

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

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

ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(ОСНОВАНЫ Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

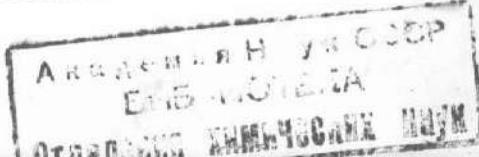
И. И. ЧЕРИЯЕВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

Выпуск 30

Изда. № 1015



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1955



4012

СОДЕРЖАНИЕ

Я. А. Фиалков. Пути применения химии комплексных соединений в практике	5
О. Е. Звягинцев. Развитие представлений о строении комплексных соединений	11
И. Черняев и Л. А. Назарова. Комплексные соединения платины с ацетамидом. Сообщение IV	21
И. Черняев и Л. А. Назарова. Комплексные соединения платины с пропионамидом	26
А. Капустинский и А. А. Шидловский. Термохимия комплексных соединений. Сообщение III	31
А. Ф. Капустинский и В. А. Солохин. Термохимия комплексных соединений. Сообщение IV	39
А. Ф. Капустинский и А. А. Шидловский. Теория химического строения изополисоединений и гетерополисоединений	44
А. Аблов. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом. Сообщение I	67
А. Аблов и Г. П. Сардова. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом. Сообщение II	76
А. Аблов и М. М. Самусь. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом. Сообщение III	86
И. Черняев и В. А. Палкин. Энергия кристаллической решетки комплексных соединений двухвалентной платины	92
В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая. Новые сульфитоаммиачные соединения родия. Статья II	99
В. Лебединский и З. М. Новоженюк. Новый ряд гетерогенных аммиачных комплексных соединений иридия	106
И. Белова и Я. К. Сыркин. Магнитная восприимчивость комплексных соединений трехвалентного кобальта	109
И. Белова. Магнитная восприимчивость некоторых комплексных соединений трехвалентного иридия	120
Н. К. Пшеницын и Г. А. Некрасова. Применение органических реагентов (оксимов) к анализу платиновых металлов	126
Н. К. Пшеницын и Г. А. Некрасова. Комплексные соединения палладия, платины и родия с β -фурфуральдоксимом	142
Н. К. Пшеницын и Г. А. Некрасова. Комплексные соединения палладия, платины и родия с салицилальдоксимом, α -бензиноксимом и α -фурилдоксимом	159
Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Определение золота методом потенциометрического титрования аскорбиновой кислотой	171

Н. К. Пшеницын и И. В. Прокофьева. Определение иридия титрованием аскорбиновой кислотой	176
Е. А. Максимюк. Применение аскорбиновой кислоты для объемного определения платины	180
Резолюция VI Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений, состоявшегося в г. Москве 1—4 декабря 1953 г.	183
Письмо в редакцию Е. А. Никитиной	185
Содержание выпусков 1—30.	189
Указатели	
Указатель авторов	203
Предметный указатель	206

Я. А. ФИАЛКОВ

ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРАКТИКЕ*

Химия комплексных соединений занимает важное место в современной химической науке. Она играет огромную роль в решении многих основных проблем химии, химической технологии, металлургии и ряда других областей науки и практики.

Для иллюстрации большого научного значения химии комплексных соединений можно привести много ярких примеров, но я ограничусь характеристикой лишь одной особенности химии комплексных соединений, тесно связанной с задачами данного доклада.

Как известно, для подавляющего большинства химических элементов можно получить лишь сравнительно ограниченное число «простых», т. е. бинарных и других подобных химических соединений. В то же время для каждого элемента можно синтезировать значительно большее, принципиально неограниченное число разнообразнейших комплексных соединений с неорганическими и органическими компонентами, различающихся по составу, строению, а следовательно, по физическим и химическим свойствам. Таким образом, при помощи химии комплексных соединений можно значительно обогатить химическую науку и практику.

Синтез и исследование комплексных соединений дают возможность глубже выявлять и изучать химическую индивидуальность каждого данного элемента.

Изучение химических свойств комплексных соединений и их поведения в различных химических реакциях позволяет выявлять общие закономерности в тонком химическом взаимодействии различных веществ в зависимости от взаимного влияния атомов или атомных групп и их пространственного расположения в молекулах. Это направление в химии комплексных соединений, творчески развившее великие идеи Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова, В. В. Марковникова, нашло свое выражение в закономерности трансвлияния И. И. Черняева.

