

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

**ТРУДЫ Н. С. КУРНАКОВА ПО ИЗУЧЕНИЮ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ
ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ¹**

Тридцать лет тому назад, в 1922 г., Николай Семенович Курнаков возглавил Институт по изучению платины и других благородных металлов Академии Наук СССР после безвременной кончины Л. А. Чугаева.

Н. С. Курнаков был избран директором Института платины потому, что он являлся одним из лучших знатоков химии платины и платинового дела. Платина привлекала Н. С. Курнакова как патриота своей Родины; она была и остается одним из величайших естественных богатств нашей страны. С другой стороны, Н. С. Курнаков заинтересовался платиной и другими металлами платиновой группы потому, что они легко образуют комплексные соединения, которые в 80-х годах прошлого столетия оказались в центре внимания ряда выдающихся химиков, в том числе и Д. И. Менделеева.

В течение всей долгой жизни Н. С. Курнаков не переставал интересоваться металлами платиновой группы и немало сделал для их изучения и для укрепления нашей платиновой промышленности. Под руководством Н. С. Курнакова была проделана большая работа по аффинажу, анализу и металлографии платиновых металлов, продолжающаяся в ИОНХ и в настоящее время.

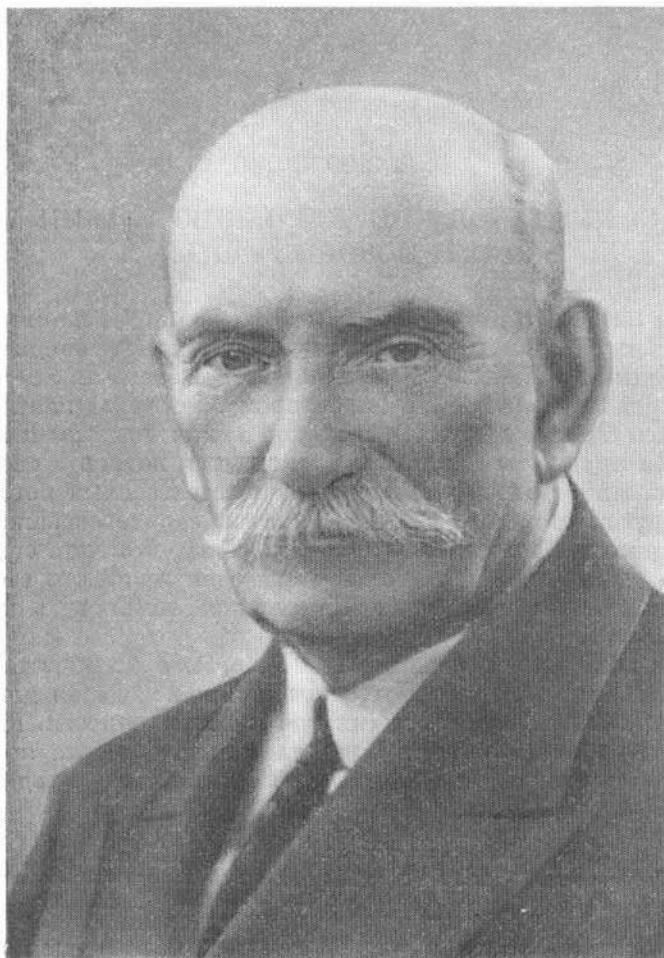
**1. ТРУДЫ ПО ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ**

Первая крупная работа Н. С. Курнакова, содержащая огромный и глубокий экспериментальный и теоретический материал по химии платиновых металлов, — «О сложных металлических основаниях» опубликована в 1893 г. Она содержит очерк взглядов на природу сложных металлических оснований с критическим разбором существовавших теорий строения этих соединений, всестороннее экспериментальное исследование комплексных соединений платиновых металлов с тиомочевиной и тиоацетамидом и исследование строения этих соединений.

Основной чертой этой работы являются широта постановки научных вопросов и всестороннее изучение исследуемых объектов. Синтез новых соединений и их химический анализ не удовлетворяли Н. С. Курнакова. Он исследовал их кристаллическую структуру и многие физические и химические свойства: растворимость, рефракцию, кислотные и основные свойства, отношение к различным реагентам.

¹ Речь произнесенная 19 марта 1952 г. на расширенном заседании Ученого совета Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР, посвященном памяти Н. С. Курнакова.

