

В заключение необходимо сказать несколько слов о том положении, которое к концу 1922 г. занимала русская платиновая промышленность в мировом масштабе. До войны, как известно, она составляла 90—95% всей добычи.

За время войны вырос серьезный конкурент в лице колумбийской платины. Рост добычи платины выражается такими цифрами¹⁾.

	Колумбия	Урал
1912	378 килогр.	5400 килогр.
1913	465 "	4800 "
1914	542 "	4800 "
1915	558 "	3280 "
1916	775 "	2400 "
1917	960 "	2080 "
1918	960 "	752 "
1919	1000 "	1136 "
1920	1000 "	336 "
1921	1280 "	272 "
1922	2000 "	825 (51,6 ц).
1923	— "	1200 килогр.

В других странах, в Северо-Американских Соединенных Штатах и Канаде, Тасмании и Японии добыча платины так же несколько возрасла: во всех этих странах вместе в 1913 г. добыто 108; в 1921 г.—217 клгр. плат. металлов.

Таким образом русская платина утеряла временно свое первое место по величине добычи. Однако богатства русских месторождений и высокая цена на платину на мировом рынке указывают на полную возможность СССР снова занять утерянное положение²⁾.

Извлечения из протоколов заседаний Института по изучению платины и других благородных металлов (1923—1925 гг.).

Составлены секретарем Н. К. Пшеницыным.

Гринберг А. А. Применение теории Гоша к комплексным соединениям. Доложено в заседании П. И. 15 июня 1923 г. (см. статью в этом выпуске, стр. 276).

¹⁾ С округлением.

²⁾ В настоящее время СССР снова занял первенствующее положение по добыче платины. Количество добытой и аффинированной платины непрерывно возрастает. (Ред.).

Черняев И. И. О нитритах двухвалентной платины
Доложено в заседании П. И. 28 сентября 1923 г. (см. статью
в этом выпуске, стр. 243).

Антипин П. Ф. Электрические индукционные печи
высокой частоты и их применение для плавления платиновых металлов (протокол заседания П. И. 15 февраля 1924 г.).

Попытка использования тока высокой частоты для целей нагревания была произведена еще в 1905 г. во Франции на заводе Крезю. Сведений о технической пригодности метода не было. Для питания таковых печей может служить обыкновенный ток, превращаемый с помощью генератора (индукционной спирали) в ток высокой частоты.

При сужении искрового промежутка спирали количество получаемой энергии может быть значительно повышено. Ток проходит в обмотку, окружающую проводящее тело (медный цилиндр); внутри последнего помещается сосуд из кварца, который и нагревается. Количество тепла, поглощаемое проводящим веществом Cu , незначительно. При получении металлических сплавов в таких печах, сплавляемые металлы подвергаются действию электромеханического характера, повышающему однородность сплава. Опыты по нагреванию в графитовых тиглях выявили их малую пригодность для этой цели, так как тигли быстро изнашивались. Возможность применения индукционных печей к плавлению платиновых металлов обуславливается высоким коэффициентом полезного действия последних и быстротой достижения требуемой для сплавления платиновых металлов высокой температуры, а также легкостью конструирования печи для сплавления в атмосфере индифферентного газа или в вакууме.

Звягинцев О. Е. Стандартизация торговой платины и ее сплавов (протокол заседания П. И. 15 февраля 1924 г.).

Наблюдающееся оживление платиновой промышленности СССР в течение последних двух лет и необходимость реализации добываемой платины в ближайшее время на внешнем рынке требует завоевания доверия иностранного потребителя к выпускаемым продуктам. Последнее может иметь место лишь при том условии, если СССР будет выпускать на рынок платиновые металлы, их сплавы и соединения строго определенных (стандартных) свойств. В настоящее время в России мо-

жет быть приготовлен целый ряд продуктов, который может предлагаться на внутреннем и международном рынке. Каждый из этих товаров должен быть охарактеризован несколькими константами. Выработка методики испытания платиновых металлов, их химический анализ и определение физических констант: твердости, электропроводности и другие являются одной из задач, входящих в настоящее время в круг деятельности Института. По мнению О. Е. Звягинцева, работа по стандартизации торговых сортов платины и ее сплавов должна быть поручена Платиновому Институту.

Жемчужный С. Ф. О растворимости хлороплатината и хлороиридата аммония в присутствии хлористого аммония (протокол заседания П. И. 8 декабря 1924 г.).

Произведено исследование растворимости двойных систем: 1) Хлороплатинат аммония — хлористый аммоний. 2) Хлороиридат аммония — хлористый аммоний.

