10^{-5} см. Получена окись магния необходимой для работы степени тонкости (10^{-6} см) путем прокалывания ее при высоких температурах.

Получено большое количество серий рентгенограмм для смесей алюминия с MgO и $MgCu_2$ для установления кривой почернения и расчета f -кривых.

Работа не закончена.

А. Н. ГУСЕВА. Изучение методом электронной плотности характера химической связи атома алюминия в интерметаллических фазах. Автор провел расчет электронной плотности алюминия с целью разработки методики, которая могла бы быть использована и для расчета электронной плотности в интерметаллических фазах.

Ознакомление с литературой по экспериментальному определению f -кривых порошков фотографическим методом позволяло остановиться на этом методе, так как порошки размером зерна порядка 10^{-4} — 10^{-5} см показывают в очень многих случаях отсутствие экстинкции (см. предыдущий реферат).

Прежде чем приступить к экспериментальному получению f -кривых интерметаллических фаз, была выявлена необходимость повторения f -кривой

алюминия. Эти результаты дадут возможность оценить точность определения f -значений, так как в литературе эти данные применяются как стандартные. Работа продолжается.

Н. В. АГЕЕВ, А. Н. ГУСЕВА. Распределение электронной плотности в металлическом алюминии. Произведен расчет электронной плотности в кристаллической решетке алюминия при помощи трехмерного ряда Фурье для направлений (100), (111) и (110), при этом найдена "расчетная температура" 1000° , при которой обрыв ряда не оказывает влияния на распределение.

Показано влияние применяемого излучения на характер получаемого при расчете распределения электронов. Установлена необходимость применения возможно более жесткого излучения с целью введения возможно более низкой "расчетной температуры".

На основании кривых распределения электронной плотности найден радиус иона алюминия в кристаллической решетке равным около $0,85 \text{ \AA}$ и показано равномерное распределение электронной плотности в пространстве между ионами. Подтверждено предположение о неполной ионизации атома алюминия в кристаллической решетке, оказываемая близким к Al^{++} . Работа напечатана, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 1935.

Н. В. АГЕЕВ. Природа химической связи в металлических сплавах. Монография, в которой рассмотрены основные положения электронной теории металлов, кристаллическое строение чистых металлов, сферы взаимного влияния атомов металлов, построение энергетических зон Бриллюэна, магнитные свойства металлов, рентгеновские спектры испускания и поглощения металлов и их тонкая структура, распределение электронной плотности в кристаллической решетке чистых металлов. Даны характеристики четырех типов химической связи. Представлены результаты изучения состояния атомов в твердых растворах на основе зон Бриллюэна, спектральных данных, магнитных измерений и теплот образования. Рассмотрен ряд интерметаллических фаз типа Mg_2Sn , типа NiAs , фаз Лавеса, γ -фазы системы алюминий — магний, γ - и β -фаз латунного типа. Сопоставление кристаллической структуры, теплот образования, заполнение зон Бриллюэна, магнитные и спектральные измерения позволили дать представления о состоянии атомов и распределении электронов в кристаллической решетке вышеуказанных интерметаллических фаз.

В. Г. КУЗНЕЦОВ. Сопоставление электронных плотностей твердого раствора и упорядоченной структуры. Изучена литература по определению кривых атоморассеивающего фактора. Проведены опыты получения порошков сплавов AuCu_3 в состоянии твердого раствора и после упорядочения. Установлен режим термической обработки сплавов для получения удовлетворительных рентгенограмм. Опыты показали, что приготовление порошков необходимых размеров порядка 10^{-5} см из указанных сплавов методом напильки и растирания в ступке невозможно. В связи с этим сделан вывод о непригодности метода смешения для исследования сплавов AuCu_3 . Избран другой метод — метод замены, который позволяет с большой точностью получать f -кривые на более крупных порошках. Для этой цели конструируется соответствующая камера по типу камеры Бриндлея.

Работа будет продолжена в 1945 г. после изготовления камеры.

Н. Н. СИРОТА. О скоростях возникновения зародышей новой фазы и о гистерезисе превращения (к теории фазовых превращений в твердом теле. 1). Исходя из выражения Больцмана, связывающего вероятность состояния с энтропией, дается вывод формул для скоростей возникновения

двумерных и трехмерных зародышей при фазовом превращении в однокомпонентном твердом теле. При этом учитываются напряжения, возникающие в процессе превращения, и вероятности „выживания“ возникших зародышей.

Полученные формулы дают также температурную зависимость скорости возникновения зародышей новой фазы и позволяют дать качественный критерий для характеристики склонности веществ к переохлаждению при фазовом превращении.

Работа сдана в печать в ДАН.

Н. Н. СИРОТА. О скоростях образования зародышей избыточной фазы в пересыщенных переохлажденных твердых растворах (к теории фазовых превращений в твердом теле. 2). Основываясь на результатах предыдущей работы (см. предыдущий реферат), в настоящем исследовании вычисляется скорость возникновения двумерных и трехмерных зародышей новой фазы с учетом возникающих напряжений и вероятности флуктуации концентрации.

Результаты исследования показывают, что флуктуации концентрации при выделении зародышей новой фазы иного состава, чем исходный твердый раствор, затормаживают процесс выделения, в то время как влияние напряжений, возникающих при превращении, определяются их величиной и знаком.

Работа сдана в печать в ДАН.

Н. Н. СИРОТА. О промежуточных метастабильных состояниях при дисперсионном твердении (к теории фазовых превращений в твердом теле. 3) Основываясь на работах по теории фазовых превращений (см. предыдущие рефераты), в настоящем исследовании рассматриваются условия возникновения промежуточных метастабильных состояний.

Появление метастабильных фаз при отсутствии напряжений в момент возникновения зародышей новой фазы и при наличии готовых центров превращения возможно при переохлаждениях, превышающих половину критической температуры. Спонтанное выделение метастабильной фазы возможно лишь при больших переохлаждениях. Наличие напряжений, связанных с возникновением зародышей новой фазы, в зависимости от их знака и величины создает условия для появления метастабильных состояний при сравнительно малых переохлаждениях, либо исключает их появление.

Работа сдана в печать в ДАН.

Н. Н. СИРОТА. О температурной зависимости удельной теплоемкости простых тел в связи с их положением в таблице Менделеева. 1. Рассмотрена температурная зависимость теплоемкости простых твердых тел в рамках теории Дебая с учетом мерности распространения упругих волн.

Показано, что степень анизотропии простых твердых тел (мерность распространения в них упругих волн) зависит от положения элементов в таблице Менделеева. Степень анизотропии растет по мере перемещения элементов от первой группы вправо до некоторого максимума, уменьшаясь при приближении к нулевой группе.

С развитой точки зрения кристаллические решетки элементов в общем виде следует рассматривать не как структуру плотно упакованных шаров, но как структуры плотно упакованных эллипсоидов или геоидов.

Работа напечатана в ДАН, 47, стр. 40, 1945, № 1.

Н. Н. СИРОТА. К термодинамике интерметаллических соединений (к вопросу о бертоллидах и дальтонидах). В статье рассмотрены термо-

динамические условия появления промежуточных фаз в бинарных системах дальтонидного и бертоллидного типов.

Дан качественный энергетический критерий различия между этими фазами. Рассмотрен с этой точки зрения возможный частный случай образования дальтонидной фазы и бертоллидных фаз, представляющих собой твердый раствор компонентов в неустойчивой модификации этой фазы, имеющей характер бертоллида. Обсуждена роль энтропии смешения с учетом явления диссоциации соединения (уменьшения степени упорядоченности).

Работа напечатана в ДАН, 44, стр. 359, 1944, № 8.

Н. Н. СИРОТА. О термодинамических условиях образования химических соединений и о главном принципе кристаллохимии. Рассмотрены термодинамические условия образования интерметаллических соединений. Дана классификация твердых растворов как растворов, образующихся с выделением, без выделения или с поглощением тепла. Показано, что в любой системе, составленной из элементов, существует химическое взаимодействие между компонентами при всех их количественных соотношениях.

Максимум химического взаимодействия достигается при каком-то одном определенном количественном соотношении компонентов. Однако появление промежуточных фаз и упорядоченных соединений обусловлено структурными возможностями при данных размерах и конфигурациях атомов. При этом особое внимание обращено на роль энтропии смешения и на роль напряжений, возникающих при растворении компонентов в образующихся химических соединениях.

Показано, что для бертоллидов характерно растворение компонентов с выделением тепла; при этом возможно увеличение теплового эффекта образования фаз с уменьшением степени упорядоченности при перемещении к центру химического взаимодействия в системе, в то время как у дальтонидов максимум степени порядка соответствует максимуму теплового эффекта их образования.

Доложено на заседании ученого совета ИОНХ 18 марта 1944 г., посвященном памяти академика Н. С. Курнакова.

Н. Н. СИРОТА. К термодинамике твердых растворов металлических систем. Выяснены энергетические условия, необходимые для существования непрерывных твердых растворов, а также условия, при которых наступает разрыв растворимости в зависимости от концентрации и температуры. Показано, что твердые растворы, образующиеся с выделением тепла при смешении компонентов, неизбежно должны обладать наличием некоторого ближнего порядка.

Отклонение параметров кристаллической решетки от кривой Веггарта и отклонение от правила аддитивности удельных объемов при смешении связано с наличием ближнего порядка и, таким образом, с величиной теплового эффекта, обуславливающего этот ближний порядок. Показано, что могут существовать твердые растворы, не обладающие подобным ближним порядком. Дана качественная классификация твердых растворов. Рассчитаны границы распространения твердых растворов в системах Fe—Al, Ni—Al, Ni—Al UCo—Al.

Доложено на заседании секции физико-химического анализа ИОНХ в январе 1944 г.

Сплавы металлов группы железа

А. Т. ГРИГОРЬЕВ, Д. А. КУДРЯВЦЕВ. Физико-химическое исследование железного угла системы железо — марганец — углерод. Исследование железного угла тройной диаграммы железо — марганец — углерод

было предпринято с целью получения необходимых данных для изучения четверной системы железо—марганец—хром—углерод. Исследование велось над сплавами, содержащими марганец от 0.5 до 8—20% (по различным разрезам) и углерод от 0.2 до 1.2%. Образцы для исследования подвергались предварительно ковке. Исследование проводилось методами: твердости, микроструктуры и dilatометрии, как после отжига, так и после закалки при 1000° и отпуска в интервале температур 250—750°.

На основе полученных данных построена диаграмма в области превращений $\gamma \rightleftharpoons \alpha$, а также получена возможность судить о влиянии термической обработки на некоторые свойства этих сплавов.

А. Т. ГРИГОРЬЕВ, Д. А. КУДРЯВЦЕВ. Превращение $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ в тройной железной системе, один компонент в которой образует с железом замкнутое поле γ -фазы, а другой — открытое. Исследование велось над сплавами, содержащими 0.5; 1.5; 4.5% Mn и Cr от 3 до 20%, и имело целью изучить переход от замкнутого поля γ -фазы в системе Fe—Cr к открытому полю γ -фазы в системе Fe—Mn. Сплавы изучались методами твердости, микроструктуры и dilatометрии. По мере увеличения процентного содержания Mn пространство состояния γ -фазы системы Fe—Cr начинает менять свою форму в сторону увеличения гетерогенной области $\gamma + \alpha$ -фаз и понижения температур начала и конца превращения $\alpha \rightarrow \gamma$. При дальнейшем увеличении процентного содержания Mn растет область двухфазных состояний $\alpha + \gamma$. Это понижение температур превращения $\alpha \rightarrow \gamma$, а также рост двухфазной области происходят до момента соприкосновения с гетерогенной областью $\alpha + \gamma$ -фаз, образующихся в результате перитектической реакции: жидкий расплав + δ -фаза \rightleftharpoons γ -фаза + α -фаза в двойной системе железо—марганец.

Интересно отметить, что кривые превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ для всех исследованных сплавов имеют вид, характерный для системы с открытым полем γ -фазы, т. е. Fe—Mn.

И. И. КОРНИЛОВ, А. И. ТАТЬЯНЧИКОВА. Диаграмма плавкости системы Cr—Mn. Методом термического анализа изучена диаграмма плавкости двойной системы Cr—Mn. На основе анализа кривых охлаждения установлено, что сплавы Cr—Mn образуют в широком интервале твердые растворы. Марганец растворяется в хrome почти до 60%. В этом интервале происходит разрыв растворимости вследствие различия кристаллической решетки хрома и марганца γ -модификации. Методом изучения микроструктуры и линейного расширения при нагревании сплавов установлены области превращений в твердом состоянии, связанные с модификациями марганца.

И. И. КОРНИЛОВ, Р. С. МИНЦ. Исследование четверного твердого раствора Fe—Cr—Ni—Al. Изучалась диаграмма состояния четверной системы Fe—Cr—Ni—NiAl. Экспериментально установлено, что система Cr—NiAl является квазибинарной системой эвтектического типа. Определены границы взаимной растворимости компонентов в данной системе при комнатной температуре. Методом микроскопического анализа изучены впервые тройные системы Fe—Cr—NiAl и Cr—Ni—NiAl, установлены границы распространения α , γ - и $\alpha + \gamma$ -фаз в твердом состоянии. Изготовлены сплавы четверной системы Fe—Cr—Ni—NiAl по одному разрезу и подвергнуты термической обработке. Работа по определению объемов распространения основных фаз в системе α , γ , β двух- и трехфазных областей продолжается и будет закончена в 1945 г.

И. И. КОРНИЛОВ, А. А. АЗОВСКАЯ. Научное обоснование жаростойкого сплава № 3. Подробным исследованием жаростойкости, анализом

материалов по окислению тройных твердых растворов Fe—Cr—Al при высоких температурах и изучением ударной вязкости сплавов в зависимости от температуры рекомендованы два состава сплава: один для изготовления литых нагревательных элементов, а другой для получения ленты и проволоки горячей прокаткой. Изучением совместно с ВИАМ технологии литья нагревательных элементов показана практическая возможность получения литых нагревателей из сплава № 3. Совместно с заводом „Электросталь“ установлена технология плавки и горячей обработки сплава и получения ленты и проволоки.

Разработанный сплав предлагается для нагревательных элементов высокотемпературных печей взамен импортных силитовых стержней. С нагревателем из сплава № 3 в настоящее время испытываются печи лабораторного и промышленного типа с рабочей температурой 1200—1300°. Предварительные данные показывают, что сплав имеет некоторые преимущества перед силитом: срок службы его в печах не ниже силитовых стержней, а стоимость значительно ниже последних.

Н. М. ВОРОНОВ. Изучение системы железо—ниобий—углерод. Из предусмотренного планом объема работы проводилось изучение двух разрезов тройной системы: а) Fe—Nb—C (NbC до 15%) и б) разрез с постоянным содержанием ниобия (около 4%) и переменным содержанием углерода (до 1%).

Проведена запись кривых охлаждения сплавов указанных двух разрезов. Изучена структура этих сплавов (в состоянии после записи кривых охлаждения). Записаны дифференциальные кривые нагревания сплавов обоих разрезов.

В результате исследования установлено: карбид ниобия с железом образует эвтектику, содержащую около 5% NbC, плавящуюся при 1460°; все исследованные тройные сплавы обладают несколькими превращениями в твердом состоянии, причем все сплавы, содержащие наряду с карбидом ниобия избыточный ниобий, испытывают превращения при трех, практически постоянных температурах: 900°, 960° и около 1250°; есть основания полагать, что ни в одном из этих трех превращений карбид ниобия участия не принимает.

В целях подробного изучения состава и свойств карбида ниобия было предпринято получение карбида ниобия путем науглероживания ниобиевых пластинок в твердом состоянии при разных температурах и науглероживающей среде (угледородородом, сажей в вакууме, сажей под током водорода).

Эти опыты привели к желаемым результатам: удалось получить карбид не в виде порошка, а в виде проволок или пластинок. Приводится его исследование.