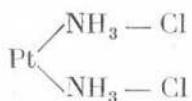
В то время, когда Н. С. Курнаков работал над своей диссертацией, в теории строения комплексных соединений еще доминировала теория цепеобразного строения Бломстранда-Иёргенсена. Новая теория А. Вернера только что была создана и завоевывала свое место в науке. Н. С. Курнаков не нашел возможным примкнуть к старой теории, но и не принял



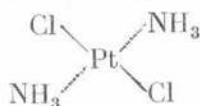
Академик Н. С. Курнаков

целиком новую теорию. В каждой из теорий он находил здоровое ядро и в то же время считал их недостаточными для объяснения всех известных фактов. Н. С. Курнаков выдвинул своеобразную теорию, нашедшую впоследствии свое отражение в несколько ином преломлении, в работах И. И. Черняева.

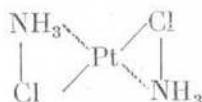
По теории Бломстранда и Иёргенсена при образовании комплексных соединений металл связывается с кислыми остатками через нейтральные остатки. Так, например, хлорид 2-го основания Рейзе эти исследователи писали так:



По Вернеру, центральный атом соединяется непосредственно с кислотными остатками и с нейтральными молекулами, т. е.



Н. С. Курнаков считал, что кислый остаток соединяется одновременно и с металлом и с нейтральными молекулами:

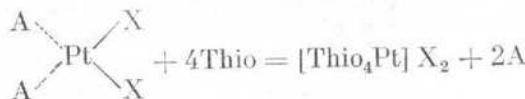


Таким образом, Н. С. Куриаков правильно подметил, что химические функции кислых заместителей зависят не только от металла, но и от других групп, с которыми связывается металл.

Исследование Н. С. Курнакова содержит целый ряд высказываний, впоследствии вылившимся в крупные исследования ряда авторов над комплексными соединениями. Так, мысль об аналогии между сложными и обычными ионами была развита впоследствии Л. А. Чугаевым при изучении пентаминов платины, ионы которых оказались похожими на ионы бария и свинца. Известные работы А. А. Гринберга и его сотрудников над основными и кислотными свойствами комплексных соединений имеют своего предшественника в лице Н. С. Курнакова. Начатое Н. С. Курнаковым исследование показателей преломления комплексных соединений продолжается и ныне.

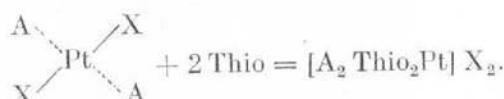
Весьма существенную часть исследования Н. С. Курнакова составляет разработка проблемы строения сложных оснований. Предметом исследования он выбрал соединения солей платины и палладия с тиомочевиной. В тиомочевине имеются 2 атома азота и атом серы, которые могут присоединяться к металлу. Н. С. Курнаков привел ряд доказательств, что в комплексных соединениях тиомочевины с платиной и палладием связь осуществляется через серу; атомы азота связываются с кислыми остатками.

Представляет большой интерес реакция, открытая Н. С. Курнаковым, посредством которой можно различать цис- и транс-изомеры соединений платины. С цис-соединениями она течет следующим образом:



(А-амин, X — кислотный остаток, Thio — тиомочевина).

Транс-изомеры в тех же условиях дают другой результат:



Таким образом, цис-соединения обменивают все внутриферные заместители (аддены) на тиомочевину, в то время как реакция с транс-соединениями идет с замещением лишь кислых остатков.

Реакции Н. С. Курнакова пользуются ныне все химики для определения геометрической конфигурации комплексных соединений двух-

валентной платины. Н. С. Курнаков указал также, что тиоацетамид (CH_3CSNH_2) реагирует аналогично тиомочевине.

Труд Н. С. Курнакова «О сложных металлических основаниях» сделался классическим для химиков-неоргаников и заслуженно пользуется широкой популярностью. Знакомство с ним обязательно для каждого, глубоко изучающего химию комплексных соединений. Через 4 года после выхода этой работы была напечатана другая, очень интересная статья: «О соотношениях между цветом и строением двойных галоидных солей» (1897). Она посвящена изучению закономерности «повышения» окраски (передвижению от красной к фиолетовой части спектра) при введении в молекулу амиака и других аддендов.

В 1899 г. напечатана работа Н. С. Курнакова совместно с Н. И. Гвоздаревым «Об этилендиаминовых соединениях палладия». В этой небольшой работе описываются новые, полученные авторами соединения с этилендиамином.