Систематические и целеустремленные исследования в указанных направлениях создают благоприятные условия для решения при помощи химии комплексных соединений не только теоретических, но и тесно связанных с ними практических вопросов. Ярким примером в этом отношении может служить химия и технология платиновых металлов и, в несколько меньшей мере, химия и технология лантаноидов.

Один из важнейших путей разделения близких по своим свойствам элементов в аналитической химии и в технологии концентрирования

* Сокращенное изложение доклада на VI Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 2 декабря 1953 г.

и получения многих редких и рассеянных металлов основан на образовании комплексных соединений и различии их физических и химических свойств.

Во многих отраслях промышленности комплексные соединения играют важную роль, а закономерности химии комплексных соединений и вытекающие из них следствия практического характера часто имеют весьма существенное или даже решающее влияние на технологический процесс.

Так, химия комплексных соединений имеет важное значение, например, в следующих отраслях промышленности.

1. В металлургии, в частности, в гидроэлектрометаллургии многих цветных и редких металлов. Это относится как к процессам извлечения ценных компонентов минерального сырья в виде определенных комплексных соединений, так и к процессам электролитического выделения металлов из электролитов — водных растворов или расплавов, в которых данный металл содержится в виде комплексов; состав и устойчивость этих комплексов часто определяет процесс электролиза и качество катодного металла.

В технологии получения многих металлов огромное практическое значение имеет нахождение таких комплексных соединений данного металла, при помощи которых можно осуществить его отделение от ряда других сопутствующих компонентов.

2. В химической технологии — в основной химической промышленности и при переработке минерального сырья. Здесь часто приходится сталкиваться с объектами и процессами, тесно связанными с химией комплексных соединений.

3. В производстве минеральных удобрений. В исходном сырье часто бывает необходимо разрушать комплексные соли или предусматривать возможность разрушения или образования таких солей в водно-солевых системах, чтобы повлиять на состояние равновесия в последних.

4. В силикатной промышленности, в производстве химических препаратов, применяемых для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений, в производстве лекарственных препаратов, красителей, искусственного волокна и т. д.

Химия комплексных соединений — одна из наиболее важных теоретических основ современной аналитической химии.

Химия комплексных соединений широко применяется в биологии, медицине, фармацевтической промышленности, геохимии и в различных других областях науки и практики. Поэтому нет ничего удивительного в том, что при помощи химии комплексных соединений разрешены многие вопросы большого народнохозяйственного значения.

Но все же связь химии комплексных соединений с практикой не является во всех случаях столь тесной, как этого требует народное хозяйство СССР.

Теоретические исследования по химии комплексных соединений часто не направлены на решение практических вопросов.

Многие производственные процессы, в которых используются комплексные соединения, еще не получили должного теоретического обоснования и выполняются в значительной степени эмпирически.

Исследователи должны ставить перед собой в химии комплексных соединений следующие задачи.

Прежде всего, более тесное сочетание теоретических исследований с решением вопросов практического характера и значения.

История развития химической науки особенно отечественной химии, показывает много ярких примеров того, как исследования глубоко тео-

ретического характера оказывались весьма плодотворными для практики. Но такую связь научно-теоретических исследований с запросами техники нужно осуществлять целеустремленно. Только в этом случае можно успешно разрешать задачу укрепления творческого содружества науки с производством.

Это содружество науки с производством проявляется, прежде всего, в постановке важнейших задач исследовательской работы, в ее направленности, а также в выборе объектов исследования, в нахождении путей и форм применения результатов работы в практике.

Необходимо работать с объектами, наиболее интересными для практики, даже в тех случаях, когда непосредственной задачей работы является изучение теоретических вопросов.

Вернер обосновывал и развивал координационную теорию на экспериментальных данных, полученных главным образом при изучении комплексных соединений кобальта и хрома. Русские же исследователи во главе с Н. С. Курнаковым и Л. А. Чугаевым обратили особое внимание на исследование комплексных соединений платиновых металлов, как наиболее типичных комплексообразователей. Это позволило вскрыть и установить ряд закономерностей, имевших очень важное значение в обосновании координационной теории и в ее дальнейшем развитии.