Н. Н. КУРНАКОВ, Н. Н. СИРОТА, М. Я. ТРОНЕВА. Исследование влияния кремния, марганца и других элементов на жидкотекучесть доменного феррохрома. Исследование влияния указанных элементов на жидкотекучесть доменного феррохрома производилось по методу проф. Б. П. Седянова отливкой на наклонный уголок размерами 30 × 30 × 3 мм при угле наклона около 4°. Исходным материалом служил феррохром Челябинского ферросплавного завода с содержанием 6,42% C; 3,38% Si и 61% Cr, к которому присаживались легирующие добавки: кремний, марганец, хром и железо, для получения составов, отвечающих доменному феррохрому: 40% Cr, 5—6% C и 3—5% Si (остальное — железо и неизбежные примеси). Сплавы изготовлялись в высокочастотной электропечи и отливались при температуре 1600°. Исследование показало, что максимальной жидкотекучестью обладает феррохром с 11,82% Si и 8% Mn. Хром заметно понижает жидкотекучесть, а фосфор повышает. Оптимальной

жидкотекучестью обладают феррохромы с 3—5% С, 40—50% Cr при 12% Si или 8% Mn.

Н. Н. КУРНАКОВ, М. Я. ТРОНЕВА. Определение жидкотекучести сплавов железа с кремнием и железа с фосфором. В развитие данных, полученных при исследовании жидкотекучести доменного феррохрома (см. предыдущий реферат), изучена жидкотекучесть систем: железо — кремний (до 61% Si) и железо — фосфор (до 22% P).

Исследование подтвердило закономерности, установленные Портевен и Бастиен, что относительные максимумы на кривых жидкотекучести дают эвтектики и интерметаллические соединения, а минимумы находятся у границ растворимости.

Определения жидкотекучести сплавов производились по методу проф. Б. П. Селиванова — отливкой на наклонный (около 4°) уголок размерами 30 × 30 × 3 мм.

В. Г. КУЗНЕЦОВ. Изучение природы высококоэрцитивной силы сплавов разреза Fe — NiAl. Проведено параллельное изучение 9 сплавов разреза Fe — NiAl методами рентгенографии (Дебая и Закса), электросопротивления, магнитного насыщения и коэрцитивной силы в литом, закаленном от 1200° состоянии и после очень медленного охлаждения. Установлено, что в закаленном состоянии сплавы изученного разреза образуют непрерывный ряд твердых растворов между кубической пространственно-центрированной решеткой α -железа и упорядоченной кубической пространственно-центрированной решеткой соединения NiAl.

Интенсивность сверхструктурных линий решетки NiAl ослабевает по мере увеличения железа в сплаве, что качественно указывает на понижение степени упорядоченности твердого раствора.

Для медленно охлажденного состояния установлен распад твердого раствора на две фазы: неупорядоченный тройной твердый раствор никеля и алюминия в α -железе и частично упорядоченный твердый раствор железа в NiAl. На рентгенограммах отчетливо видно наложение обеих решеток. Изменение параметров решеток с составом происходит по кривым, ход которых позволяет определить границы твердых растворов при различных температурах.

Электросопротивление литых сплавов плавно возрастает с увеличением атомной концентрации до 65 ат. % NiAl. Электросопротивление сплавов с большим содержанием NiAl не измерялось. Приблизительно при 50 ат. % NiAl на кривой имеется перегиб. Электросопротивление закаленных и медленно охлажденных сплавов промерить пока не удалось. Работа продолжается.

Магнитное насыщение литых сплавов плавно уменьшается с ростом NiAl от 21250 гаус для Fe-Армко до нуля при составе около 80 ат. % NiAl. Магнитное насыщение закаленных сплавов практически не изменилось по сравнению с литыми сплавами.

Коэрцитивная сила литых сплавов изменяется по кривой с максимумом при составе Fe₂NiAl. Значение коэрцитивной силы в максимуме достигает 680 эрстед. Коэрцитивная сила закаленных сплавов резко понижается до 5,0 эрстед для образцов с диаметром 1,7 мм и до 96—130 эрстед для образцов с диаметром 2,75—2,76 мм.

Исследование магнитных свойств после медленного охлаждения и другой термообработки в связи со структурными изменениями продолжается.

И. И. КОРНИЛОВ, Е. А. КРЕМЛЕВА. Соотношение между скоростью реакции в твердых растворах и химическим составом равновесной системы. I. Скорость восстановления хромитов и окислов железа и хрома. Разработан метод изучения скорости восстановления хромитов

и окислов железа и хрома алюминием и кремнием в процессе нагревания смесей хромита и восстановителя в стехиометрических отношениях.

По характеру теплового эффекта, времени реакции и по проценту выхода восстановленного металла принято судить о скорости реакции восстановления. Установлено, что чистые окислы железа и хрома, а также механическая смесь окислов, отвечающая составу природного хромита, восстанавливаются алюминием почти мгновенно (в течение 3—5 сек.) при температуре 750—800°, кремнием — при 1150—1200°. Обоженный с CaO хромит также восстанавливается быстро, но природный хромит или хромит, обоженный без CaO, восстанавливаются при тех же интервалах температур весьма медленно в течение 10—15 мин. Это свидетельствует о существовании определенной зависимости между скоростью превращения и химическим составом равновесной системы. Чистые компоненты — окислы Fe и Cr — восстанавливаются значительно быстрее, чем изоморфные их смеси в виде хромитов. Эти выводы согласуются с ранее высказанным автором положением о соотношении между скоростью реакции в твердых растворах и химическим составом равновесной системы.

И. И. КОРНИЛОВ, А. И. ШПИКЕЛЬМАН. Соотношение между скоростью реакций в твердых растворах и химическим составом равновесной системы. II. Скорость окисления твердых растворов при высоких температурах. Изучена скорость окисления тройного твердого раствора с содержанием Cr 37—40% и Al 2—10% при 1100 и 1200° в течение 1000 час. испытания. В качестве методов были выбраны: потеря веса, изменение электросопротивления и химический анализ сплавов. Установлена различная скорость окисления тройных сплавов в зависимости от содержания Al в твердом растворе: чем больше концентрация Al в последнем, тем меньше скорость окисления сплава. Указанный пример является дополнительным доказательством существования связи между скоростью реакции окисления твердых растворов и их химическим составом.

Изучением процесса окисления хромоникелевого сплава типа нихрома (с 30% Cr и 27% Ni) при 1100 и 1200° впервые доказано, что окисление в этих сплавах протекает за счет преимущественного окисления углерода и кремния — элементов, легко окисляющихся. Содержание ванадия и хрома, так же как хрома в хромоалюминиевых сплавах, при этом возрастает. Это подтверждает, что процесс окисления жаростойких сплавов аустенитного типа, так же как и ферритовых, сопровождается преимущественным окислением компонентов в сплавах, являющихся легко окисляемыми.

Н. Н. СИРОТА. Влияние предварительной термообработки на магнитные свойства закаленной стали. Экспериментально выяснено изменение магнитных свойств хромистой закаленной стали в зависимости от температуры закалики и от предварительной термической обработки, состоящей из закалики и последующего отпуска. Показано, что максимум коэрцитивной силы соответствует наиболее мелкоигольчатой структуре мартенсита. Установлено, что влияние предварительной термической обработки, определяющей исходную структуру, сводится к влиянию на скорость растворения карбидов и на способность к росту адентитных зерен при нагреве под окончательную закалку.

Физико-химический анализ сплавов легких и цветных металлов

Д. А. ПЕТРОВ, Н. Д. НАГОРСКАЯ, И. С. ПУШОВА. Изучение диаграммы состояния Al—Cu—Mg—Zn. Основной проблемой, поставленной перед лабораторией в 1944 г., являлась работа по выяснению природы

четверных сплавов $Al-Cu-Mg-Zn$, которые в последнее время привлекают большое внимание со стороны промышленности как сплавы, обладающие более высокой прочностью по сравнению с распространенными в настоящее время дуралюминами.

Работа явилась естественным продолжением предшествовавших работ лаборатории по изучению систем $Al-Cu-Mg$ и $Al-Mg-Zn$, которые велись в течение последних лет. Она потребовала подробного изучения системы $Al-Cu-Zn$ и ревизии диаграммы состояния $Al-Zn$. В течение года были исследованы восемь эвтектических относительно алюминия разрезов в тетраэдре, проходящих в областях первичной кристаллизации фаз, сосуществующих с алюминием. На основании микроскопического и термического анализе этих разрезов выяснена в основных чертах структура диаграммы состояния в области тетраэдра, примыкающей к алюминию.

Основные сведения о диаграмме состояния, полученные из этих результатов, сводятся к следующему: 1) две тройные фазы: T из системы $Al-Mg-Zn$ и T из системы $Al-Cu-Mg$ образуют в четверной системе непрерывный ряд твердых растворов; 2) существует широкая область четверных твердых растворов на основе фазы $MgZn$, распространяющаяся к стороне $Al-Cu-Mg$ тетраэдра, внутри которой лежит состав предполагавшей ранее в этой системе четверной фазы. Последняя, таким образом, не существует и является лишь одним из составов внутри области твердого раствора фазы $MgZn_5$; 3) существует значительная область твердых растворов на основе фазы $MgZn_5$, распространяющаяся также к стороне $Al-Cu-Mg$ тетраэдра; 4) с алюминием сосуществуют в системе следующие фазы: $CuAl_2$, $AlCuMg$, $TAlCuMg$ — $TAlMgZn$, Al_3Mg_2 , $MgZn_2$, $MgZn_5$, Zn , $CuZn_4$, $TAlCuZn$.

Полученные в 1944 г. хотя еще и далеко неполные сведения о диаграмме состояния ставят по иному вопрос об изучении и применении четверных сплавов $Al-Cu-Mg-Zn$. Проблема их применения в свете изложенных результатов представляется лишь как дальнейшее развитие проблемы применения тройных сплавов $Al-Mg-Zn$. Фазовый состав тех и других сплавов один и тот же. Различие состоит только в том, что упрочняющей при старении фазой в сплавах $Al-Mg-Zn$ является $MgZn_2$ (и T), а в четверных сплавах $Al-Cu-Mg-Zn$ — твердый раствор этой фазы. Как известно, основным препятствием к внедрению сплавов $Al-Mg-Zn$ являлась до сих пор их сильная склонность к коррозии под напряжением. Проблема борьбы с этим неприятным явлением в тройных сплавах не снимается при изучении четверных сплавов. Она же требует сравнительного изучения обеих групп сплавов по всем свойствам.

Анализ диаграммы состояния потребовал оригинальной разработки теории диаграммы состояния четверных систем, которая велась сверх плана на протяжении всего года. Эту самостоятельную часть работы предполагается оформить в 1945 г. в виде ряда статей или отдельной монографии.

Д. А. ПЕТРОВ, Э. М. НОВОЖЕНЮК. Изучение системы $Al-Cu-Zn$. Изучение этой системы явилось необходимой частью общей работы по исследованию четверной системы (см. предыдущий реферат). Изучение ее было сосредоточено главным образом на области концентраций $Al-CuAl-CuZn_4$.

Получены следующие результаты: 1) тройная фаза T , установленная в этой системе (в сплавах в твердом состоянии), при исследованных высоких температурах лежит в области непрерывного ряда твердых растворов между фазой η в системе $Al-Cu$ и фазой δ в системе $Cu-Zn$; 2) с алюминием сосуществуют фазы: $CuAl_2$, $\eta-\delta$ — твердый раствор, $CuZn_4$ и Zn ; 3) наличие области непрерывного твердого раствора $\eta-\delta$ объясняет некоторые казавшиеся ранее аномальными явления при кристаллизации сплавов $Al-Cu-Zn$.

Работа по изучению системы $Al - Cu - Zn$ способствовала пониманию природы четверных сплавов $Al - Cu - Mg - Zn$ в области, примыкающей к этой системе.

Д. А. ПЕТРОВ, Т. А. БАДАЕВА. Изучение системы $Al - Zn$. Одним из неясных вопросов при изучении четверной системы $Al - Cu - Mg - Zn$ является вопрос о диаграмме состояния $Al - Zn$. В первоначальных работах было установлено наличие промежуточной фазы β в этой системе; в ряде последних работ было показано, однако, что эта фаза не является самостоятельной, и область ее существования при высоких температурах сливается с областью твердого алюминия. Вместе с тем ряд неразрешенных вопросов, связанных с этой фазой, оставляет все еще сомнительным последний результат.

Одним из этих вопросов является вопрос о природе так называемого „перитектического кольца“ вокруг первичных кристаллов алюминия, которое прежними исследователями принималось за указание на существование самостоятельно образующейся при кристаллизации из жидкости β -фазы. Микроструктурное исследование сплавов в области концентраций от 30 до 100% Zn позволило нам объяснить образование этого кольца особой природой эвтектической кристаллизации в этой системе и показать, таким образом, что оно не имеет отношения к предполагаемому перитектическому равновесию $pc + Al \rightarrow \beta$.

Вместе с тем при примененной дифференциальной записи кривых охлаждения сплавов в области тех же концентраций подтверждается наличие идущей в интервале $440 - 450^\circ$ реакции, принимавшейся всегда ранее за перитектическое образование фазы β . Однако результаты измерения электрического сопротивления сплавов в области высоких температур (выше эвтектоидного превращения) указывают на возможность иного объяснения теплового эффекта при $440 - 450^\circ$.

В. И. МИХЕЕВА, О. Н. КРЮКОВА. Изучение системы $Al - Mg - Zn$. В 1944 г. завершено построение полной диаграммы затвердевания $Al - Mg - Zn$, которая в известной мере отличается от результатов прежних исследований этой системы. Закончено также изучение области распространения твердых растворов на основе магния и далеко продвинуто исследование области твердых растворов на основе алюминия. Таким образом, достаточно детально выяснены природа этих практически важных сплавов, их фазовый состав и составы сплавов, возможных для практического использования. При изучении поверхности, ограничивающих области твердых растворов алюминия и магния, установлена складчатая форма их (поверхностей), причина чего усматривается в наличии особой природы химической связи между компонентами в тройном твердом растворе.

Г. Г. УРАЗОВ, Ш. С. МИРГАЛОВСКАЯ. Изучение природы и свойств тройных фаз в системе $Al - Cu - Mg$. На основании рентгенографических исследований установлены переходные структуры (от Cu_2Mg к Ni_2Mg) в области твердых растворов одной из тройных фаз (U). Дифференциальные кривые нагревания сплавов в этой области указывают на наличие превращений в твердом состоянии, которые подлежат дальнейшему изучению.

Подтвержден состав $S - Al_2CuMg$ другой тройной фазы, указанный ранее Д. А. Петровым и недавно установленный Вестгеном при изучении кристаллической структуры этой фазы.

При изучении границ фазовых полей в области распространения фазы S установлено существование новой тройной фазы V . Тем самым подтвержден результат Лавеса, который указал на возможность ее существования при рентгенографических исследованиях.

Изучена область распространения твердых растворов четверной, тройной фазы Т, указаны границы примыкающих к ней фазовых полей. Исследованы микротвердость и электросопротивление твердых растворов этой фазы. Получены также косвенные указания на существование еще одной тройной фазы около состава фазы U.

Е. М. САВИЦКИЙ, М. А. ТЫЛКИНА, В. В. БАРОН, В. П. ЛЕБЕДЕВ. Исследование механических свойств интерметаллических фаз при различных температурах. Разрабатывалась методика и экспериментально доказана возможность измерения механических свойств интерметаллических фаз, являющихся хрупкими при комнатной температуре. Это было сделано путем измерения при повышенных температурах твердости и давления истечения некоторых интерметаллических фаз. В 1944 г. изучались интерметаллические фазы, содержащие магний ($MgZn$, $MgZn_2$, γ -фаза в системе $Mg-Al$ и др.). Некоторые из этих фаз, являющихся очень хрупкими в обычных условиях, будучи поставлены в определенные температурно-скоростные условия, становятся настолько пластичными, что их удается выдавить через матрицу в виде целых прутков.

Е. М. САВИЦКИЙ, Л. В. МЕЛЬНИКОВА. Изучение механических свойств магниевых сплавов с алюминием и цинком. Изучались сплавы разрезом, содержащих 5 и 7% суммы алюминия и цинка. В результате работы были определены механические свойства (при растяжении, продавливании и твердости), а также изучена микроструктура 20 сплавов в различных состояниях после термической обработки (закаленном, после искусственного старения и отожженном). Исследование велось на образцах, вырезанных из прессованных прутков.

Оказалось, что у магниевых сплавов, содержащих алюминий и цинк, способность к старению возрастает с увеличением содержания цинка. Наиболее высокие механические свойства по изученным разрезам были обнаружены у сплавов с большим содержанием добавок, особенно цинка. Полученный материал может быть использован для уточнения и выбора составов сплавов системы $Mg-Al-Zn$. Испытания на продавливание позволяют быстро и на малых образцах определять предел прочности сплавов, не производя испытаний на растяжение.