Значительно позже предыдущих работ, в 1929 г., напечатана работа Н. С. Курнакова и И. А. Андреевского «О производных платотетраминовой соли». Н. С. Курнакова интересовали соединения переменного состава и твердые растворы солей друг в друге. Эта работа близко примыкает к ряду исследований различного рода соединений переменного состава.

Последняя работа Н. С. Курнакова, касающаяся комплексных соединений платины, выполнена совместно с М. И. Равичем и напечатана в 1935 г. Эта работа под заглавием «Сингулярная складка в тройной системе: хлористый натрий — хлорная плата — вода» является одним из многих исследований диаграммы растворимости при различных температурах двух компонент, образующих химическое соединение. Было установлено, что изотермы полей хлороплатината натрия, алюминиевых квасцов, кислых сульфатов калия, кислой азотноаммониевой соли и основной хромоватонатриевой соли имеют один и тот же характер. Однако изотермы, изученные при низких температурах, так называемые «ледяные изотермы», у хлороплатината натрия и у других названных солей имеют резкую разницу. Хлороплатинат натрия образует ясно выраженное сингулярное ребро, в то время как двойные соли не дают сингулярных точек на изотермах.

Таким образом, была установлена особенность в образовании комплексных солей. Метод физико-химического анализа и, в частности, изучение кривых растворимости широко применяется для изучения комплексообразования, без выделения соединений из раствора.

Работы Н. С. Курнакова в области химии комплексных соединений, в особенности его ранние работы, несомненно, являются предшественниками работ школы Л. А. Чугаева, столь широко развившихся за последнее время и по праву занявших первое место в мировой химической науке.

2. ТРУДЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

С начала 900-х годов Н. С. Курнаков приступил к систематическому исследованию металлических сплавов. В сотрудничестве с С. Ф. Жемчужным, с целым рядом учеников он создал большую серию исследований металлических систем. Для этой цели Н. С. Курнаковым была разработана конструкция нового типа регистрирующего пирометра (1904), с помощью которого было проведено термическое исследование многочисленных металлических и неметаллических систем.

Работы по сплавам были организованы в Петербургском горном институте и в Политехническом институте. В первом была выполнена работа по исследованию системы платина — олово (1908) Н. И. Подкопаевым, во втором системы платины — свинец (1908) Н. Пушиным и П. Лашенко.

Еще более широкого размаха работы по физико-химическому анализу металлических систем достигли после Великой Октябрьской социалистической революции, когда были организованы Научно-исследовательские институты физикохимического анализа и платиновых металлов.

В Институте платины Н. С. Курнаков возглавил работы по исследованию сплавов платиновых металлов.

Первыми работами в этой области были: исследование системы платина — серебро, выполненное совместно с В. А. Немиловым (1926), исследование системы платина — золото, выполненное А. Т. Григорьевым (1928). В последующие годы эти работы систематически продолжались, как при непосредственном участии Н. С. Курнакова, так и при его руководстве учениками его и сотрудниками. Были исследованы около 20 двойных систем, образованных металлами платиновой группы друг с другом и с другими металлами.

Н. С. Курнаков и его сотрудники никогда не ограничивались исследованием системы при помощи одного какого-либо метода, всегда изучалось возможно большее число свойств. Помимо термических диаграмм, строились диаграммы свойств: твердости, электропроводности, температурного коэффициента электропроводности и др. Надо сказать, что для многих систем термические диаграммы не могли быть построены из-за тугоплавкости получаемых сплавов. О природе сплавов приходилось судить по диаграммам других свойств.

Исследования систем сплавов металлов платиновой группы показали огромное разнообразие типов диаграмм состояния и диаграмм свойств. Однако можно сказать, что особенно часто повторяющимся свойством этих систем является наличие широких областей твердых растворов. Так системы: платина — железо, платина — иридий, платина — родий, платина — медь, платина — никель и др. дают твердые растворы при всех составах сплавов и их диаграммы ликвидус являются плавными кривыми на всем протяжении. В других системах области твердых растворов занимают широкие поля на диаграммах свойств.