При 25° растворимость хлорометаллов такова:

для хлороплатината аммония.....	0,77%
„ хлороиридата „	1,36%

С увеличением в растворе содержания хлористого аммония наблюдается понижение растворимости. Для хлороплатината аммония уже при содержании в растворе 17,7% NH_4Cl растворимость падает до 0,003% $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, в насыщенном растворе хлористого аммония растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ остается неизменно равной 0,003%, таким образом практически полное осаждение хлороплатината наступает при 17—18% хлористого аммония.

Что касается до хлороиридата аммония, то его растворимость значительно больше, в насыщенном растворе хлористого аммония растворимость хлороиридата достигает величины 0,04%, т. е. почти в десять раз больше растворимости хлороплатината, таким образом полного выделения иридия в виде хлороиридата аммония осуществить невозможно.

Генке Т. А. Тройная система: хлористый натрий — хлорная платина — вода при 25° (протокол заседания П. И. 12 февраля 1925 г.).

Работа предпринята по предложению Н. С. Курнакова для изучения изотермы растворимости системы $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{PtCl}_4$, образующей комплексную соль Na_2PtCl_6 . В исследован-

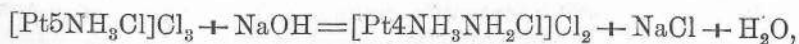
ной раньше Т. А. Генке и Н. С. Курнаковым системе окись натрия — вода — соляная кислота на изотермах растворимости хлористого натрия мы имеем резко выраженные сингулярные точки. В изученных же в настоящее время равновесиях, где из соляных компонентов образуются двойные соли, изотермы растворимости этих соединений представляют непрерывные кривые, которые являются конгруэнтными или чаще инконгруэнтными в отношении линий состава двойной соли. Как показывает настоящее исследование, система с хлороплатинатом натрия не представляет исключения, хотя, казалось бы, хлороплатинат является прочным и резко выраженным комплексным соединением. На частичное распадение в воде хлороплатинатов щелочных металлов указывает в нашей системе непрерывная ветвь кривой растворимости хлороплатината натрия. Другие же хлороплатинаты менее стойки, так напр., хлороплатинат бария разлагается спиртом, при чем выделяется нерастворимый в спирте хлористый барий. Параллельно с изотермой растворимости при 25° изучена и изотерма удельного веса, на которой также отсутствует сингулярная точка.

Курнаков Н. С. и Немилос В. А. Твердость, микроструктура и электропроводность сплавов платины с серебром. Доложено в заседании П. И. 12 февраля 1925 г., см. статью в этом вып. стр. 306).

Гринберг А. А. К вопросу о функции индикаторов (протокол заседания П. И. 20 марта 1925 г.).

1. Удалось установить, что некоторые комплексные соединения четырехвалентной платины обладают способностью обратимо менять свой ультрафиолетовый спектр поглощения под действием гидроксильных и водородных ионов и, таким образом, принципиально не отличаются от обычно употребляемых органических индикаторов.

2. На примере $[Pt_5NH_3Cl]Cl_3$ доказано, что упомянутое резко выраженное и обратимое изменение окраски выражается уравнением:



т. е. обусловлено процессом, связанным с нарушением молекулярной целостности одного из аммиаков, находящихся во внутренней координационной сфере. При этой реакции один из координативно-связанных аммиаков отщепляет атом водорода и

превращается в сродством-связанную амидо-группу, соответственно чему валентность катиона понижается на единицу.

Совершенно аналогично изменение поглощения водного раствора $[Pt_4NH_3NH_2Cl]Cl_2$ под действием соляной кислоты выражается уравнением:



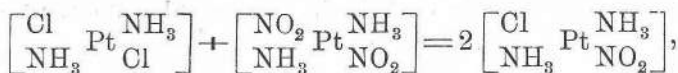
4. Способность комплексных аммиакатов четырехвалентной платины давать „амидо-реакцию“ представляется тесно-связанной с их составом, а может быть также и строением.

5. Установлено тождество механизма амидо-реакции у платиниаков с механизмом „акво-гидроксо“ равновесий А. Вернера.

Черняев И. И. О нитритах двух- и четырехвалентной платины. (Протокол заседания П. И. 20 марта 1925 г.).

1. Попытка разделения основания $\left[\begin{smallmatrix} H \\ Pt \\ Py \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} NH_3 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right] OH$ на оптические антиподы успеха не имела.

2. В трансдинитритах одна из групп NO_2 способна обмениваться на Cl по реакции:



что может служить способом получения нитрохлоридов строения транс.

3. Получен цис нитрохлорид $\left[\begin{smallmatrix} NH_3 \\ NH_3 \end{smallmatrix} Pt \begin{smallmatrix} Cl \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right]$, в котором Cl имеет комплексный характер, что подтверждает допущение транс-влияния.