Е. М. САВИЦКИЙ, М. В. СТЕПАНОВА. Влияние температуры на механические свойства некоторых литых латуней. Были изучены механические свойства томпака ЛТ-90 и латуней ЛС-59 и Л-62 при 10 различных температурах (от комнатной до 900°) в литом состоянии.

Испытания производились на растяжение, осаживание ударом и изгиб на маятниковом копре. При испытаниях на растяжение определялись: временное сопротивление разрыву σ_B , кг/мм², относительное удлинение δ в % и сужение площади поперечного сечения ψ в %. При испытаниях на ударное осаживание определялось относительное сжатие образца $\epsilon_{дин}$ в %. На маятниковом копре определялась ударная вязкость a_k кгм/мм². В результате работы найдены температурные зоны максимальной пластичности сплавов. Полученные данные могут быть использованы для уточнения температурных условий обработки давлением этих сплавов. Кроме того, оказалось, что указанные латуни в литом виде обнаруживают зоны хрупкости и пластичности в том же температурном интервале, что и в деформированном состоянии.

В. Г. КУЗНЕЦОВ. О кристаллохимии алюминиевых сплавов. Установлено, что для кристаллохимии двойных соединений наиболее характерным является амфотерность алюминия.

С элементами 2-го и 3-го коротких периодов и элементами подгрупп. В длинных периодах алюминий образует соединения, кристаллические структуры которых закономерно изменяются от типичных для металлических соединений до типичных для ионных кристаллов как при возрастании, так и при понижении валентности (номера — группы) элементов относительно алюминия. В одном случае алюминий играет роль электроположительного элемента, в другом — электроотрицательного.

В соединениях с золотом: Au_3Al , $AuAl$ и $AuAl_2$, указанная амфотерность выявляется даже в зависимости от относительного количества атомов алюминия в молекуле соединения. Au_3Al имеет кубическую решетку типа β -марганца (металлический тип), $AuAl$ имеет решетку алмаза типа ZnS (ковалентный тип), $AuAl_2$ имеет решетку плавленого шпата CaF_2 (тип решетки ионных кристаллов).

Таким образом, с увеличением в молекуле соединения атомов алюминия структура решетки изменяется от металлической через ковалентную к ионной.

Образование так называемых электронных соединений (фаз Юм-Розери), например Cu_3Al , Cu_4Al_9 , $FeAl$, Ag_3Al и т. п., обуславливается главным образом тем, что фактор размера здесь не особенно благоприятен, а электрохимический фактор не резко выражен.

В. Г. КУЗНЕЦОВ. Растворимость различных металлов в алюминии. Для растворимости в алюминии в двойных системах наблюдаются следующие закономерности: 1) непрерывных рядов твердых растворов алюминий не образует ни с каким элементом периодической системы. Удовлетворительного объяснения этого факта нет; 2) ограниченные твердые растворы в алюминии с концентрацией свыше 0.5 ат. % образуются со многими металлами, когда фактор размера благоприятен (не больше 14%). Во многих случаях максимальная растворимость, выраженная в атомных процентах, для металлов одной и той же группы периодической системы уменьшается по мере увеличения фактора размера (разницы атомных диаметров выраженной в процентах от диаметра алюминия), а для металлов одного и того же периода максимальная растворимость уменьшается также и с возрастанием электрохимического фактора и разности валентностей алюминия и растворенного элемента. Имеющиеся исключения для золота, ртути, кадмия и металлов переходной группы указывают на наличие дополнительных факторов, определяющих растворимость в твердом алюминии, кроме факторов размера и электрохимического, выдвинутых Юм-Розери с сотрудниками; 3) со всеми щелочными металлами, кроме лития, а также с металлами 6-го, длинного периода: таллием, свинцом и висмутом, алюминий практически не смешивается ни в твердом, ни в жидком состоянии, что объясняется в первом приближении слишком большим фактором размера и относительно большим электрохимическим фактором. Исключением являются кадмий и вольфрам, что указывает на недостаточность указанных факторов для объяснения всех явлений; 4) в качестве наиболее общего принципа, определяющего растворимость и другие кристаллохимические отношения в двойных системах, выдвигается относительное положение элементов в периодической системе, определяющееся всей совокупностью свойств элементов (заряд ядра, строение электронной оболочки, размеры атомов и ионов, электродные и ионизационные потенциалы, число электронов, участвующих в сцеплении атомов в кристалле, и т. п.).

В. Г. КУЗНЕЦОВ. О растворимости магния и кремния, магния и меди в алюминии и структуре тройных твердых растворов. При рассмотрении растворимости в тройных и более сложных системах необходимо учитывать фактор химического взаимодействия между растворенными веществами и между компонентами всей системы. Доказательством этого

служат рентгенографические исследования растворимости и структуры алюминиевого твердого раствора в системах: алюминий — магний — кремний и алюминий — магний — медь.

Изопараметры алюминиевого твердого раствора в этих системах показывают аномальные изменения размеров элементарной ячейки с составом в областях квазибинарных сечений. Это указывает на наличие ближнего порядка в указанных твердых растворах. Предполагается, что в случае растворения магния и кремния в алюминии три соседних атома решетки алюминия замещаются тремя атомами Mg_2Si , которые более тесно связаны между собой, чем с атомами алюминия. В случае растворения меди и магния в алюминии, вероятно, также имеются участки с более тесной связью между атомами, образующими тройные химические соединения. Образование двойных и тройных соединений в тройных системах происходит за счет уменьшения области твердых растворов, благодаря чему на изотермах растворимости наблюдаются минимумы, совпадающие с квазибинарными сечениями.

Результаты исследования указывают предельные границы концентрации сплавов, в которых можно ожидать явление самопроизвольного упрочнения (старения), а также области стареющих сплавов с наиболее выгодными концентрациями компонентов. Работа доложена на совещании по физико-химическому анализу твердых растворов 16/XI 1944 г. Подготовлена для печати.

Исследования продолжаются в направлении более детального выяснения кристаллохимии двойных и тройных сплавов, а также влияния различных факторов, в особенности ионизационных и электродных потенциалов на растворимость и кристаллохимические отношения.

Исследование сплавов благородных металлов

В. А. НЕМИЛОВ, А. А. РУДНИЦКИЙ, Р. С. ПОЛЯКОВА. Исследование сплавов тройной системы платина — палладий — серебро. Исследование этой системы производилось впервые. Тройная система образована двумя двойными с непрерывными рядами твердых растворов (платина — палладий и палладий — серебро) и одной двойной с перитектическим разрывом смешиваемости (платина — серебро).

Задачей исследования являлось установление диаграммы состояний тройной системы с определением области механических смесей, изменения ее границ с температурой и, соответственно, границ области тройных твердых растворов. Система исследовалась методом термического анализа, микроструктуры в литом и отожженном состояниях и твердости по Бринеллю. Установлено, что выравнивание концентраций вследствие диффузии при высоких температурах наступает исключительно медленно; для более или менее полного завершения процессов диффузии, для сплавов, близких по составу к платиносеребряной стороне диаграммы, потребовался отжиг в течение 30 суток при максимально возможных температурах (для сплавов платинового угла 1200°).

Исследованием установлено, что диаграмма состояний системы аналогична диаграмме исследованной ранее системы золото — палладий — платина. От стороны треугольной диаграммы с перитектическим разрывом сплошности (в данной системе стороны серебро — платина) внутри тройной диаграммы распространяется постепенно сужающаяся область механических смесей твердых растворов. Гетерогенная область от 8 — 85 вес. % Pt в системе Ag—Pd, постепенно сужаясь, исчезает при 50 вес. % палладия. Границы установлены по методу термического анализа и микроструктуры. Данные твердости для различно термически обработанных сплавов в настоящее время подвергаются дополнительной проверке.

Есть основание предполагать, что в системе платина — палладий — серебро будет наблюдаться при отжиге то же повышение твердости в сплавах, лежащих около границы гетерогенной области, как и в системе золото — палладий — платина, объясняемое ультрамикроскопическими выделениями второй фазы при очень медленном отжиге.

В. А. НЕМИЛОВ, А. А. РУДНИЦКИЙ, Р. С. ПОЛЯКОВА. Исследование системы палладий — рутений. Произведено исследование микроструктуры и твердости литых, отожженных и закаленных при 1400° сплавов.

Установлено наличие в системе ограниченных твердых растворов рутения в паллади, предельной концентрации около 7.50% рутения, и палладия в рутении с предельным содержанием около 80% палладия. Промежуточные сплавы представляют собой механическую смесь обоих твердых растворов. Эвтектической структуры в сплавах не наблюдалось; повицидному, диаграмма состояний имеет перитектический характер. При отжиге наблюдается какое-то превращение в богатом палладием твердом растворе, характера распада с образованием игольчатой, подобной эвтектичной структуры. При закалке при 1400° эта фаза опять становится полностью однородной, следы превращения исчезают. Это явление будет подвергнуто дальнейшему исследованию.

В. А. НЕМИЛОВ, Т. А. ВИДУСОВА, В. К. НИКИТИНА. Исследование сплавов тройной системы палладий — никель — хром. Из двойных систем, образующих тройную систему, одна (палладий — никель) дает непрерывный ряд твердых растворов, во второй (палладий — хром) образуется при кристаллизации определенное химическое соединение Pd_2Cr_3 , дающее с палладием ряд твердых растворов, а с хромом — эвтектическую смесь, третья бинарная система (никель — хром) дает эвтектику, образованную твердыми растворами.

Исследование производилось методами термического анализа, микроструктуры и электросопротивления. Исследована часть диаграммы, богатая палладием. Закончен термический анализ сплавов от палладиевого угла до 40% палладия; твердость, микроструктура и электросопротивление исследованы до 70% палладия включительно.

Исследованием установлено понижение поверхности ликвидус от чистого палладия по мере увеличения содержания никеля и хрома; в области соединения Pd_2Cr_3 имеется небольшой максимум, дальше опять понижение поверхности ликвидус в направлении эвтектики Pd_2Cr_3 — Cr.

Исследование твердости разрезов, богатых палладием и обладающих ясно выраженной структурой твердых растворов, показало резкое отличие в изменении твердости с составом от бинарных диаграмм непрерывных твердых растворов. В разрезах данной тройной системы наблюдается изменение твердости по кривым с пологим минимумом, а не максимумом, как это имеет место в двойных системах. Кривые электросопротивления для этих разрезов также не показывают наличия максимумов, являясь пологими кривыми с вогнутостью в сторону оси абсцисс. Таким образом, область твердых растворов, богатых палладием, является новым примером несовпадения характера изменения свойств в разрезах тройных систем с изменением их в бинарных системах.

В. А. НЕМИЛОВ, А. А. РУДНИЦКИЙ, Р. С. ПОЛЯКОВА. Исследование системы палладий — вольфрам. Методом твердости и микроструктуры изучались сплавы с содержанием вольфрама до 50 вес. $\%$. Сплавы с большим содержанием вольфрама настолько тугоплавки, что, несмотря на достижение температуры плавления морганитовой капели, полное растворение вольфрама происходит с большим трудом. Исследование твердости и микроструктуры литых сплавов показало наличие в исследованной области непрерыв-

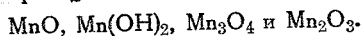
ного ряда твердых растворов. После отжига сплавов в течение одного часа при 1000° оказалось, что область твердого раствора вольфрама в палладию доходит приблизительно лишь до 15% вольфрама, сплавы же, более богатые вольфрамом, состоят из смеси двух фаз.

При отжиге сплавов в воздухе при температуре 1200° в течение 5 суток выяснилось, что сплавы склонны к чрезвычайно сильному окислению; так, сплавы с большим содержанием вольфрама рассыпались на куски. Сильная склонность к окислению при высоких температурах, а также трудность растворения вольфрама в палладию, требующая для получения однородного сплава многократных переплавок, указывают на малую целесообразность применения палладийвольфрамовых сплавов в изделиях, в особенности для изделий, работающих при повышенной температуре.

Методы переработки металлических руд

Г. Г. УРАЗОВ, И. С. МОРОЗОВ. Физико-химическое изучение процессов получения активной двуокиси марганца. При изучении процесса восстановления природного пиролюзита выяснено, что восстановление светильным газом до браунита (по химическому анализу) проходит при 250° за 1 час, тогда как чистым водородом только при температуре 300° .

Исследован процесс взаимодействия газообразного хлора в водной среде с низшими окислами марганца:



Реакция окисления браунита, а также и гаусманита, полученных в результате термической диссоциации, протекает с газообразным хлором только при температурах выше 60° . Двухвалентный марганец из различных его соединений окисляется газообразным хлором до MnO_2 на 72—76%.

Выработана схема получения активной двуокиси марганца из чистурской руды. Оптимальная температура хлорирования 75— 80° . Расход хлора на 1 т активной двуокиси равен 0.2 т при выходе активного пиролюзита по марганцу 85.7%.

Полученный продукт исследовался термическим и рентгеновским анализом, а также на работе в элементах и показал высокие деполаризационные свойства.

И. С. МОРОЗОВ. Получение пятиокси ниобия из пироклора хлорным методом. Проведенным исследованием установлено, что при хлорировании газообразным хлором смеси пироклора с углем при температуре 650° в отгоне конденсируются хлориды ниобия, циркония и алюминия, которые разгонкой разделить практически невозможно. С целью разделения ниобия от циркония изучен процесс гидролиза хлорида ниобия в присутствии больших количеств циркония, а также смеси хлоридов, полученных от опытов хлорирования. Подобрана оптимальная концентрация раствора соляной кислоты, температура, отношение твердой и жидкой фаз и условия получения хорошо фильтрующегося гидрата. Извлечение из пироклора ниобия и циркония равно 96% при расходе хлора 3 т на 1 т пятиокси ниобия. Изучены реакции между ниобием, находящимся в пироклоре, и четыреххлористым титаном, а также четыреххлористым углеродом. При хлорировании пироклора четыреххлористым углеродом ниобий извлекается на 95.5% при температуре 700° за 1 час, а с четыреххлористым титаном он не реагирует.

Е. Я. РОДЕ. Новый сравнительный метод записи дифференциальных кривых нагревания. При записи дифференциальных кривых нагревания различных объектов возможность количественного определения той или другой фазы, заключающейся в исследуемом образце, объясняется тем, что

величина площади термического эффекта на дифференциальной термограмме пропорциональна величине теплового эффекта реакции, обуславливаемого как природой, так и массой исследуемого вещества. Для исключения влияния различных внешних факторов при нагревании Л. Г. Берг пользуется не абсолютным значением площади эффекта, а отношением ее к площади эффекта для эталона, вводимого непосредственно в навеску.

Нами был применен новый сравнительный метод записи дифференциальных кривых нагревания, при котором вместо нейтрального вещества в качестве эталона применяется определенный стандартный, заранее известный образец данного вещества. Получаемая в итоге такой записи результирующая кривая дает возможность непосредственного количественного сопоставления исследуемого образца со стандартом. Метод с успехом был применен при исследовании марганцовых руд, продуктов их обжига и активных марганцовых материалов (ГАП) (опыты З. С. Головлевой), а также Т. В. Роде при исследовании катализаторов и при определении склонности углей к самовозгоранию.

Е. Я. РОДЕ. Физико-химическое изучение окислов и гидроксидов марганца. I. Система трехокись марганца—вода. Для выяснения соотношений, наблюдаемых в данной системе, проведено физико-химическое изучение трех образцов природных манганитов ($MnO \cdot OH$). Наряду с термограммами изучены изобары обезвоживания в вакууме при давлении 10 мм ртутного столба. В начале до 220° происходит непрерывное удаление воды цеолитного типа, заключающейся в образцах сверх моногидрата. Моногидрат диссоциирует в интервале $220-240^\circ$, и последние порции воды (около 30%) удаляются из вещества непрерывно при повышении температуры до 375° . Образовавшийся в вакууме браунит уже при 255° переходит в смесь из браунита и гаусманита. Нагрев до 725° ведет к полному переходу в гаусманит. Наличие промежуточных гидратов не установлено.