Вторым интереснейшим явлением, широко распространенным во многих системах сплавов, образованных платиновыми металлами, является образование химических соединений при отжиге твердых растворов определенных составов. Так, например, в системе медь — платина литье сплавы дают непрерывный ряд твердых растворов. Но при отжиге сплавы, содержащие около 50 и 25 ат. % платины, в твердом состоянии превращаются, образуя новые твердые фазы — химические соединения Cu Pt и Cu₃Pt. Аналогичную картину можно наблюдать в системе железо — платина, где при отжиге при 680° сплавы, близкие к 50 ат. % компонентов, выделяют химическое соединение PtFe. Подобные явления были установлены также в системе родий — медь и некоторых других. Изучение этих превращений в твердом состоянии представляет большой теоретический интерес, так как связывает явления упорядочения атомов в кристаллической решетке с проявлением химизма в сплавах.

Кроме того, исследование систем с превращениями в твердом состоянии проливает свет на некоторые свойства сплавов, важные в практическом отношении. Наконец, наличием интерметаллических соединений объясняются некоторые особенности природных образований, напр., ферроплатины, по составу весьма близкой к соединению PtFe.

В 1935 г., после переезда Академии Наук СССР в Москву и организации Института общей и неорганической химии путем слияния Института платины, Института физико-химического анализа и Лаборатории общей химии, была организована специальная лаборатория сплавов благородных металлов. Эту лабораторию возглавил деятельнейший из сотрудников Н. С. Курнакова в этой области В. А. Немилов. Под его руководством работа над изучением сплавов платиновых металлов продолжалась и после кончины Н. С. Курнакова. Работа лаборатории не ограничивалась изучением двойных металлических систем, и с 1940 г. публикуются работы по тройным системам.

Работы Н. С. Курнакова и его школы по сплавам металлов платиновой группы далеко превосходят по значимости, строгости методики, всесторонности охвата изучаемого предмета и по количеству изученного материала все, что сделано в этой области в других местах, у нас и за границей. Эти блестящие работы составляют гордость и славу советской металлографии.

Н. С. Курнаков

3. РАБОТЫ ДЛЯ ПЛАТИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

Положение русской платиновой промышленности до Великой Октябрьской социалистической революции было поистине жалким. Это не могло не волновать патриота своей страны Н. С. Курнакова. Почти вся добывавшаяся на Урале платина продавалась за границу в сыром виде за бесценок; более чем 90% капиталов, вложенных в эту промышленность, принадлежало иностранцам, и это в то время, когда уральская платина составляла более 90% мировой добычи этого металла.

В 1910 г. при Горном департаменте Министерства торговли и промышленности было создано совещание для разработки мероприятий по организации очистки (аффинажа) русской платины в России. Председателем комиссии был назначен проф. Н. С. Курнаков. Однако комиссия уже в самом начале своей работы должна была прекратить свое существование. Это произошло по требованию германского посла, заявившего, что работы комиссии противоречат русско-германскому торговому договору, по которому Россия не могла запретить вывоз сырья. В этом сказалось полу-колониальное положение царской России. Только после окончания срока названного договора был издан 20 декабря 1913 г. закон о вывозных пошлинах на сырью платину. Через год, когда началась война, вывоз сырой платины за границу был запрещен частным лицам и была разрешена постройка частного аффинажного завода.

Разработка способа получения чистой платины из сырой платины для строящегося завода производилась в лаборатории Н. С. Курнакова в Горном институте его учениками Н. И. Подкопаевым и Н. Н. Барабашкиным. Последний потом строил завод и был техническим руководителем его после постройки.

В 1918 г. был основан Институт платины при Академии Наук. Основателем и директором института был проф. Л. А. Чугаев. В работе института деятельное участие принял также Н. С. Курнаков, руководивший работами по металлографии. В 1922 г. Л. А. Чугаев скончался и директором Платинового института был назначен Н. С. Курнаков.

Еще Л. А. Чугаев начал переговоры о работе института для промышленности. В ноябре 1922 г. были начаты систематические научно-исследовательские работы по аффинажу и анализу платиновых металлов. Организаторский талант Н. С. Курнакова здесь проявился во всем блеске.