Интерес, который был проявлен русскими учеными к химии комплексных соединений платины и ее спутников, объясняется также тем, что эти драгоценные металлы являются национальным богатством нашей страны.

Как известно, благодаря замечательным работам Н. С. Курнакова, Л. А. Чугаева, И. И. Черняева и их учеников, в нашей стране разработаны новые и рациональные в промышленном отношении методы разделения платиновых металлов и получение их в чистом состоянии.

Так, разрабатывая методы исследования равновесных систем с целью установления наличия, состава и свойств образующихся в них неустойчивых комплексных ионов, можно взять водные растворы систем солей металлов или растворы солей с кислотами, широко применяемые в цветной металлургии в качестве электролитов. Исследование процессов комплексообразования в таких системах представляет большой интерес как для развития теории и методов физико-химического анализа комплексных соединений, так и для гидроэлектрометаллургии.

Также целесообразно взять водные растворы сложных солевых систем, с которыми приходится иметь дело при переработке природных минеральных солей. Растворы таких солевых пород — это сложные многокомпонентные системы, отчасти взаимные, в которых происходят сложные процессы превращения одних ионных форм в другие, в том числе и процессы распада или образования комплексных ионов, характерных для комплексов типа двойных солей.

Знание природы этих процессов, установление состава комплексных ионов, которые образуются в таких системах в состоянии равновесия, количественная характеристика таких ионов — константа неустойчивости и т. п., изучение термодинамических условий существования комплексных ионов определенного состава в растворах — все эти и другие сведения имеют весьма существенное, а часто и решающее значение в разработке условий технологического процесса.

Одновременно же эти системы представляют большой интерес для работ в области физико-химического анализа растворов.

Можно указать на то, что в последнее время интерес к исследованию подобных систем значительно усилился.

Большое практическое значение этих областей исследования выдвигает необходимость дальнейшего развития физико-химического анализа систем в гомогенной жидкой фазе, в частности, таких систем, в которых образуются малоустойчивые комплексные соединения.

Работы в области химии комплексных соединений ранее заключались главным образом в исследовании систем неравновесного типа, в которых образуются более или менее прочные комплексы. Поэтому для доказательства образования комплексных соединений и определения их состава применялись чаще всего препаративные и химико-аналитические методы исследования.

Наличие большого количества неустойчивых или сравнительно малоустойчивых комплексных соединений, по отношению к которым препаративные методы не всегда могут дать решающие или однозначные результаты, выдвинуло задачу широкого применения методов физико-химического анализа. При помощи этих методов можно исследовать системы, в которых образуются комплексные соединения различной степени прочности, в том числе и соединения, более или менее значительно диссоциирующие на свои компоненты. Такие именно комплексные соединения наиболее часто встречаются в практике и их наличие часто определяет свойства и условия применения многих промышленных объектов, например, тех, о которых говорилось выше.

Эти исследования необходимо распространять и на такие комплексные соединения, состав, строение и свойства которых в растворах изменяются во времени по ряду причин, как-то: взаимодействие с растворителем, сольватационное, кислотно-основное и окислительно-восстановительное равновесие, процессы циклизации или разрыва циклов, ассоциация молекул, образование многоядерных соединений и т. д.

Системы, в которых образуются такие комплексные соединения и происходят перечисленные выше процессы, имеют наряду с теоретическим, также большой практический интерес, так как они довольно широко представлены в некоторых отраслях промышленности. Таковы, например, щелочные растворы гидроокисей металлов, в которых образуются комплексные соединения типа гидроксосолей: алюминаты, галлаты, станинаты и многие другие. Состояние таких солей в щелочных растворах и те изменения, которые происходят во времени под влиянием различных физических и химических факторов, очень важны для понимания тех производственных процессов, в которых участвуют эти системы и эти комплексные соединения, и для управления этими процессами в условиях производства. Между тем наши сведения о динамике процессов образования и распада гидроксосолей в растворах еще очень недостаточны, в частности, из-за отсутствия надежных во всех случаях методов исследования.

Большая подвижность комплексных соединений сернокислого хрома в многокомпонентных системах-растворах, применяемых для дубления кожи, и сложность их состава обусловливают значительные затруднения в изучении этих систем и требуют разработки или применения более совершенных в этом отношении методов исследования.