Е. Я. РОДЕ, З. С. ГОЛОВЛЕВА, В. П. ВАСИЛЬЕВА. Физико-химическое изучение окислов и гидроксидов марганца. II. Система двуокись марганца—вода. Для трех установленных ранее модификаций α -, β - и γ -оксида марганца изучены изотермы и изобары обезвоживания. Они оказались непрерывными, что указывает на отсутствие устойчивых гидратов определенного состава в этой системе. Полное удаление воды из некоторых образцов наблюдается лишь выше 500° . Однако, уже при 200° для некоторых из них наряду с потерей воды происходит заметное удаление активного кислорода. На дифференциальных термограммах а также на изобарах обезвоживания α -модификации двуокиси выше 260° имеется ясно выраженный перелом в ходе кривых, указывающий на то, что в этих препаратах наряду с водой адсорбционного типа, удаляемой ниже этой температуры, имеется также более прочно связанная вода цеолитного типа (твердого раствора), удаляемая непрерывно с повышением температуры.

В. Г. КУЗНЕЦОВ. Рентгенографическое исследование продуктов, образующихся при процессе изготовления ГАП (активного пиролюзита ГИПХ). Марганцовая чистурская руда относится к пиролюзитовому типу руд и содержит примеси, вероятно, окислов железа, алюминия и кремния, которые дают на рентгенограмме свои линии слабой интенсивности. Примесей больше во фракции с размерами частиц меньше 1 мм.

При обжиге руды во вращающейся печи процесс диссоциации пиролюзита начинается при температуре около 420° с образованием β - Mn_2O_3 . В зоне обжига около 780° наряду с β - Mn_2O_3 появляется Mn_3O_4 . Большая часть MnO_2 при этой температуре остается неразложившейся. Основная масса MnO_2 диссоциирует при более высоких температурах при движении руды

от зоны 780° к выходу ее из печи. В обожженной руде имеются фазы: большое количество исходного MnO_2 , β - Mn_2O_3 (около 60%), (небольшие примеси пород) и Mn_3O_4 около 30—40%. В более мелких фракциях соотношение β - Mn_2O_3 : Mn_3O_4 приближается к единице.

Исследованные образцы ГАП завода из партии 85—86 в отличие от ГАП ГИПХ'а состоят из смеси непрореагировавшего β - Mn_2O_3 и мелко-дисперсного MnO_2 . Количество β - Mn_2O_3 меньше в той пробе, где реакция в диффузоре проведена более тщательно и с большей полнотой. Вероятно, что качество ГАП при употреблении его как деполаризатора в элементах будет, в основном, зависеть от правильного режима обжига и процесса выщелачивания обожженной руды в диффузоре.

Результаты комплексного исследования Е. Я. Роде, И. С. Морозова и В. Г. Кузнецова позволили установить несовершенство технологии, которое было причиной брака, и указать пути улучшения технологии.

Материалы оформлены в виде научного отчета и готовятся к печати.

А. Я. ЗВОРЫКИН. Зависимость превращения серы при окислении сульфидов от изменения твердой и газовой фаз. Процесс окисления сульфидов имеет следствием превращение соответствующего металла в растворимые сульфаты. Исследование хода процесса обычно ведется путем анализа конечного продукта и определения отдельных компонентов растворимой части. Анализы весьма сложны и крайне затруднительны в случае необходимости характеризовать динамику процесса, особенно при малых содержаниях извлекаемого металла. Проведенные опыты показали, что для характеристики процесса можно использовать и другие свойства реакционной смеси, определяемые просто и быстро. Такими свойствами являются изменение веса в ходе реакции и количество выделившегося SO_2 .

Представляется интересным выразить математически зависимость, которая существует между изменениями этих свойств и общим ходом процесса. Эта зависимость автором дается формулой

$$Z = \frac{13750(d + 2.25b)}{at} \%.$$

Зная d (изменение веса реакционной массы), b (вес серы, выделившийся в виде SO_2 , в г), a (исходная навеска) и t (содержание в навеске сульфида в %), можно определить процент превращения (Z) серы.

Проведенные с применением этой формулы расчеты показали, что количество прореагировавшей серы в процентах, найденное опытным путем, хорошо согласуется с расчетными данными.

А. Я. ЗВОРЫКИН, Н. К. ГРИГОРЬЕВА. Исследование газовой фазы при окислении сульфидных концентратов. В предыдущих работах авторов были выявлены основные изменения продукта реакции, которые происходят в процессе окисления сульфидных концентратов под влиянием определенных факторов, главным образом состава исходной смеси. Однако изменения, претерпеваемые реакционной массой, находят свое отражение также и в газовой фазе. Авторами были проведены опыты с анализом всего количества сернистого газа, образовавшегося в результате процесса за определенные промежутки времени. Одновременно, за те же промежутки времени определялись: изменения веса реакционной массы, толщина прореагировавшего слоя, водорастворимая часть, содержание отдельных компонентов в водорастворимой части. Опыты имели целью выяснение зависимости количества образовавшегося сернистого газа от следующих факторов: температуры, количества добавленного хлористого натрия, количества подаваемого воздуха, длительности процесса и действия различных окислов железа.

Полученные результаты показывают значение в процессе окисления сульфидов: хлористого натрия и различных окислов железа.

Ф. М. ПЕРЕЛЬМАН, Т. И. АРНОЛЬД. Исследование каталитической активности гидроокисей кобальта и других металлов группы железа методом фазико-химического анализа. Определена активность гидроокисей Co, Ni, Cu, Fe и Mn в реакции разложения гипохлорита натрия как в отдельности, так и в бинарных, тройных и четверных системах. Найденны закономерности, выражающие зависимость каталитической активности более сложных систем от составляющих простейших. Они состоят в сохранении несмещенного максимума, расширении сферы распространения активных составов и изменении активности как непрерывной функции состава. Характер изменения каталитических свойств указывает на образование в исследованных системах соединений типа твердых растворов.

Настоящая работа впервые дает в области катализа возможность предварительной ориентировки и сознательного подбора сложных многокомпонентных катализаторов желаемой степени активности.

Физико-химический анализ водных соляных равновесий

Э. Б. ШТЕРНИНА, Е. В. ФРОЛОВА. Растворимость в системе $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° . Растворимость кальцита в присутствии хлористого натрия и двуокиси углерода может быть рассчитана по следующим уравнениям:

$$-\log f = \frac{0.3582 \sqrt{2} \sqrt{\bar{\Gamma}}}{1 + A \sqrt{\bar{\Gamma}}}, \quad (1)$$

$$-\log a = 3.9031 - 0.3310 \log p_{\text{CO}_2}, \quad (2)$$

$$x = \frac{a}{f}, \quad (3)$$

где f — коэффициент активности бикарбоната кальция; $\bar{\Gamma} = \sum C_i Z_i^2$ — ионная сила раствора; C_i — молярная концентрация ионов сорта i ; Z_i — валентность ионов сорта i ; A — постоянная, связанная с размерами ионов; x — молярная доля бикарбоната кальция в растворе; a — активность.

Уравнение (1) представляет собой несколько видоизмененное уравнение Дебая и Хьюкеля. Уравнение (2) найдено авторами эмпирически. Соотношение (3) ясно из самого определения термодинамической активности.

Расчеты растворимости кальцита по приведенным уравнениям подтверждены экспериментально до концентрации $\text{NaCl} = 2$ моля в 1 л раствора и до $p_{\text{CO}_2} = 1$ ат.

Э. Б. ШТЕРНИНА, Е. В. ФРОЛОВА. Активность бикарбоната кальция в присутствии двуокиси углерода при 25° . При расчете растворимости кальцита в присутствии хлористого натрия и двуокиси углерода необходимо знать активность бикарбоната кальция, т. е. его содержание в растворе при нулевой ионной силе. Оказалось, что эта величина не является постоянной, а изменяется в зависимости от парциального давления двуокиси углерода. Найдено эмпирическое уравнение, связывающее активность бикарбоната кальция в растворе при 25° с парциальным давлением двуокиси углерода.

$$-\log a = 3.9031 - 0.3310 \log p_{\text{CO}_2}$$

где a — растворимость. Уравнение проверено экспериментально до $p_{\text{CO}_2} = 1$ ат.

Э. Б. ШТЕРНИНА, Е. В. ФРОЛОВА. Растворимость в системе $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° . Основным уравнением при расчете растворимости соли в присутствии других электролитов является зависимость коэффициента активности этой соли от ионной силы раствора. Для гипса эта зависимость выражается несколько иначе, чем для кальцита, а именно:

$$\log f = \frac{0.3582 \times 2\sqrt{I} \sqrt{\Gamma}}{1 + A\sqrt{\Gamma}}$$

(значения f , Γ и A см. предыдущие рефераты). Активность сульфата кальция определяется экспериментально по растворимости гипса в самых разбавленных растворах, где может быть использован предельный закон Дебая и Хюккеля, без учета размеров ионов. Активность в данном случае является постоянной и не меняется в пределах изученных концентраций: до 1 моля NaCl в 1 л раствора и до $p_{\text{CO}_2} = 1$ ат. Постоянная A вычисляется на основании размеров частиц, присутствующих в растворе. Расчеты растворимости гипса подтверждены экспериментально до указанных концентраций NaCl и CO_2 .

Э. Б. ШТЕРНИНА, Е. В. ФРОЛОВА. Растворимость двуокиси углерода в водных растворах солей. В связи с изучением растворимости в системе $\text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ возник вопрос о влиянии солей на растворимость двуокиси углерода в воде. Опыты авторов показали, что растворимость двуокиси углерода в воде при 25° понижается от присутствия хлористого натрия, но повышается в растворах, содержащих хлористый натрий и бикарбонат кальция, оставаясь при этом меньше растворимости в чистой воде.

А. В. НИКОЛАЕВ, О. К. ЯНАТЬЕВА. Получение гидроокиси магния и соляной кислоты из рассолов. В 1941—1943 гг. авторами разработана методика получения хорошо фильтрующихся осадков гидроокиси магния и гипса буферным методом, что позволило перейти к решению чисто практических вопросов.

Переработка девонских вод боенской скважины (Московский солеваренный завод) на гидроокись магния и соляную кислоту разработана в лабораторном масштабе по двум схемам: а) выделение гидроокиси магния действием известкового молока на природный рассол с последующим выделением поваренной соли. Из маточника (до 110% CaCl_2) действием серной кислоты получают соляную кислоту с последующей фильтрацией гипса; б) природный рассол подвергается выпарке на поваренную соль; из маточника сначала выделяется гидроокись магния, а после фильтрации ведут процесс на получение соляной кислоты. Опыты показали, что в обоих случаях получаются хорошо фильтрующиеся осадки. Удалось избежать разбавления раствора CaCl_2 путем гашения извести в маточнике. Можно употребить для получения соляной кислоты 96% серную кислоту. Гидроокись магния имеет многообразные, хорошо известные применения, а соляная кислота может идти для очистки от накипи котлов и других потребительских нужд.

Большой дефицит соляной кислоты заставил разработать метод получения концентрированной соляной кислоты из растворов хлористого кальция действием серной кислоты. Ввиду большого количества осадка предложен оборот готовой кислоты, и удалось получить соляную кислоту до 20% (М. И. Пожов).

Изучена растворимость гипса в соляной кислоте в присутствии поваренной соли и хлористого кальция. Как лабораторными, так и заводскими опытами (М. И. Попов) показано, что может быть получена 100%-ная соляная кислота, и качество ее удовлетворяет стандарту по SO_4 -иону. Испытано также удаление сернокислого иона витеритом. Этот метод получения соляной кислоты интересен по следующим причинам: 1) сырьем для получения соляной кислоты являются отходы (например шелока от производства бертолетовой соли); 2) простота аппаратуры (деревянные чаны) и небольшие капиталовложения; 3) быстрое и простое осуществление строительства (ввод в эксплуатацию через несколько месяцев вместо полутора лет по обычной схеме).

Эти особенности могут сделать метод перспективным.

О. К. ЯНАТЬЕВА. **Равновесия в четверных водных системах из хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.** Исследование систем было предпринято в связи с изысканием новых сплавов солей, применяющихся в качестве флюсов при газовой сварке алюминиевых и магниевых изделий. Так как при сварке солевые смеси предварительно замешивают с водой, требовалось проследить изменение от температуры растворимости, вязкости и удельного веса растворов применяющихся для этой цели хлоридов K, Na, Li, Ca и Ba.

Детальному изучению были подвергнуты четверные системы $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0.25° и 50° .

К насыщенному раствору пары солей NaCl и KCl, входящей в состав каждой изучаемой четверной системы, прибавлялись соответствующие соли до насыщения. Растворимость этой пары солей в чистой воде (до $105-108^\circ$) меняется таким образом, что для KCl она растет, а для NaCl падает с температурой.

Хлористый кальций резко понижает растворимость обеих солей, различие в их поведении исчезает, и содержание всех трех солей в точках насыщения закономерно повышается с температурой. Высаливающее действие LiCl на хлористые натрий и калий аналогично CaCl_2 , состав эвтонического раствора четверной системы при 50° соответствует: 10,9% NaCl, 3,32% KCl и 45,59% LiCl.

В присутствии BaCl_2 содержание KCl в эвтонических растворах растет с температурой, а NaCl падает; при 50° раствор имеет следующий состав: 7,91% NaCl, 18,74% KCl и 8,87% BaCl_2 . Наибольшее значение здесь для KCl; для NaCl и BaCl_2 они почти одинаковы. Следовательно, влияние BaCl_2 существенно отличается от хлористых лития и кальция. Действие последних аналогично хлористому магнию, почти полностью вытесняющему обе соли из растворов в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, можно констатировать, что хлориды лития, кальция и магния в отличие от хлористого бария в четверных системах при температурах до 50° почти полностью высаливают из растворов хлориды щелочных металлов. Полученные диаграммы систем дают необходимые сведения для подбора и соблюдения правильного соотношения солей при указанных температурах, что весьма важно для процесса сварки. Они дополняют всю картину поведения солевых сплавов — флюсов.

О. К. ЯНАТЬЕВА. **Исследование равновесий в системе K, Na, Mg || Cl_2 , $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (морской воды).** Мощные отложения сернокислых и хлористых калийномагниево-натриевых солей в районе Урало-Эмбы могут быть источником для получения сульфата калия, сложных концентрированных удобрений и других соединений.

Для теоретического обоснования процесса получения солей из этого сложного комплекса изучались водные системы, охватывающие основные

компоненты, входящие в состав соляной массы, а именно: системы из хлоридов и сульфатов калия, натрия и магния; при этом особое внимание уделялось изучению условий кристаллизации твердых растворов глазеритового типа, имеющих большое значение в качестве удобрений в сельском хозяйстве.

Полученные экспериментальные результаты вместе с данными литературы дают полную характеристику всех равновесий в пятикомпонентной взаимной системе при 25°. Нами воспроизведены границы существования всех солей в системе и построена пространственная модель призмы. Последняя включает 15 объемов кристаллизации солей, существующих в системе при 25°; глазерита ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$), шенита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), астраханита ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), кайнита ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), леонита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), бишофита, мирабилита, тенардита, эпсомита, гексагидрита ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$), кизерита, KCl , $NaCl$ и K_2SO_4 . Самым большим объемом, заполняющим центральную часть призматической диаграммы, является объем, кристаллизации глазерита. Это показывает, что в процессе переработки солей большую роль будет иметь глазерит, получающийся наиболее легко.

При получении сернокислого калия конверсией сложных природных солей и их смесей, например сильвинита с сернокислым магнием или с шенитом, сильвина с астраханитом, карналлита с мирабилитом или с *sel mixte* и т. д., во всех случаях при соответствующих условиях промежуточной фазой всегда будет глазерит. Кристаллизация сернокислого калия должна происходить либо при разложении глазерита чистой водой, либо при дальнейшем его конвертировании при помощи хлористого калия по существующим методам. Изученная диаграмма системы дает возможность выбрать наиболее выгодные условия получения необходимых солей. Она может служить также для физико-химического обоснования процесса извлечения солей из природных рассолов, щелоков и конечных маточников (хвостов) соответствующих соляных производств.

Для выяснения оптимальных условий получения нужных солей при различных температурах исследование продолжается.

А. В. НИКОЛАЕВ, Э. Б. ШТЕРНИНА, Е. В. ФРОЛОВА. Придание гругтам непроницаемости для жидкостей методом пленки (внедрение).