В то время аффинажный завод выпускал только платину. Остальные металлы платиновой группы — палладий, родий, иридий, рутений,

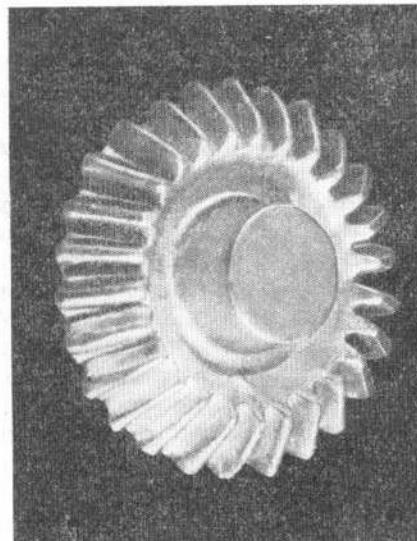
осмий оставались в отходах производства — «платиновых остатках». Методы переработки остатков не были известны: иностранные аффинеры держали их в секрете. Необходимо было продолжить работу, начатую Н. И. Подкопаевым и Н. Н. Барабошкиным, распространив ее на все металлы платиновой группы. Н. С. Курнаков привлек для работ по аффинажу ряд сотрудников Платинового института: С. Ф. Жемчужного, Н. И. Подкопаева, И. И. Черняева, В. В. Лебединского, С. Е. Красикова, Э. Х. Фрицмана, Н. К. Пшеницына и др., организовав из них аффинажную комиссию под своим председательством. Секретарем комиссии во все время ее существования (1922—1935) был Н. К. Пшеницын. В качестве представителя промышленности в Платиновый институт был командирован инженер О. Е. Звягинцев. Для выполнения отдельных заданий комиссии Н. С. Курнаков привлекал и других лиц: проф. В. П. Ильинского, К. Ф. Белоглазова и др.

Работы аффинажной комиссии Института платины, руководившейся Н. С. Курнаковым, в течение 12 лет привели к разработке технологии получения всех металлов платиновой группы в чистом виде и усовершенствованию получения самой платины. Чистота этих металлов не уступала, а в некоторых случаях значительно превосходила чистоту металлов, выпускавшихся заграничными фирмами.

Параллельно с аффинажной комиссией Н. С. Курнаков организовал в 1922 г. вторую комиссию — аналитическую, имевшую целью разработку методов химического анализа руд, сырой платины, полупродуктов и продуктов аффинажа. В качестве председателя комиссии Н. С. Курнаков пригласил Б. Г. Карпова, заведующего лабораторией Геологического комитета. В состав комиссии, кроме председателя, входили: Н. С. Курнаков, Н. И. Подкопаев, С. Ф. Жемчужный, А. Т. Григорьев, В. В. Лебединский (секретарь), И. И. Черняев, О. Е. Звягинцев. Привлекались иногда и М. М. Стукалова, С. Е. Красиков и др.

Наиболее трудной задачей, которую должна была разрешить аналитическая комиссия, была разработка методики анализа сырой платины и нерастворимых остатков. Эта задача была разрешена в первую очередь. Необходимо было также контролировать производство на заводе и для этого разработать методы анализа аффинированных металлов и полупродуктов аффинажа. В течение 1922—1934 гг. комиссия дала множество различных методик, в основном обеспечивающих производство. Труды комиссии печатались в *Известиях Платинового института* и вышли отдельной книжкой (1926).

В 1926 г. в Платиновом институте начала проводиться работа по изучению химически-чистых и выпускаемых заводами платиновых металлов и их сплавов. Н. С. Курнаковым была организована третья — металлографическая комиссия, объединившая эти работы. В нее вошли: Н. С. Кур-



Фиг. 1. Шестерни, отлитая в 1859 г. Сен-Клер-Девиллем из русской платины; ее материал был применен Н. С. Курнаковым для опытов по аффинажу платины в 1915 г.

наков (председатель), В. А. Немилов, С. Ф. Жемчужный, А. Т. Григорьев, Е. Я. Роде и др.

В результате работы комиссии было проведено подробное исследование состава и свойств чистых платиновых металлов, торговых сортов советской и заграничной платины и ее сплавов и даны рекомендации по стандартизации металлов.

Таким образом, благодаря организаторскому таланту и умелому руководству Н. С. Курнакова, Институт платины охватил все стороны платино-аффинажного дела в СССР и дал прочную основу для развития платино-аффинажного производства и для рационального применения платиновых металлов.

4. РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Внимание Н. С. Курнакова привлекали естественные образования, подобные сплавам: самородная платина, осмистый иридий и другие минералы. Первой работой в этом направлении, выполненной в лаборатории Н. С. Курнакова в Политехническом институте в течение ряда лет и напечатанной в 1920 г., было исследование С. Ф. Жемчужного самородной платины. Оно является поистине замечательным и послужило образцом для очень многих минералографических работ.