Необходимо усилить исследовательские работы по всестороннему изучению процессов взаимодействия, в том числе и процессов комплексообразования между составными частями систем-растворов и расплавов, применяемых в важнейших технологических процессах, как химических, так и электрохимических. Необходимо широко вовлечь в круг исследований такие неустойчивые комплексы, которые играют роль промежуточных веществ в химических процессах.

В этом отношении химии комплексных соединений большую помощь может оказать широкое применение разнообразных существующих и разработка новых методов физико-химического анализа, а также применение метода меченых атомов.

В этом направлении уже многое сделано нашими учеными, но еще больше предстоит сделать.

Для целеустремленного и успешного решения всех перечисленных выше и многих других подобных задач работы должны быть тесно связаны с углубленными исследованиями теоретического характера, проводимыми в таких направлениях:

1) развитие химии комплексных соединений всех химических элементов на основе периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева;

2) изучение взаимного влияния ионов и молекул, координированных во внутренней сфере комплексных соединений, на основе теории химического строения А. М. Бутлерова; дальнейшее развитие закономерности трансвлияния И. И. Черняева, количественная характеристика трансвлияния;

3) синтез комплексных соединений определенного химического состава и строения с заранее заданными свойствами — на основе закономерности трансвлияния и других теоретических принципов; разработка новых методов синтеза комплексных соединений с применением высоких давлений, высоких или низких температур и т. п. условий;

4) развитие химии растворов и изучение равновесий в растворах комплексных соединений и более широкое исследование неводных растворов;

5) физико-химический анализ растворов и расплавов, разработка новых методов исследования подобных систем;

6) исследование химических и физических свойств комплексных соединений различных классов — в индивидуальном состоянии, в расплавах и растворах; определение их физико-химических и термодинамических констант;

7) кристаллохимические исследования комплексных соединений, определение структуры их молекул в кристаллическом и других агрегатных состояниях;

8) применение метода меченых атомов к исследованию комплексных соединений.

Теоретические исследования в области химии комплексных соединений должны быть направлены также на решение практических вопросов, следует развивать творческое сотрудничество науки с производством.

В настоящем докладе я ограничиваюсь только перечнем ряда важнейших направлений теоретических исследований в химии комплексных соединений, так как их детальная характеристика содержалась в моем докладе на Украинском совещании по неорганической химии в июне 1953 г. Но я должен подчеркнуть, что действенное, творческое участие ученых, работающих в области химии комплексных соединений, в постановке и решении вопросов практического характера требует одновременного развития перечисленных выше и других теоретических исследований.

В этой заключительной части доклада, посвященной значению теоретических исследований в химии комплексных соединений для расширения и укрепления ее связей с практикой, мне кажется, уместно повторить те соображения, которые были высказаны И. И. Черняевым в его докладе «О комплексных соединениях платины» на сессии Академии наук, посвященной Урало-Кузбасской проблеме*:

* Изв. Ин-та по изучению платины и других благородных металлов, 1932, вып. 10, 46.

«Может показаться странным, почему на сессии, целью которой является разрешение Урало-Кузбасской проблемы, я так долго останавливался на столь отвлеченных проблемах. Дело в том, что для химии будущего, очень может статься, проблема формы молекул и тонкого строения соединений приобретет совершенно актуальное значение не только для теории, но и для производства... Можно с уверенностью сказать, что когда-нибудь химик, не знающий формы молекул, будет так беспомощен, как архитектор, не знающий формы тех кирпичей, из которых нужно строить здание. Да и в настоящее время такая... целевая установка деятельности института вовсе не тормозит его работы по реальным запросам промышленности, а наоборот, помогает удовлетворять эти запросы. Те самые лица, которые разбираются в форме молекул, выработали целый ряд методов аналитического и технологического разделения металлов платиновой группы... Надо надеяться, что взаимопроникновение теории и практики в будущем приведет нас к таким возможностям овладения материей, которых сейчас не в состоянии представить себе самые горячие головы».

Химия комплексных соединений в нашей стране достигла высокой степени развития. СССР является основным научным центром исследований в области химии комплексных соединений. Задачи дальнейшего развития науки и промышленности в нашей стране требуют поднять химию комплексных соединений на еще более высокий уровень.

Поступило в редакцию
20 апреля 1954 г.