В целях обеспечения долговечности работы известкового экрана, изолированного по методу пленки, изучались способы борьбы с капиллярной отдачей воды из известкового слоя в широких стеклянных трубках (10 см диаметром, опыты длились более года). Под слоем известки помещено 5 см глины, перемешанной с мазутом; установлено, что при наличии пленки в течение срока испытания даже без увлажнения бензин не протек сквозь нее (слой 0,5 м) и мазут из слоя глины не прошел через слой известки. Интересные результаты дал следующий опыт этой серии. Над глиной, пропитанной мазутом, был помещен слой известкового теста (1:3), пленка из гидроокисей железа отсутствует. Поверх этого экрана непосредственно залит бензин слоем 0,5 м. В течение года система оставалась неизменной и уровень бензина постоянным. Через год нефть поднялась сквозь известковый слой, и смесь нефти и бензина дала небольшую фильтрацию. Этот опыт со всей наглядностью показывает роль защитной пленки (ср. с опытом, описанным выше).

М. И. РАВИЧ, В. Я. КЕТКОВИЧ. Изучение свойств концентрированных водных растворов на границе с расплавленным состоянием. Работа проводилась в двух направлениях: по подысканию подходящего объекта для исследования (низкоплавкие и хорошо растворимые в воде соли) и по изучению свойств избранной системы. В качестве объекта исследования была избрана тройная система $NH_4HCO_3 - NH_4CNS - NH_4NO_3$. Диаграмма

плавкости (ликвидус) этой системы была изучена визуально-политермическим методом; она состоит из полей NH_4HCO_3 , NH_4CNS и полей модификации NH_4NO_3 (с эвтектикой 32°C) (состав: NH_4NO_3 — 27,8 вес. $\%$, NH_4HCO_3 — 36,0 $\%$, NH_4CNS — 36,2 $\%$). В двойной системе NH_4CNS — NH_4NO_3 обнаружены твердые растворы. Следует отметить, что при получении чистой и сухой соли NH_4NCO_3 встретились затруднения, которые пришлось преодолеть введением некоторых изменений в существующие методы синтеза и анализа этой соли.

Попутно была проведена небольшая работа по изучению термической устойчивости солей, входящих в систему. Опыты показали, что в тех температурных пределах, в которых изучались свойства системы (от 30 до 90°C), соли устойчивы, не разлагаются и не изомеризируются ($\text{NH}_4\text{CNS} \rightleftharpoons (\text{NH})_2\text{CS}$). По изучению свойств системы было проведено определение электропроводности от расплава до воды при 10 температурах для эвтектического состава.

Ход кривых электропроводности характеризуется максимумом.

Кривая абсолютного температурного коэффициента повторяет ход кривых электропроводности. В настоящее время изучаются вязкость и удельный вес в тройной системе.

М. И. РАВИЧ, Ф. Е. БОРОВАЯ. Изобары кипения насыщенных водных растворов нитратов и нитритов калия и натрия. Температуры кипения водных растворов находятся в зависимости от их концентрации. По этой причине в тройной системе (2 соли с общим ионом + вода) температуры кипения насыщенных растворов должны быть наиболее высокими в точке совместного выделения двух солей.

В случае легкоплавких, растворимых в воде солей температуры кипения насыщенных растворов должны быть особенно велики и достигать в точке совместного выделения двух солей таких величин, которые мало отличаются от температуры плавления безводной смеси. Концентрация солей в кипящих растворах должна приближаться при этом к 100%. Такой случай был обнаружен авторами в тройной системе KNO_3 — NaNO_3 — H_2O .

При нормальном давлении температуры кипения насыщенных растворов KNO_3 и NaNO_3 равны 116 и 121° соответственно. В случае совместного выделения KNO_3 и NaNO_3 температура кипения достигает 164° и соответствующий раствор имеет концентрацию 94,5%, т. е. содержит только 5,5% воды. Это обстоятельство, имеющее к тому же непосредственное практическое значение (при регенерации селитры из закалочных ванн при термической обработке металлов), выдвинуло для изучения водные растворы столь высоких концентраций, что их нельзя рассматривать оторванно от безводных смесей солей.

Определение температур кипения насыщенных растворов представляло собой видоизменение обычного визуально-политермического метода определения растворимости.

Методика работы состояла в том, что через раствор при заданном давлении пропускался водяной пар, проходящий предварительно через змеевик, погруженный в ту же баню с HTS (сплав из 53% KNO_3 , 7% NaNO_3 и 40% NaNO_2), в которую погружен и сосуд с исследуемым раствором. При определении первых точек кипения нужно было исходить из разбавленных растворов и температуру бани постепенно повышать (до появления кристаллов). При определении вторых точек кипения нужно исходить из очень концентрированных растворов (один, два и даже доли процента воды) и температуру бани постепенно понижать также до появления первых кристаллов. Концентрация насыщенного раствора определялась графически (по температуре) из кривой начала кристаллизации разреза, характеризующегося тем же соотношением солей. При давлениях выше 1100—1200 мм пропускание водяного пара через раствор дава-

дить не удалось, и в этом случае определены только первые точки кипения — без пропускания водяного пара, причем для избежания перегрезов в колбу с раствором помещались куски неглазурованного фарфора (примерно $\frac{1}{4}$ по объему).

Срединные разрезы тройной системы $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ изучены полностью, так как для них максимальное давление насыщенных растворов незначительно превышает нормальное атмосферное давление. Разрезы, лежащие ближе к боковым сторонам, изучены частично, так как для них максимальная упругость пара достигает значительной величины.

Построенные на треугольнике Гиббса изобары кипения насыщенных растворов показали, что для системы $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ возможен непрерывный переход от раствора к расплаву (без выделения твердой фазы) уже при давлениях около 800 мм, т. е. весьма мало превышающих обычное атмосферное давление. Сопоставление максимальных давлений насыщенных растворов с температурой плавления соответствующей безводной смеси указывает, что уже незначительное понижение температуры плавления смеси $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ путем добавок других солей, должно обусловить возможность непрерывного перехода от раствора к расплаву при нормальном и даже пониженном давлении.

Аналогичным образом проведенное исследование над эквимолекулярной смесью $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ в присутствии возрастающих количеств эквимолекулярной смеси $\text{KNO}_2 + \text{NaNO}_2$ показало, что при достаточном содержании нитритов максимальная упругость пара насыщенных растворов может быть понижена до 200 мм и ниже.

Возможность непрерывного перехода от раствора к расплаву для смесей нитратов и нитритов калия и натрия при нормальном и пониженном давлении имеет практическое значение не только для регенерации селитры, но и для промышленной эксплуатации нитритного теплоносителя.

М. И. РАВИЧ. Диаграммы состояния тройных систем: $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах выше 100° . Растворимость легкоплавких хорошо растворимых солей и их смесей вследствие незначительной упругости пара насыщенных растворов при температурах, близких к температурам плавления безводных солей (на границе с расплавленными состоянием), может быть изучена в запаянных стеклянных сосудах.

Диаграммы ликвидус тройных систем $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (частично изучена в 1943 г.) и $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ были установлены визуальнополитермическим методом в запаянных сосудах Степанова по разрезам с постоянным отношением солей. Частично эти диаграммы были проверены изотермическим методом, причем равновесие устанавливалось в запаянных стеклянных ампулах, погруженных в термостат. В качестве термостатной жидкости применялся сплав HTS (53% KNO_3 , 7% NaNO_3 и 40% NaNO_2). После установления равновесия жидкий раствор (при той же температуре) сливался в одно из колен ампулы, кристаллы оставались в другом колене. После охлаждения ампула вскрывалась: жидкая фаза и остаток анализировались отдельно. Для сравнения было произведено (также аналитическим путем) исследование состава твердых фаз, находящихся в равновесии с жидким расплавом, в безводных двойных системах. Для учета приставшего к кристаллам расплава была введена добавка незначительных количеств третьего компонента (для нитратной системы 0,3% NaCl , для нитритной системы 0,5% Na_2SO_4). Содержание Cl^- и SO_4^{2-} как в жидкой фазе, так и в остатке определялось с помощью микроаналитических методов.

В системе $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ изотермы растворимости при температурах выше 150° имеют характер непрерывных кривых. Состав твердых фаз при 200° подтверждает наличие непрерывного ряда твердых растворов. На изотерме 150° обнаружен разрыв; здесь выделяются 2 твердые фазы: почти чистой NaNO_3 и твердый раствор NaNO_3 в KNO_3 , concentra-

дия которого доходит до 37 мол. %. При 100° (ниже температуры полиморфного превращения KNO_3) кристаллизуются практически чистые KNO_3 и $NaNO_3$. Кривые распределения для изотерм 150 и 200°, а также для безводной двойной системы указывают на уменьшение концентрации твердых растворов с понижением температуры.

В системе $NaNO_3 - NaNO_2 - H_2O$ изотермы растворимости выше 175° имеют характер непрерывных кривых. Ниже 175° на изотермах обнаруживается разрыв, отвечающий минимальной точке диаграммы плавкости двойной системы. Кривые распределения для изотерм 162 и 200°, а также для безводной системы $NaNO_3 - NaNO_2$, подтверждая форму изотерм растворимости, указывают также на уменьшение концентрации твердых растворов с понижением температуры. При 162° кристаллизуется практически чистый $NaNO_3$ и твердый раствор $NaNO_3$ в $NaNO_2$ очень незначительной концентрации. Неясным остается изменение состава твердых фаз в переходной точке, обнаруженной на кривой ликвидус двойной системы $NaNO_3 - NaNO_2$, и на соответствующих участках изотерм растворимости в тройной системе.

Исследование соляных месторождений

И. Н. ЛЕПЕШКОВ, Н. В. БОДАЛЕВА. Физико-химическая характеристика и генезис соляных отложений Индерского месторождения. В 1944 г. были продолжены экспедиционные и лабораторные исследования по выяснению характера соляных отложений Индерского калийного месторождения. Природные соли, полученные в результате бурения новых скважин (Институт горнохимического сырья НКХП), были подвергнуты исследованию химическим, термическим и кристаллохимическим методами. Выявлен ряд новых, весьма интересных парагенезов природных солей, как, например: 1) полигалит, каинит, сильвинит, ангидрит; 2) полигалит, кизерит, сильвинит, ангидрит и другие, которые не были известны до сих пор в соляных отложениях Индера.

В связи с промышленным освоением Индерского месторождения весьма важно определить имеющиеся здесь первичные и вторичные природные соли. На основании полученных данных есть основания считать, что полигалит и карналлит являются первичными, а каинит, глазерит и кизерит — вторичными солями.

Все яснее выявляется наличие трех бассейнов в южной части Пермского моря (Волго — Эмбы) с различными по химическому составу соляными отложениями: 1) полигалито-галитовые отложения (Чкаловская обл., Башкирская АССР); 2) полигалито-сильвинито-карналлитовые отложения (Актюбинская и Гурьевская области); 3) карналлито-кизеритовые отложения (Саратовская обл.).

Подобный порядок и характер образования калийных залежей из рассолов Пермского моря можно объяснить, если допустить возможность сляивания более концентрированных морских рассолов с северо-востока на юго-запад.

И. Н. ЛЕПЕШКОВ, Н. В. БОДАЛЕВА. Выяснение условий образования природных калийномагнелиевых солей. В связи с нахождением в соляных месторождениях Волго-Эмбы залежей калийных солей были проведены исследования по выяснению условий образования первичных калийномагнелиевых солей: кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$), каинита ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) и др.

Для выяснения условий появления первичного кизерита были изучены равновесия в некоторых узловых точках четверной системы: $Na_2Cl_2 + MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2 + H_2O$ при 35° и в тройной системе $MgCl_2 - MgSO_4 - H_2O$ при 55°. В узловой точке четверной системы при составе жидкой фазы:

$MgSO_4 = 18.9$ мол., $Na_2Cl_2 = 7.1$ мол. и $MgCl_2 = 54.6$ мол. на 1000 мол. H_2O при 35° образование кизерита происходит лишь при внесении затравки. В тройной системе при составе раствора: $MgCl_2 = 57.35$ г., $MgSO_4 = 7.75$ г. на 100 г H_2O образуется при 55° не кизерит, а $MgSO_4 \cdot 5/4 H_2O$. При нагревании раствора и твердой фазы до 80° последняя переходит в кизерит. Опыты по получению первичного каинита в узловой точке R морской системы при 55° не дали положительных результатов (опыты выдерживались до 3 мес.). По всей вероятности, необходимо вести более длительные опыты с внесением затравок каинита.

Нами были получены и детально исследованы (химическим, термическим и кристаллооптическим методами) различные гидраты сернокислого магния (7, 6, 5-и 4-водные).

Образование залежей кизерита в Озинском калийном месторождении (Саратовская область) и других месторождениях Волго — Эмбы могло происходить при температурах выше 35° .

Выяснение условий образования каинита и других калийных солей, обнаруженных в месторождениях Волго — Эмбы, требует дальнейших исследований.

В. И. НИКОЛАЕВ, Е. Н. ТВЕРДОВА. Проблема сульфата в Приаралье. В работе освещено состояние сульфатной промышленности на аральских сульфатниках, указывается на неотложную необходимость проведения воды в район сульфатных промыслов и намечается 2 варианта снабжения водой сульфатных промыслов.

В. И. НИКОЛАЕВ, Х. Б. ФРАДКИНА. Пути кристаллизации солей из рассолов Аральского моря при 35° . Изучены пути кристаллизации солей из рассолов Аральского моря при 35° . Дано исчерпывающее объяснение генезиса аральских сульфатников и оз. Джаксы-кльч. Показано, что астраханит из аральских рассолов выделялся как первичная твердая фаза. В качестве первичной же фазы происходит и выделение каинита. Эвтоника является метастабильной пентагидратной (имеющей среди твердых фаз $MgSO_4 \cdot 5H_2O$).

Исследование указывает пути использования твердых и жидких фаз оз. Джаксы-кльч для получения мирабилита, эпсомита, каинита (или KCl) и хлористого магния.

В. И. НИКОЛАЕВ, Е. Н. ТВЕРДОВА. К вопросам промышленного использования минерала астраханита на мирабилит. Экспериментальное исследование авторов показало, что куски минерала астраханита легко разлагаются и переходят в водный раствор при пропускании струи воздуха. Прислойки $NaCl$ в астраханите растворяются в воде в первую очередь, вследствие чего большие куски астраханита распадаются на малые, которые далее при легком размешивании переходят также в раствор.

М. А. КЛОЧКО. О возможности изменения водного и солевого баланса Азовского моря. Малая глубина Азовского моря и большой объем речного стока благоприятствуют возможности искусственного изменения солености, объема и водного зеркала этого моря. Прекращение притока более соленой черноморской воды в Азовское море при сохранении современной величины речного стока приведет к опреснению Азовского моря.

Для расчета времени, необходимого для заданного уменьшения содержания солей в проточном водоеме, сохраняющем постоянный объем, можно пользоваться формулой, аналогичной формуле Бунзена для промывания аналитических осадков,

$$n = \frac{\lg a - \lg b}{\lg(A+B) - \lg B},$$

где n — число лет, необходимых для уменьшения содержания солей в водоеме от $a\%$ до $b\%$; A — объем водной массы водоема, а $B = C + Y - U$, где B — объем воды, ежегодно спускаемой из водоема, C — объем годового речного стока, Y — объем атмосферных осадков, выпадающих за год на поверхности моря, а U — объем испаряющейся за год с этой поверхности массы воды. Для Азовского моря уменьшение содержания солей в воде от 1.12 до 0.1% потребует около 21 года. При уменьшении речного стока вследствие использования вод Дона и Кубани на орошение или при сбросе этих вод в другие бассейны, Азовское море будет осолоняться при сохранении притока воды в него из Черного моря и усыхать при прекращении этого притока. Процесс усыхания может быть использован для применения части или всей территории Азовского моря для нужд сельского хозяйства, для получения минеральных солей и для геологоразведочных и горных работ.