Основным выводом этой работы было доказательство того, что платина выделялась из расплавленного состояния в период остывания магмы, в которой она была растворена. Выводы этого прекрасного исследования были впоследствии подтверждены С. Ф. Жемчужным при изучении им золотых самородков. Самородное золото, в отличие от платины, оказалось резко отличным от сплавов золота и, несомненно, кристаллизовалось из водных растворов.

Работы С. Ф. Жемчужного по изучению самородной платины продолжали А. Г. Бетехтин и Б. Г. Карпов. Они установили, что самородная платина некоторых месторождений не однородна по своей толще: наружные ее слои обогащены железом и медью. Это объясняется явлениями «цементации» платины медью и железом извне, подобно тому, как железо-науглероживается, «цементируется» при нагревании в угольном порошке. А. Г. Бетехтин установил особые разновидности платины, названные им «купроплатиной» и «никелистой платиной».

Другой распространенный минерал платиновой группы — осмистый иридий — был исследован по заданию Н. С. Курнакова О. Е. Звягинцевым. Было установлено, что осмистый иридий различных месторождений представляет твердый раствор иридия и других металлов в осмии, с сохранением гексагональной кристаллической решетки последнего. Была открыта новая разновидность осмистого иридия — рутениевый сысерцит (1932).

В 1934 и 1938 гг. О. Е. Звягинцевым были открыты два новых минерала, содержащих металлы платиновой группы: ауросмирид и осмирид с кубической кристаллической решеткой. В отличие от осмистого иридия они обладают кубической кристаллической решеткой иридия и являются твердыми растворами осмия и золота в иридии.

Все эти работы пролили новый свет на природу и генезис платиновых минералов. Было установлено широкое распространение среди них твердых растворов.

В 1923 г. было обнаружено наличие платины и палладия в медно-никелевых сульфидных рудах. Первые анализы этих руд производились параллельно в Геологическом комитете Б. Г. Карповым и в лаборатории

Н. С. Курнакова в Ленинградском горном институте Н. И. Подкопаевым при участии С. Е. Звягинцева, Н. С. Курнаков с пристальным интересом следил за этими работами, а также за исследованиями по металлургии этих руд, производившимися проф. Н. П. Асеевым в Ленинградском горном институте. Исследования сульфидных руд после 1926 г. были прекращены и возобновились лишь в 1937 г. Вследствие преклонных лет Н. С. Курнаков уже не мог принимать непосредственного участия в этом важном деле. Работа была завершена в 1943 г. после кончины Н. С. Курнакова.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во всех работах Н. С. Курнакова по платине ясно видна основная черта его творчества: объединение глубокой теории с практической значимостью результатов работ. Н. С. Курнаков умел сочетать постановку больших научных проблем с выбором практически важных объектов исследования. Так было в работах по соляным равновесиям в водных растворах, давших чрезвычайные важные теоретические выводы и одновременно приведшие к использованию соляных водоемов Кара-Богаз-Гола, соляных и содовых озер и др. Так было при изучении легких сплавов, сплавов высокого сопротивления и многих других объектов. То же самое необходимо отметить и в исследовании платиновых металлов. Теоретически весьма важные работы Н. С. Курнакова по комплексным соединениям представляют крупные достижения в познании строения молекул и понимании природы химической связи. В то же время они дали ощущительный толчок развитию аффинажного дела в России. Работы Н. С. Курнакова и его школы по изучению сплавов платиновых металлов позволили сделать ряд крупных обобщений в области теории металлических сплавов, а также дали ряд практических результатов, так как позволили предложить новые сплавы для техники, разъяснили ряд явлений, происходящих при обработке технических сплавов, позволили рационально экономить драгоценные металлы, применяемые для различных целей, и т. д.

Наконец, теоретически интересные геохимические работы учеников и сотрудников Н. С. Курнакова привели к практическим выводам о правильном выборе технологии переработки сырья.

Во всех работах Н. С. Курнакова искание научной истины соединялось с наибольшей пользой для Родины и человечества. В этом их немеркнувшая красота.

В отличие от других, мой доклад является обзорным. Для тех, кто знал Николая Семеновича лично, он будет напоминанием о его делах. Для тех же, кто не знал его,— таких здесь большинство, доклад должен раскрыть одну из сторон многогранной деятельности Николая Семеновича.

Чем дальше идут годы, тем более удаляется от нас в глубь времен образ Николая Семеновича Курнакова, но тем больше, величавее и значительнее становится его фигура.