4. $[EnPtCl_2] + EnPt(NO_2)_2$ не дали явления обмена.

5. Соль $K_2[Cl_2Pt(NO_2)_2]$ имеет цис-строение.

6. Устойчивость последней нитрогруппы сохраняется в четырехвалентной платине.

7. Дан способ получения моно и динитротриаминов платины типа $[A_1A_2A_3PtCl_2NO_2]X$ и $[A_1A_2A_3Pt(NO_2)_2Cl]X$.

8. При действии щелочи соли триамина переходят в диаминоамидо соли $[A_1A_2A_3PtCl_2NO_2]$ и $[A_1A_2A_3PtCl(NO_2)_2]$.

9. 1 хлор в нитротриаминах легко замещается аммиаком с образованием цис-хлор-нитротетрааминов.

10. Цис-хлор нитротетраамины дают амидо-реакцию при действии щелочи.

11. Допущение транс-влияния в октаэдре четырехвалентной платины приводит к выводам, согласным с фактами.

Жемчужный С. Ф. Об электролитическом извлечении платины из черных шпихов (протокол заседания П. И. 1 июня 1925 г.).

Метод основан на разложении HCl слабым электрическим током, выделяющийся Cl растворяет Pt. Извлечению подвергались Нижнетагильский и Исовский черные шпихи. Установлено, что на выход Pt влияют сила тока, продолжительность операции и способ ведения последней. Опыты с тагильской Pt, состоящей из хромистого железняка доказывают возможность почти полного выделения платины.

Звягинцев О. Е. О тройных комплексных солях родия (протокол заседания П. И. 2 октября 1925 г.).

Родий, как и все прочие металлы 8 группы, дает многочисленные соли комплексного типа. Среди них большой интерес представляют тройные соли типа хлорнитрата Вильма. Хлорнитрат, полученный впервые Вильмом и затем изученный Лейдье, имеет состав: $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl \cdot 2NH_4NO_3$. Он получается действием хлористого и азотнокислого аммония на солянокислый раствор родия и представляет собой розовато-лиловые кристаллические чешуйки. Было предпринято обследование строения этой соли и попытка найти ее координационную формулу. Реакция с азотнокислым серебром показывает, что все атомы хлора находятся во внутренней сфере: соль нацело высаживается из раствора, давая розовый осадок, нерастворимый в воде и спирту. Количественный анализ осадка показывает, что три атома серебра становятся на место трех аммонийных групп соли Вильма. Таким образом состав хлорнитрата и его серебряного производного таковы: $[RhCl_6](NH_4)_3NO_3NH_4$ и $(RhCl_6)Ag_3 \cdot NH_4NO_3$. Аналогичным путем получена ртутная соль, также нерастворимая в воде. Группа NH_4NO_3 прочно удерживается при обменных реакциях. Обращаясь к координационной теории Вернера необходимо было бы этой группе отвести особое координационное место. Но все шесть мест уже заняты хлором и все три валентности группы $[RhCl_6]^{3-}$ заняты тремя аммонийными, серебряными или ртутными атомами. Следовательно, нужно допустить, что насыщенная группа

$\text{Me}_3[\text{RhCl}_6]$ соединяется с насыщенной уже группой NH_4NO_3 , давая постоянное соединение. Это не укладывается в рамки Вернеровской координационной теории, и приходится сделать допущение, что азотнокислый аммоний ведет себя, как кристаллизационная вода. Это отчасти подтверждается тем, что хлорнитрат разлагается водой, отщепляя NH_4NO_3 .

Для подтверждения этого особого положения группы NH_4NO_3 были получены с помощью регистрирующего пирометра Н. Курнакова кривые нагревания хлорнитрата и его серебряной производной и сопоставлены с кривыми нагревания чистых NH_4NO_3 , NH_4Cl и их смеси $3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$. На кривых нагревания хлорнитрата и его серебряной производной имеется остановка при 280° , соответствующая потере NH_4NO_3 , у хлор-нитрата имеется еще и вторая остановка при 420° , соответствующая выделению NH_4Cl .

Наличие первой остановки для хлорнитрата ясно указывает, что NH_4NO_3 связан с остальной частью соли подобно кристаллизационной воде.

Черняев И. И. О правиле циклов, сопряженной системе Тиле и правиле Густавсона (протокол заседания П. И. 2 октября 1925 г.).