А. Г. БЕРГМАН, Г. А. БУХАЛОВА, М. Н. НУРГАЛИЕВА. **Обследованне соляных месторождений тяньшанской неогеновой галитсульфатной свиты.** Многочисленные (свыше 30) соляные месторождения Тяньшанской соленосной свиты распространены по дольоте от Камышкурганского месторождения в северо-западной части Ферганской долины до районов в 200 км на восток от озера Иссык-куль, а по широте от северных предгорий Киргизского (б. Александровского) хребта до южных склонов пограничного хребта Кок-шал-тау. Они образовались в первую стадию кристаллизации неогенового, Акчагылского возраста, внутреннего моря, отличавшегося высокой сульфатностью. Большинство месторождений содержит кроме солей, предшествующих садке, отложения гипса и ангидрита, пласты галита (NaCl) и мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); имеются и находки глауберита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$). Продукты дальнейших стадий кристаллизаций — тенардит (Na_2SO_4) и астраханит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) установлены пока только для месторождения Кетмень-тюбе (Шамшакал в 125 км вверх по р. Нарыну от жел.-дор. ст. Таш-Кумыр). Обследованные месторождения Джелды-су (в 28 км на юго-восток от Фрунзе), Кочкорское (в 80 км на запад-юго-запад от Иссык-куля), а также месторождения Камышкурганское (в 40 км на северо-запад от Коканда) и Чуль-адыр (в 80 км на восток от оз. Иссык-куль) содержат в рассолах весьма незначительные количества калия, брома и бора при среднем содержании рассолов: 21—22% NaCl . 3—4% Na_2SO_4 , 0.2—0.5% MgSO_4 , 0.03% KCl .

Галит встречается обычно в виде крупных линз (в среднем 40×100 м и мощностью 8—10 м) в глинистой соленосной толще, разрабатываемых в Джелды-су и Кочкорке.

Месторождения Тяньшанской свиты заслуживают детального исследования как с научной геохимической стороны, а также ввиду их промышленной ценности при наличии многочисленных угольных месторождений и огромных запасов дешевой гидроэнергии.

Физико-химический анализ расплавленных солей

А. Г. БЕРГМАН, М. Н. НУРГАЛИЕВА. Гомеоморфные превращения в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$. Гомеоморфные превращения кристаллических солей отличаются от гетероморфных тем, что на изменение (снижение) температуры их влияют как вещества, образующие твердые растворы, так и вещества, которые никакими твердыми растворами не образуют. Экспериментально этот факт был ранее установлен для систем $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{KNO}_3$, $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{KBr} - \text{NaBr}$. В исследованной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$ впервые установлено взаимное влияние обеих солей на их гомеоморфные превращения. K_2SO_4 , как нами впервые

устанавливается, имеет гомеоморфное превращение при $+54^{\circ}$, ясно выступающее на кривой растворимости. В тройной системе гомеоморфное превращение K_2SO_4 снижается до $+2^{\circ}$, а гомеоморфное превращение KCl с 27° до $+10^{\circ}$.

В развитие этой работы М. Н. Нургалевой и Ф. А. Кондрар в Киргизском филиале АН СССР было показано, что гомеоморфное превращение KCl снижается и от введения такого гомеополярного вещества, как спирт.

Полученные данные в еще большей степени повышают интерес к исследованию причин влияния третьего компонента на гомеоморфные превращения.

А. Г. БЕРГМАН, Е. О. БАНАШЕК, Г. А. БУХАЛОВА, Е. И. СПЕРАС-СКАЯ. Исследование обменного разложения во взаимных системах с фторидами. Включение фторидов во взаимный обмен привело к выявлению ряда новых типов взаимных систем к значительному углублению понимания химического взаимодействия солей в расплавах. Впервые были получены сингулярные системы без расслоения ($K, Ca \parallel F, Cl$ — И. Э. Краузе и А. Г. Бергман, $K, Na \parallel F, NO_3$ — Р. Н. Нянкoвская и А. Г. Бергман), что дало основание установить, что сингулярность и расслоение во взаимных системах не связаны между собой. Несмотря на заметный условный термический эффект реакции обмена в системе $Na, Ba \parallel F, Cl$ 3.5 кал. в сторону образования пары $Na_2Cl_2 - BaF_2$, благодаря образованию резко выраженного соединения $BaF_2 \cdot BaCl_2$ триангуляция среди многочисленных исследованных авторами систем впервые приводится не по диагонали, а по сечению $Na_2Cl_2 - BaF_2 \cdot BaCl_2$. Последнее выражено на пространственной модели в виде хребта. Следующим по стабильности является сечение $Na_2F_2 - BaF_2 \cdot Cl_2$, а наименее стабильным — сечение $Na_2Cl_2 - BaF_2$.

В системе $Na, Ca \parallel F, Cl$ (условный термохимический эффект равен 10.9 кал), как и в ранее изученной $K, Ca \parallel F, Cl$ (20.3 кал.), стабильным и сингулярным сечениям отвечают пары: $Na_2Cl_2 - CaF_2$ и $K_2Cl_2 - CaF_2$. Резко выраженные бинарные соединения $KF \cdot CaF_2$ и $KCl \cdot CaCl_2$ не оказывают влияния на триангуляцию систем, равно как и плавящаяся с разложением соединения $CaF_2 \cdot CaCl_2$.

Характерно для системы $Na, Ca \parallel F, Cl$: а) появление на поверхности ликвидус соединения $xNaCl, yCaF_2$, образующегося в стабильном сечении $Na_2Cl_2 - CaF_2$ ниже эвтектической линии; б) появление точки перегиба на этом стабильном сечении, что указывает на приближение компонентов стабильной пары к пределу взаимной растворимости их в жидком состоянии.

Исследовано большое число диагональных сечений взаимных систем: $NaF - PbCl_2, CdCl_2, AgCl, TiCl, BaCl_2, NaF - MgSO_4, CdSO_4, ZnSO_4, BeSO_4, NaF - Ba(NO_3)_2, KPO_3, MgF_2 - Na_2SO_4, BaF_2 - NaNO_3$, которые показали, что стабильными являются системы с фторидами, тогда как в системах с хлоридами стабильны противоположные диагонали; например, $Na_2Cl_2 - Ba(NO_3)_2$ и $(NaNO_3)_2 - BaF_2, Na_2Cl_2 - MgSO_4$ и $Na_2SO_4 - MgF_2$. Встречен ряд систем, представляющих интерес для детального исследования. Исследование продолжается.

А. Г. БЕРГМАН, Е. И. БАСОВА, Е. О. БАНАШЕК. Исследование четверной взаимной системы из сульфатов, хлоридов и нитратов натрия и калия. Гомеоморфные превращения и новый тип проходных четверных точек. Наряду с практическим значением в связи с проблемой частичной замены селитры в закалочных ваннах система представляет теоретический интерес, так как возможностью изучения на поверхности ликвидус довольно значительного объема кристаллизации двойной соли сульфатов

натрия и калия, глазерита, который в отсутствие низкоплавких солей выделяется лишь в твердом состоянии ниже поверхности ликвидуса.

Исследование производилось путем изучения отдельных внутренних сечений через призму состава четверной взаимной системы. Всего было исследовано 9 сечений, из них 6 диагональных, 2 „книжных“ и 1 сечение параллельно основанию. Из шести солей, входящих в состав системы, три пары: сульфаты, хлориды и нитраты натрия и калия, образуют непрерывный твердый раствор, распадающийся ниже линии ликвидуса. В тройных взаимных системах распад твердых растворов происходит уже на поверхности ликвидуса, на большем или меньшем расстоянии от соответствующих бинарных сторон. В четверной взаимной системе область распада твердых растворов увеличивается. Здесь глазерит также имеет свою область первичной кристаллизации. Наконец, бинарная система $KCl-KNO_3$ характеризуется образованием двойной соли $KCl \cdot KNO_3$. Во взаимной системе нитратов и хлоридов натрия и калия эта соль под влиянием действия натриевых солей становится неустойчивой, на что указывает выклинивание поля первичной кристаллизации $KCl \cdot KNO_3$, имеющего трехгранную форму и характеризующегося одной тройной „проходной“ точкой. В отсутствии солей натрия двойная соль $KCl \cdot KNO_3$ является устойчивой. Внутри четверной взаимной системы под влиянием накопления натриевых солей объем кристаллизации двойной соли должен выклиниваться и образовать одну четверную „проходную исчезающую“ точку.

В водной среде существование соединения $KCl \cdot KNO_3$ неизвестно. Каких-либо других фаз помимо перечисленных в четверной взаимной системе найдено не было. Таким образом, система характеризуется 8 объемами кристаллизации, из которых 6, принадлежащих к исходным солям, вернее, их ограниченными твердым раствором, попарно сливаются вблизи соответствующих ребер в три объема кристаллизации непрерывных твердых растворов, 7-й принадлежит глазериту, а 8-й — двойной соли $KCl \cdot KNO_3$.

Со стороны взаимной системы $Na, K \parallel Cl, SO_4$ внутри системы в связи с образованием глазерита возникают две неинвариантные четверные „возникающие проходные“ точки. Древо кристаллизации этой системы, наиболее сложное из изученных для четверных взаимных систем, имеет боковое замкнутое кольцо. Имеется только одна эвтектическая четверная точка 200° , три четверных переходных точки и три четверных проходных точки.

Гомеоморфные превращения установлены для $NaNO_3$ при 21 и 275° , KNO_3 при 44 и 318° (Н. М. Нургалиева, Х. С. Аграев), $K_2SO_4 - 54^\circ$, $KCl - 27$ и 380° .

Н. П. ЛУЖНАЯ, И. П. ВЕРЕЩЕТИНА, Н. И. ЕВСЕЕВА. Система $Na, K, Zn \parallel SO_4, Cl$ как основа для выбора сплавов для ванн термической обработки металлов в интервале $350-700^\circ$. Работа поставлена в связи с необходимостью изыскания для Наркомтанкопрома и Наркомчермета состава для ванн термической обработки из таких композиций солей, которые застывали бы ниже 350° и не разлагались при 700° . Отвечающим этим требованиям оказались расплавы сульфатов цинка, натрия и калия с небольшими добавками хлоридов. Путем детального исследования тройной системы $Na, K, Zn \parallel SO_4$ с добавками установлены оптимальные составы: $17.2-31.5$ вес. % $K_2SO_4 + 22.3\%$ $Na_2SO_4 + 39.7\%$ $ZnSO_4 + 6.5\%$ KCl ; т. пл. 338° и № 3— 19.4% $K_2SO_4 + 26.9\%$ $Na_2SO_4 + 41.4\%$ $ZnSO_4 + 12.3\%$ KCl ; т. пл. 310° . Оба сплава устойчивы при 800° .

Определены удельные веса этих сплавов от 350 до 700° , частично определены вязкость и унос сплавов отжигавшейся в них стальной пластиной. Удельный вес расплавов в $1.3-1.4$ раза выше, чем у KNO_3 в одинаковых условиях, и колеблется с изменением температуры от 2.4 до 2.5 . Унос сплавов в $4-5$ раз выше такового у селитры. Повышенная вязкость этих сплавов, вредно отзывающаяся на возможности широкого применения

их в качестве ванн для термообработки, объясняется сильной склонностью к образованию стекол. Последний факт представляет сам по себе несомненно большой интерес, так как низкоплавкие неорганические стекла мало изучены. Будучи негигроскопичными и довольно устойчивыми, они могут служить прекрасным объектом для изучения природы и строения стекол.

К. А. ЕВДОКИМОВА, А. Г. БЕРГМАН. Исследование тройных взаимных систем с бихроматами. Введение бихроматов в соляные ванны для термической обработки алюминиевых и магниевых сплавов представляет большой практический интерес. Сплавы системы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ используются для термообработки магниевых сплавов. Установлено, что эти соли образуют не эвтектическую систему, а дают соединение 1:1, плавящееся при 310° с диссоциацией; эвтектика $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ отвечает 308° и 26% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Точка плавления чистого $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна 360° ; на ветви $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ резко выраженный перегиб при 340° указывает на полиморфное превращение.

I. Стабильная пара $(\text{Na}_2\text{NO}_3)_2 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ системы $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{NO}_3$. Cr_2O_7 образует эвтектику при 222° и 36% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Благодаря появлению поля соединения бихроматов в системе имеются одна проходная точка и две эвтектические (в мол. %):

223° (прох.)	и	20% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 52\%$ $(\text{NaNO}_3)_2 + 28\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
220° (эвт.)		13% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 56\%$ $(\text{NaNO}_3)_2 + 31\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
204° (эвт.)		45% $(\text{NaNO}_3)_2 + 25\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 30\%$ $(\text{KNO}_3)_2$

Последний сплав ценен для термообработки дуралюминиевых сплавов.

II. Стабильное сечение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$ системы $\text{Na}, \text{K}, \text{Cl}, \text{Cr}_2\text{O}_7$ образует эвтектику при 352° и 17% Na_2Cl_2 . Во взаимной системе имеются одна переходная и две эвтектические точки:

350°	—	15.5% $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + 81.5\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\%$ K_2Cl_2
302°	—	5% $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + 38.5\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 56.5\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
300°	—	5% $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + 25\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 70\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Практическое значение имеют последние два сплава как более легкоплавкие.

К. А. ЕВДОКИМОВА, А. Г. БЕРГМАН. Исследование четверных взаимных систем с бихроматами, нитратами, хлоридами, сульфитами. Для разработки составов закалочных соляных ванн были частично исследованы две четверные взаимные системы:

I. $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cr}_2\text{O}_7, \text{NO}_3, \text{Cl}$. Изучены следующие внешние грани: 1) $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - (\text{NaNO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — тройная эвтектическая точка 246° и 4% $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + 44\%$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 52\%$ $(\text{NaNO}_3)_2$; 2) $\text{K}_2\text{Cl}_2 - (\text{KNO}_3)_2 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — тройная проходная точка 272° и 23.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 68\%$ $(\text{KNO}_3)_2$ и 8.5% K_2Cl_2 , в которой выкалывается поле $\text{KNO}_3 \cdot \text{KCl}$, и тройная эвтектическая точка 264° 28% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 65\%$ $(\text{KNO}_3)_2 + 7.0\%$ K_2Cl_2 ; 3) боковые взаимные системы $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{NO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{Cr}_2\text{O}_7$ (см. предыдущий реферат).

Внутри призмы исследованы три диагональных сечения:

1) $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — стабильное сечение, имеющее характер тройной системы с эвтектической точкой 220° и 34.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 62% $(\text{NaNO}_3)_2$ и 3.5% Na_2Cl_2 ; 2) $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — метастабильное сечение, содержит: большое поле продукта обмена NaCl (на боковой стороне $(\text{NaNO}_3)_2 - \text{K}_2\text{Cl}_2$ в интервале от 6 до 57% K_2Cl_2), а также две тройные моновариантные точки: 328° и 67% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 17\%$ $(\text{NaNO}_3)_2 + 16\%$ K_2Cl_2 214° и 31% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 63\%$ $(\text{NaNO}_3)_2 + 6\%$ K_2Cl_2 ; 3) $(\text{KNO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. На стороне $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - (\text{KNO}_3)_2$ имеется выделение продукта обмена KCl в интервале от 12 до 37% Na_2Cl_2 .

Две тройные моновариантные точки: 242° и 22.5% $K_2Cr_2O_7 + 68.5\%$ $(KNO_3)_2$ и 9% Na_2Cl_2 340° и 75% $K_2Cr_2O_7 + 8.5$ $(KNO_3)_2$ и 16.5% Na_2Cl_2 .
 II. $Na, K \parallel Cr_2O_7, NO_3, SO_4$. Из боковых граней исследованы: 1) $(KNO_3)_2 - K_2SO_4 - K_2Cr_2O_7$ — тройная эвтектическая точка отвечает 266° и 33.5% $K_2Cr_2O_7 + 65.5\%$ $(KNO_3)_2 + 1\%$ K_2SO_4 ; 2) внешние боковые грани: $Na, K \parallel NO_3, Cr_2O_7$ (см. предыдущий реферат), $Na, K \parallel NO_3, SO_4$ (А. Г. Бергман и Н. М. Ваксберг, Изв. АН СССР ОХН 71 1937) и $Na, K \parallel SO_4, Cr_2O_7$ не изучались. Внутри призмы исследовано одно стабильное сечение $(NaNO_3)_2 - Na_2SO_4 - K_2Cr_2O_7$, представляющее собой тройную эвтектическую систему с эвтектической точкой 214° и 38% $K_2Cr_2O_7 + 60\%$ $(NaNO_3)_2 + 2\%$ Na_2SO_4 .

Ввиду малой растворимости сульфатов в расплавах дальнейшее исследование этой четверной взаимной системы не производилось.

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ. Исследование процессов закалки и модифицирования нитрата аммония¹. Работа явилась продолжением исследования физико-химических свойств и структуры аммиачной селитры и переходов ее из одних кристаллических модификаций в другие, проведенным в 1940—1941 гг. термографическим, киномикроскопическим и другими методами (см. Известия АН СССР, ОХН, 1943, № 4).

Проведен ряд лабораторных опытов по изучению процесса быстрого охлаждения плава аммиачной селитры со $100-120^{\circ}$ до 10° ; 0° и -10° .

Опыты показали возможность получения этим способом пластной стекловидной массы тонкодисперсных частиц аммиачной селитры. Полученные образцы обладали значительно меньшей слеживаемостью и гигроскопичностью, чем образцы, полученные обычным путем, без закалки охлаждением.

Опыты модифицирования аммиачной селитры путем введения в плаву небольших количеств других солей — сульфатов, хлоридов, фосфатов и др., продолжаются.

Физико-химический анализ органических систем

Н. Н. ЕФРЕМОВ, А. А. ФРОЛОВА. Исследование методом термического анализа ряда систем, образованных углеводородами и нитропроизводными дифениламина. Основной задачей настоящей работы являлось: а) выявление закономерностей при взаимодействии двух и более компонентов в системах, образованных ароматическими углеводородами и полинитросоединениями; б) влияние числа и расположения нитрогрупп в молекуле вещества при совместном присутствии с аминогруппой на способность комплексообразования; в) влияние боковой цепи и величины молекулярного веса нитросоединения на взаимодействие с углеводородами. Объектом исследования были избраны продукты конденсации динитрохлорбензола и тринитрохлорбензола с изомерами мононитродифениламина. Были синтезированы 2, 4, 6-тринитродифениламин, 2, 4, 6, 3-тетранитродифениламин, 2, 4, 6, 2-тетранитродифениламин и 2, 4, 6, 4-тетранитродифениламин и изучалось их взаимодействие с нафталином, ацетонафеном, флуореном и антраценом. Найдено, что из 16 изученных бинарных систем только три дают сильно диссоциированное молекулярное соединение, 13 систем образуют механическую смесь компонентов. Установлено, что наличие аминогрупп и двух фенильных радикалов в молекуле полинитросоединения отрицательно влияет на способность комплексообразования с углеводородами.

¹ Работа проводилась по плану индивидуальных работ членов АН СССР в ЛАФОКИ и в НИУИФ.

Н. Н. ЕФРЕМОВ, И. А. ЛЕСКОВИЧ. Изменение внутренних напряжений нитропроизводных ароматического ряда в процессе их прессования при различных условиях температуры и давления.

Для характеристики механизма изменения внутренних напряжений при прессовании были взяты α -тринитротолуол, *p*-нитротолуол, тринитробензол и α -динитрофенол. Полученные результаты показывают, что падение внутренних напряжений во времени при каждом заданном давлении имеет постоянное, вполне воспроизводимое значение. Падение внутренних напряжений от давления имеет следующую зависимость: для хрупкого состояния вещества диаграмма падения внутренних напряжений от давления выражается прямой линией. Для пластического состояния диаграмма имеет пологую кривую, переходящую в прямую. Для полупластического состояния диаграмма выражается кривой, имеющей явно выраженный максимум. С повышением температуры максимум на кривых напряжения сдвигается в область низких давлений. Увеличение скорости деформации не вызывает отклонения максимума на кривой падения напряжений, а увеличивает его численное значение.

О. К. ХАЙШБАШЕВ, О. Ф. БОГУШ. Растворимость тетрила в органических растворителях. Изучена растворимость тетрила в следующих растворителях: бензол, толуол, ксилол, ацетон, метилэтилкетон, метилпропилакетон, уксусноэтиловый эфир, ацетоуксусный эфир, анизол, фенол, метиловый эфир, *m*-крезол, хлорбензол *p*-дихлорбензол, бромбензол, иодбензол, нитробензол, *o*-, *m*-, *p*-нитротолуолы, анилин, диметиланилин, диэтиланилин, уксусная кислота, уксусный ангидрид, дихлорэтан, пиридин и в смесях бензола с ацетоном (10, 30 и 50%). Изучение растворимости производилось политермическим методом в интервалах температур от 0° до температуры кипения растворителя.

Опытные данные показали: а) растворимость тетрила в хлорпроизводных жирного ряда больше, чем в остальных. Максимум растворимости тетрила наблюдается в соединениях, имеющих кетонную структуру; б) растворимость тетрила в соединениях ароматического ряда и их производных имеет следующую закономерность: с увеличением молекулярного веса растворимость тетрила уменьшается; в) в производных ароматического ряда, имеющих одинаковую группу, например NO₂, но находящуюся в разных положениях в молекуле (*o*, *m*, *p*-), растворимость тетрила в них практически одинакова.

Выращенные из бензола, ацетона, дихлорэтана кристаллы, по данным кристаллохимической лаборатории ИОНХ, показали моноклинную синголию.

Г. Б. РАВИЧ, Г. Г. ДУРИНОВ. Исследование полиморфизма высоконенасыщенных триглицеридов. Полиморфизм высоконенасыщенных триглицеридов, подобно трилинолену, почти не изучен. Единственной работой, опубликованной в этой области, является обширное исследование Вилера, Римешнейдера и Сандо, выполненное в 1940 г. в Америке. Авторы этого исследования воссоздают концепцию Гейнтца о диморфизме триглицеридов применительно к высоконенасыщенным триглицеридам. В связи с этим могли быть подвергнуты ревизии общие соображения о природе полиморфных фаз, образованных триглицеридами. Систематическое исследование, предпринятое методом автоматической записи кривых охлаждения и нагревания, привело к нахождению промежуточной α -формы (*t*-кристаллизации от -27 до -29°), пропущенной американскими исследователями. Одновременно авторы фиксировали также γ -форму (-44,5°) и β -форму (-10,5°). Таким образом, трилинолен, как и насыщенные триглицериды, обладает по меньшей мере тремя модификациями, отчетливо фиксируемыми при помощи дифференциальной термометрии.

Работа доложена в феврале 1945 г. на Секции физико-химического анализа ИОНХ АН СССР.

Г. Б. РАВИЧ, Г. Г. ПУРИНОВ, В. А. ВОЛЬНОВА. Исследование полиморфизма трилаурина методами микрокиносъемки и термическим. В развитие работ, выполненных в 1943 г. по изучению полиморфизма высших однокислотных триглицеридов, в 1944 г. был изучен полиморфизм трилаурина термическим и микрокинематографическим путем. При помощи автоматической записи на пирометре Н. С. Курнакова получены дифференциальные кривые, характеризующие термические эффекты в зоне температур 15° (γ -фаза), $35,5^{\circ}$ (α -фаза) и от 46 до 47° (β -фаза).

Микрокинематографическое исследование, выполненное при помощи нагревательного столика, позволило получить на киноплёнке ясную картину плавления и превращения вышеуказанных полиморфных форм.

Особый интерес представляют процессы, происходящие при 15° с прозрачной, ледообразной γ -формой, никогда ранее не фиксированные и не изученные сколько-нибудь подробно. Неравновесность процессов, имеющих место в однокислотной системе трилаурина, получила наглядное подтверждение. Были фиксированы микроскопически одновременные процессы перехода α в жидкость (плавление), α в β (превращение в твердом состоянии) и жидкость в β (кристаллизация стабильной формы).

Работа подготовлена к печати, доложена в феврале 1945 г. на Секции физико-химического анализа ИОНХ АН и в марте 1945 г. — на коллоквиуме ИОНХ АН СССР.

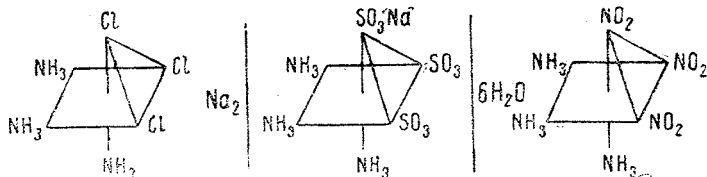
О. К. ХАЙШБАШЕВ. Тепловое расширение нитропроизводных фенола. Дилатометрическим методом изучалось изменение объема в твердом состоянии в интервалах температур от -100° до температуры плавления для следующих веществ: *o*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, *p*-нитрофенол, 2,4-динитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол. Установлено, что моонитрофенолы с изменением температуры имеют нормальный ход изменения объема. 2,4-динитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол минимальный объем имеют в интервалах температур от -10 до $+10^{\circ}$; при повышении температуры до -100° происходит увеличение объема.

Исследования в этом направлении продолжаются.

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

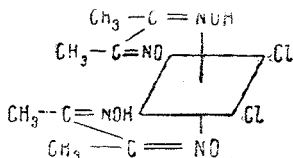
И. И. ЧЕРНЯЕВ, Г. С. МУРАВЕЙСКАЯ. Исследование реакций солей типа Бломстранда. Соли типа Бломстранда, получающиеся окислением дис-динитроплатины, имеют две нитрогруппы в дис-положении, два аммиака тоже в дис-положении и в транс-положении два остальных кислотных адденда. Была исследована реакционная способность этих двух аддендов. При этом оказалось, что в дигидросоединениях оба гидроксила не способны к реакциям замещения. Хлоргидроксо, бромгидроксо имеют подвижные гидроксилы, иодгидроксо практически нерастворимы в воде, а вместо нитрогидроксо при всех условиях получается двуядерное оксосоединение, содержащее две молекулы воды, не удаляющейся при 120° . Это последнее соединение, аномальное с точки зрения теории А. Вернера, при реакции с азотной и соляной кислотами переходит в нитрохлор- и нитробромпроизводные нормального строения. Получены также нитробро-, дибро-, диод- и бромхлорпроизводные. Во всех этих соединениях подвижен только один галоген как при реакции с ляписом, так и при реакции с аммиаком. При действии аммиака на дихлор и гидроксохлорсоединения гладко получается амидодинитрохлордиамин. Соответственные бромсоединения дают аналогичное бромпроизводное. На осно-

Опыты подтверждают, что при взаимодействии с HCl сульфитоаммиачные соединения переходят в гексахлориды. Опытами подтверждается "граневое" строение следующих комплексных соединений:



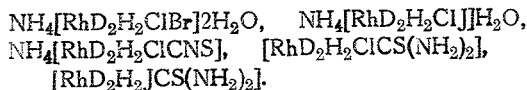
Показано, что $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_3$ реагирует с триамминхлоридом родия иначе чем сульфит натрия, образуя при этом соль состава $\text{Me} [\text{Rh}(\text{NH}_3)_3 \text{SO}_3]_3$.

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ, И. А. ФЕДОРОВ. Изучение строения диметилглиоксиминов родия и иридия. Изучены свойства диметилглиоксиминов родия, состава $\text{Me} [\text{Rh} \text{D}_2 \text{H}_2 \text{Cl}_2]$ и предложена формула строения. Опыты показали, что только один хлорид в внутренней сфере этого соединения может быть замещен на другие атомы Br^1 , J^1 , CNS^1 , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Отсюда сделано заключение о неодинаковой прочности связи хлоридов и предложена следующая структурная формула:

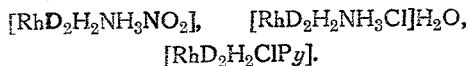


По предложенной формуле хлориды находятся в дис-расположении друг к другу. Неодинаковая прочность связи объясняется тем, что хлориды лежат против различных ветвей диметилглиоксима (NO и NOH), обладающих различными химическими свойствами и, вероятно, различным транс-влиянием.

Получены из $\text{Me} [\text{Rh} \text{D}_2 \text{H}_2 \text{Cl}_2]$ путем замещения хлоридов следующие соединения:



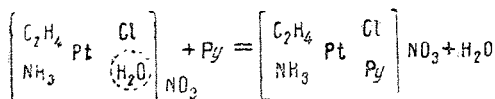
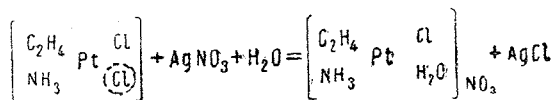
Изучено действие диметилглиоксима на различные амины родия. В результате этой работы получены следующие новые диметилглиоксимины родия:



Таким образом, получен ряд неэлектролитов неизвестного до сих пор типа $[\text{Rh} \text{D}_2 \text{H}_2 \text{A}_x]$.

Изучалась возможность получения диметилглиоксиминовых соединений для 4-валентного иридия. Оказалось, что при действии диметилглиоксима на гексахлорoirидат аммония происходит восстановление иридия до 3-валентного состояния. Таким образом, этим путем не удалось получить соединения 4-валентного иридия с диметилглиоксимом. Обратный путь, т. е. окисление диметилглиоксиминов 3-валентного иридия, также не привело к желаемым результатам.

А. Д. ГЕЛЬМАН, Е. А. МЕЙЛАХ. К получению комплексных соединений платины с этиленом в катионе. Впервые получено комплексное соединение платины с этиленом в катионе, состава $[Pt C_2H_4 Py NH_3 Cl] NO_3$ по уравнениям:



Доказано, что при расщеплении $[Pt C_2H_4 Py NH_3 Cl] NO_3$ соляной кислотой образуется цис- $[Pt C_2H_4 Cl NH_3 Cl]$ в соответствии с закономерностью Черняева и в отступлении от закономерности Иергенсена.

Работа сдана в печать в ДАН.

А. Д. ГЕЛЬМАН. Комплексные соединения платины с симметричным $\beta\beta$ -дихлордиэтилсульфидом. При взаимодействии $\beta\beta$ -дихлордиэтилсульфида с хлороплатинитом калия получены два изомера состава $[(R_2S)_2 Cl_2 Pt]$.

Химическим и физико-химическим методами доказана пространственная конфигурация каждого. Вещество оранжевого цвета оказалось транс-, тогда как зеленовато-белое — цис-изомером.

Взаимодействием $\beta\beta$ -дихлордиэтилсульфида с солью Косса получено соединение: $[NH_3 Cl R_2 S Cl Pt]$.

Установлено, что $\beta\beta$ -дихлордиэтилсульфид ведет себя при комплексообразовании как типичный тиоэфир. Химическое поведение исследованных соединений чрезвычайно напоминает поведение соответствующих этиленовых соединений. Это подтверждает высказанное автором в свое время предположение о повышенном трансвлиянии тиоэфиров.

На основании проведенного исследования можно утверждать, что изомерия α - и β -соединений состава $[Pt 2S (C_2H_5)_2 Cl_2]$ является пространственной, а не структурной, как это пытаются утверждать Дрю.

Работа подготовлена к печати.

А. Д. ГЕЛЬМАН, С. В. БУХОВЕЦ, Е. А. МЕЙЛАХ. Комплексные соединения платины с производными ацетиленов. Доказана возможность получения комплексного соединения платины с ацетиленовым γ -гликолем состава $[Pt C_8 H_{14} O_2 Py Cl_2]$.

Исследование свойств этого дихлорида показало, что ацетиленовая связь подобно этиленовой проявляет повышенное трансвлияние во внутренней сфере комплекса. Показана мономерность этого дихлорида путем определения молекулярного веса. Исследование продолжается.

Работа напечатана в ДАН, 46, стр. 110, 1945, № 3.

А. А. ГРИНБЕРГ и А. Д. ТРОИЦКАЯ. О взаимодействии солей платиновых металлов с производными фосфористой кислоты.

Работа печатается в ДАН.

А. А. ГРИНБЕРГ и З. А. РАЗУМОВА. Комплексные соединения платины с триэтилфосфином. Получен ряд новых соединений платины с триэтилфосфином, сделано сопоставление их свойств со свойствами соединений платины с азотсодержащими заместителями. Изучено трансвля-

яние триэтилфосфина и рассмотрены закономерности образования и реагирования полученных соединений в свете новых данных по изучению соединений, характеризующихся наличием связи платина — фосфор.

Работа доложена на 3-м Совещании по химии комплексных соединений 15/XI 1944 г.

Аффинаж благородных металлов

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ, А. М. РУБИНШТЕЙН, И. А. ФЕДОРОВ. Рационализация существующих и разработка новых методов аффинажа благородных металлов. Проводилась лабораторная работа по улучшению разработанного ранее В. В. Лебединским нового метода получения родия. На Красноярском аффинажном заводе проведены опыты в производственном масштабе и разработан метод получения родиевого концентрата из веркблея. В результате этой работы программа завода на 1944 г. по выпуску родия была перевыполнена. Сотрудники ИОНХ приняли участие в работе бригады Наркомцветмета по технической помощи заводу. По предложению О. Е. Звягинцева и А. М. Рубинштейна бригада приняла ряд улучшений технологических процессов аффинажа золота и серебра.

А. Д. ПЛАКСИНА. Физико-химическое исследование ирильских шламов. Физико-химическое исследование платиновых шламов никелевого электролиза имеет существенное значение для их последующего химического обогащения и для разработки методики опробования. Изучены гранулометрический и химический составы шлама, давшие возможность характеризовать распределение платины, палладия, меди и никеля по классам крупности и показать соотношение между отдельными компонентами в шламе. Установлена невозможность использования гравитационных методов для целей разделения шламов на фазы вследствие незначительной разницы удельных весов металлов и сульфидов. Микроскопический анализ не дал положительного результата вследствие трудности определения металлической и сульфидной части шламов в весьма дисперсном и рыхлом веществе, а также из-за неизученности оптических констант компонентов шлама. Химическим путем удалось отделить окисленную часть от сульфидной и металлической и определить в них содержание меди и никеля. Абсолютно селективных растворителей для металлического и сульфидного никеля пока не найдено.

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ, В. Н. ВОРОБЬЕВА. Обогащение медноникелевых шламов путем разделительной плавки. Проведен ряд опытов плавки бедных медноникелевых шламов с сульфатом натрия и углем в различных условиях. Найдены условия хорошего разделения плава на два слоя. В нижнем слое концентрируется никель с металлами платиновой группы. Сульфатизацией „ботома“ (нижнего слоя) можно получить богатый концентрат. Однако переход значительной части платиновых металлов в „топ“ (верхний слой) делает этот способ обогащения неприемлемым для производства.

Химический анализ неорганических веществ

И. В. ТАНАНАЕВ. Исследование фотоэлектрическим методом реакции образования кремнемолибденовой кислоты в водных разбавленных растворах. Исследование ставило целью изучение деталей взаимодействия в сложной системе из молибдат-ионов и кремневой кислоты в зависимости

от концентрации компонентов и кислотности. В основу работы был положен метод физико-химического анализа с использованием в качестве свойства цветности (интенсивности окраски) системы, определяемой при помощи фотоэлектрического колориметра.

На основании экспериментальных данных построена пространственная модель состояния системы, на которой получили отражение геометрические характеристики отдельных стадий реакции образования кремнемолибденовой кислоты. Модель состоит из складки, хребтовая линия которой отвечает химическому соединению с отношением $Mo:Si = 12:1$. Стороны складки исчерпывающим образом характеризуют поведение кремнемолибденовой кислоты в присутствии избытка каждого из компонентов, входящих в ее состав.

Полученные данные имеют общее и аналитическое значение, так как существенно дополняют имеющиеся многочисленные данные по тому же вопросу, но страдающие пробелами, обусловленными несовершенством применявшихся приемов исследования.

И. В. ТАНАНАЕВ. Исследование фотоэлектрическим методом взаимодействия в системе из $[PtCl_6]^{2-}$ и J^- -ионов в водном растворе. Исследована система из хлороплатинат- и иод-ионов методом физико-химического анализа с использованием в качестве свойства интенсивности окраски изучавшихся смесей.

Построена пространственная модель состояния системы, позволяющая сделать следующие выводы:

Основным продуктом реакции между $[PtCl_6]^{2-}$ -ионами и KJ является нерастворимая в воде Pt_4 . В качестве промежуточного сочетания образуются $[Pt_2Cl_4]^{2-}$ -ионы. $[Pt_6]^{2-}$ -ионы, образование которых в растворе используется при колориметрическом определении платины, появляются в растворе лишь при относительно значительном избытке J^- -ионов.

С целью более подробной характеристики последней стадии реакции изучена методом растворимости система $KJ - Pt_4 - H_2O$ (20°). Изучено влияние избыточных Cl^- -ионов на ход реакции между основными компонентами системы, оказавшееся незначительным.

На основании полученных данных предложена оригинальная схема взаимодействия между $[PtCl_6]^{2-}$ -ионами и KJ в разбавленных растворах, а также сделаны рекомендации, имеющие целью усовершенствование существующей методики колориметрического определения платины.

А. А. ГРИНБЕРГ и З. Е. ГОЛЬБРАЙХ. Объемный метод определения четырехвалентной платины. Разработан объемный метод определения четырехвалентной платины посредством визуального титрования перманганатом после предварительного восстановления платины хлористой медью и окисления избытка меди кислородом воздуха.

Работа опубликована в Ж. О. Х. 14, 803, 1944.

А. А. ГРИНБЕРГ и З. Е. ГОЛЬБРАЙХ. Определение малых количеств палладия в присутствии больших количеств никеля.

Работа опубликована в Ж. О. Х. 14, 810, 1944.

Н. К. ПШЕНИЦЫН. Применение труднорастворимых сульфидов для отделения и определения платины и палладия. С целью усовершенствования методики определения платиновых металлов (Pt , Pd и Rh) в растворе их комплексных хлоридов, содержащем значительное количество медных солей, путем осаждения сернистой медью сульфидов платины, палладия и родия, изучалось действие раствора хлорного железа на сульфиды Pt , Pd и Rh . $FeCl_3$ как известно, легко растворяет сернистую медь.

В результате поставленных опытов выяснено, что при действии хлорного железа на сульфиды Pd и Rh, последние не подвергаются никакому изменению и не переходят в раствор. Сульфид Pt в тех же условиях подвергается частичному изменению и в незначительной степени переходит в раствор вместе с сульфидом меди.

Н. К. ПШЕНИЦЫН, М. В. ЛАЗАРЕВА. Изучение методов количественного определения иридия. Произведена экспериментальная проверка части обычно применяемых методов весового определения иридия, причем установлено, что наиболее точные результаты при определении иридия из растворов могут быть получены осаждением сульфида иридия сернистым натрием или аммонием. Предложен метод количественного определения иридия при помощи визуального титрования с дифениламином в качестве внутреннего индикатора. Произведены опыты по количественному определению четырехвалентного иридия при помощи полухлористой ртути и начата работа по газометрическому определению иридия.

Н. К. ПШЕНИЦЫН, Е. А. ЯКОВАЛЕВА. Метод определения родия и иридия в медноникелевых концентратах. Поставлен ряд опытов по выяснению пригодности нитритного и комбинированного нитратнокаломельного метода к определению родия в медноникелевых шламах и концентратах. Установлено, что эти методы при анализе названных материалов дают вполне удовлетворительные результаты в смысле точности определения родия. С целью извлечения большей части меди, содержащейся в шламе, применялось предварительное извлечение шлама азотной кислотой; для достижения той же цели при анализе навески шлама подвергалась предварительному извлечению укусокислым аммонием, а также смесью углекислого аммония и аммиака. Имея в виду быстрое определение родия в медноникелевых концентратах, был поставлен ряд опытов по сплавлению навески прокаленного концентрата с серебром; благородные металлы, содержащиеся в концентрате, предварительно удалялись сплавлением с бурой при 1200°. Этот метод в применении к синтетическим смесям, а также к анализу образцов медноникелевого концентрата, содержащих родий, дал вполне удовлетворительные результаты.

И. В. ТАНАНАЕВ, Г. С. САВЧЕНКО. Исследования в области комплексных фтористых соединений тантала и ниобия. В продолжение проводившихся раньше (1940—1941 гг.) исследований по растворимости фтортанталата и фторниобата калия и их смесей в водных растворах фтористого водорода при разных температурах, в 1944 г. исследовалась растворимость тех же солей в растворах фтористого водорода, содержащих фтористый калий.

Выяснилось, что растворимость фтортанталата и фторниобата калия увеличивается с возрастанием концентрации фтористого водорода и уменьшается с возрастанием концентрации фтористого калия в растворе. Однако количественная сторона вопроса обнаруживает у обеих солей резкое отличие. Во то время как в 20%-ных растворах фтористого калия в растворе еще остается около 5% K_2NbF_7 , K_2TaF_7 высаживается, оставляя в растворе 0: 10% и менее соли. Из серии кривых, характеризующих растворимость K_2TaF_7 и K_2NbF_7 в растворах 1, 2, 5 и 10% HF, содержащих 1, 2, 5 и 10% KF для каждой из концентраций HF, выяснились рациональные условия разделения тантала и ниобия. Соответствующая методика предусматривает 3 стадии процесса. При совместном нахождении TaF_5 и NbF_5 в растворе HF (2—5%) в первой стадии процесса прибавлением эквивалентного количества KF выделяется K_2TaF_7 . В фильтрате от последнего добавлением еще некоторого количества KF выделяется оставшийся еще в растворе K_2TaF_7 и часть $K_2Nb(K_2NbF_7)$ (осадок смеси солей не исполь-

зуются и вновь поступает на разделение). Во втором фильтрате может быть выделен практически не содержащий тантала ниобий.

Экспериментально установлено, что K_2TaF_7 из первой фракции содержит 2—3% K_2NbF_7 вследствие соосаждения ниобия с танталом. В настоящее время изыскиваются способы очистки полученного сырого продукта, в частности метод экстракции K_2NbF_7 разбавленными растворами HF.

И. В. ТАНАНАЕВ, А. И. УЛЬЯНОВ. Изучение природы соосаждения в системах типа $MeSO_4 - BaSO_4 - H_2O$. Исходя из аналогии между двойными и тройными (водными) системами, было предположено, что в системах типа $MeSO_4 - BaSO_4 - H_2O$ должны образовываться твердые растворы растворимого сульфата в $BaSO_4$. С этой точки зрения были исследованы системы: K_2SO_4 (Li_2SO_4 , Ag_2SO_4 , Tl_2SO_4) — $BaSO_4 - H_2O$.

В результате оказалось, что Li_2SO_4 не соосаждается с $BaSO_4$ даже при 20% его концентрации. K_2SO_4 соосаждается (из насыщенного раствора) до 20% содержания его в осадке. Соосаждение также констатировано для Ag_2SO_4 и Tl_2SO_4 . Таким образом, исследованием было показано, что твердые растворы растворимых сульфатов в $BaSO_4$ существуют и что при классификации видов соосаждения в $BaSO_4$ им должно быть уделено больше внимания.

Склонность к образованию твердых растворов у растворимых сульфатов увеличивается с увеличением ионного радиуса катиона и уменьшением степени его гидратации. Окончательно установлена несостоятельность доводов о соосаждении K_2SO_4 с $BaSO_4$ вследствие образования двойной соли: $K_2SO_4 \cdot BaSO_4$, существование которой признается рядом исследователей.

И. В. ТАНАНАЕВ, А. М. ТИХОМИРОВА. Исследование растворимости двойных ферроцианидов щелочных металлов и кальция. В качестве объекта для исследования был избран $K_2CaFe(CN)_6$, так как эта соль содержит комплексный анион и является в то же время двойной солью и, таким образом, должна показать представляющуюся интересной зависимость растворимости от наличия K^+ , Ca^{2+} и $Fe(CN)_6^{4-}$ -ионов. С этой целью исследовалась растворимость $K_2CaFe(CN)_6$ в растворах солей: KCl, $K_4Fe(CN)_6$, $Ca_2Fe(CN)_6$ и LiCl.

Первые две соли должны были показать влияние одного иона, общего с катионом осадка, без и совместно с одноименным анионом; третья соль — влияние второго общего с осадком катиона совместно с общим анионом (влияние только общего катиона на примере $CaCl_2$ изучено раньше) и, наконец, последняя соль — влияние электролита без общего с осадком иона. В первых двух случаях наблюдалась (в соответствии с ожиданием) депрессия растворимости $K_2CaFe(CN)_6$. В последнем случае констатировано повышение растворимости.

Полученные данные позволили наметить общие пути аналитических определений, основанных на образовании координационно насыщенных осадков.

И. В. ТАНАНАЕВ, М. А. НЕХАМКИНА. Исследование методом электропроводности системы из Al^{3+} и F^- -ионов и растворимости криолита в растворах электролитов. Основная задача, ставившаяся исследованием, — выяснение природы и форм состояния фтористого алюминия в водных растворах — была намечена к разрешению путем изучения электропроводности в системе из Al^{3+} - и F^- -ионов.

Установлено, что в системе $AlF_3 - NaF - H_2O$ действительно образуется химическое соединение, отвечающее отношению 2,75 NaF : 1 AlF_3 , которое ранее было выделено И. В. Тананаевым и Ю. Л. Лельчуком. На основе этой реакции сделана попытка кондуктометрического титрования

алюминия при помощи растворимых фторидов (NaF), приведшая к выяснению ряда подробностей, касающихся ступенчатого взаимодействия Al^{+++} - и F^- -ионов, заключающегося, возможно, в образовании AlF^{2+} -, AlF_2^+ -ионов и молекул AlF_3 .

Исследование растворимости криолита в растворах NaCl от 0.001 до 1 мол/л имело результатом накопление данных, разъясняющих характер влияния одноименного иона (Na^+), отсутствие которых являлось до сих пор препятствием к регулированию, по желанию, процесса осаждения криолита.

И. В. ТАНАНАЕВ, М. И. ЛЕВИНА. Разработка ускоренного метода определения Fe , Cu , Ni , S и SiO_2 в шлаках благородных металлов.

В продолжение проводившейся в 1943 г. работы на ту же тему, в 1944 г. были разработаны методы: потенциометрического титрования никеля при помощи $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и объемный метод определения серы.

Разработке первого метода предшествовало исследование природы взаимодействия между Ni^{++} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -ионами в зависимости от природы щелочного металла ферроцианида, методом физико-химического анализа. Установлено, что взаимодействии Ni^{++} -ионов с $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ протекает в первой стадии с образованием твердых растворов $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, реагирующих в дальнейшем с $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ с образованием химического соединения $2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Взаимодействие с $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ происходит по аналогичной схеме, но состав химического соединения здесь иной: $\text{Na}_9\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{I}_2$. При взаимодействии с $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ образуется нормальный $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Данные потенциометрического титрования в соответствующих системах подтвердили наблюдаемую картину и послужили основанием для разработки упомянутого выше метода потенциометрического титрования никеля при помощи $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (ныне введенного в практику Красноярского аффинажного завода). Присутствующее в растворе железо не мешает, если его связать NaF или KF . От меди раствор предварительно освобождается встряхиванием с Pb -амальгамой в сернокисл. среде.

Рекомендованный объемный метод определения серы заключается в видоизменении (направленном на устранение вредно влияющих в этом случае Cu - и Fe -солей, достигаемое прибавлением щелочи) известного метода титрования SO_4^{2-} -ионов при помощи BaCl_2 в присутствии родизоната натрия как индикатора.

Для определения Ni и S в заводских условиях составлены (и проверены на заводе) соответствующие инструкции.

Геохимия благородных металлов

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ. Изучение нахождения благородных металлов в норильских сульфидных рудах. Исследования предыдущих лет установили в норильских сульфидных медноникелевых рудах наличие палладия, платины и родия. В 1943 г. было установлено наличие иридия. Вопрос о том, имеется ли в составе этих руд рутения, оставался открытым.

Анализ геохимических данных о возможности нахождения рутения в пентландитовых и пирротитовых рудах дает положительный ответ. Поэтому была предпринята работа по определению рутения в продуктах переработки норильских руд. Рутений был обнаружен. Таким образом, прогноз оказался верен. Количественные соотношения между содержанием рутения и других металлов платиновой группы еще не установлены.

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ. К геохимии палладия. Геохимия палладия до сих пор никогда не была предметом особого рассмотрения, отдельно от геохимии других элементов платиновой группы. При особом рассмотрении

повышения содержания палладия в известных его месторождениях можно сделать следующие выводы: 1) установлена большая халькофильность палладия, чем платины. Вследствие этого имеется существенная разница между поведением платины и палладия в процессах образования минералов медно-никелевых руд типа Седбери. Палладий находится в них преимущественно в виде твердого раствора в пентландите и пирротине, в то время как платина растворена лишь в небольшой ее части. Большая же ее часть находится в форме платиновых минералов (платина, сперрилит, браггит); 2) в кислых дериватах магмы палладий разделяет судьбу золота; частично ассоциируется с ниобием, танталом и оловом; 3) палладий в большей степени рассеянный металл, чем платина, вследствие меньшей устойчивости к природным химическим реагентам.