Г. Г. Густавсон нашел, что при действии AlCl_3 на длинные углеводородные цепи, происходит их разрыв на более короткие, при чем основным продуктом является цепь, состоящая из 4 атомов. Напр. цепь из десяти С дает 4C и 2C , цепь из 6С дает 4C и 2C , цепь из 8С дает 4C и т. д. Если допустить, что реакция углеводородов с Al идет через образование циклических комплексов, то по правилу циклов наиболее устойчи-

вый цикл будет 5-членным $\text{Al} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_1 - \text{C}_2 \\ \searrow \text{C}_9 - \text{C}_8 - \text{C}_7 - \text{C}_6 - \text{C}_5 - \text{C}_4 - \text{C}_3 \end{array}$, при чем появятся

шансы разрыва цепи между четвертым и пятым углеродными атомами, в силу относительной прочности 5-членного цикла. При образовании четырех, 6, 7, 8-членного цикла цепь может отдиссоциировать без задержки, и следовательно и без разрыва. Весьма вероятно, что всякая диссоциация в растворе возникает в силу образования сольватов, иногда схожих с обыкновенными комплексными соединениями, при чем, чем прочнее комплекс, тем больше шансов диссоциации. Если присоединение Br_2 к ненасыщенным углеводородам идет через

промежуточные циклические комплексы с последующей диссоциацией молекулы брома, то особенности сопряженной системы Тиле можно вывести из правила циклов.

Гринберг А. А. и Пшеницын Н. К. О молекулярных перегруппировках у гетерометаллических комплексных соединений (доложено IV Менделеевскому Съезду 23 сентября 1925 г.).

1. Получен и химически охарактеризован целый ряд новых гетерометаллических комплексных соединений, как относящихся к типу: $[\text{Me}_3\text{En}]\text{PtCl}_4$, где Me-двухвалентный металл, так и типа $[\text{PtEn}_2][\text{MeCl}_4]$.

2. Все полученные хлороплатиниты, как триэтилендиаминового типа: $[\text{Ni}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$; $[\text{Cd}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$; $[\text{Zn}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$; $[\text{Cu}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$, так и двуэтилендиаминового типа, напр. $[\text{Cu}_2\text{En}][\text{PtCl}_4]$, а также серебряное производное $[\text{AgEn}]_2\text{PtCl}_4$, претерпевают при нагревании разложение, выражающееся в перескоке амина от металла, с которым он первоначально находился в соединении, к платине, при чем продуктом реакции во всех случаях был этилендиаминовый аналог хлорида I основания Рейзе $[\text{Pt}_2\text{En}]\text{Cl}_2$.

3. Температура перескока, являющаяся *ceteris paribus* мериллом прочности соединения амина с данным центральным атомом, является характерной величиной для каждого соединения. При данном анионе оказывается возможным расположить все изученные элементы в ряд по прочности их связи с этилендиамином: $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni}$; так $[\text{Ag}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$ вообще не получается, $[\text{Cu}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$ разлагается уже при 40° , $[\text{Zn}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$ при $106-107^\circ$, $[\text{Cd}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$ при 117° , $[\text{Ni}_3\text{En}][\text{PtCl}_4]$ при 190° .

4. Указанный порядок элементов справедлив лишь для триэтилендиаминового ряда; в тетраминовом ряде типа $[\text{Me}_2\text{En}][\text{PtCl}_4]$ наблюдаются другие соотношения. В особенности резко это выступает у меди, где третья молекула En крайне легко отщепляется, между тем как две остальные сидят чрезвычайно прочно (температура разложения $[\text{Cu}_2\text{En}][\text{PtCl}_4]$ лежит при $186-188^\circ$).

5. Резкое повышение температуры, наблюдающееся при термических перегруппировках соединений Ag, Zn и Cd стоит в связи с теплотой образования соответствующих хлоридов.

Гринберг А. А. Об особом виде реакций вытеснения наблюдаемых на комплексных соединениях (доложено IV Менделеевскому съезду 23 сент. 1925 г.).

В настоящей работе изучались реакции непосредственного перехода заместителей внутренней координационной сферы от одного центрального атома к другому, обладающему способностью более прочно удерживать данный заместитель. Были изучены системы $[Zn3En]SO_4 + NiSO_4$ аq и $[Cd3En]SO_4 + NiSO_4$ аq. Эти системы в особенности удобны тем, что в них реакция миграции амина сопровождается возникновением характерной окраски раствора. Прибавление к бесцветному водному раствору $[Zn3En]SO_4$ или $[Cd3En]SO_4$ зеленого раствора $NiSO_4$ немедленно вызывает появление красно-фиолетовой окраски, свойственной иону $[Ni3En]'$:



При избытке $NiSO_4$ образуется синий ион $[Ni2En]''$.

Установлен параллелизм между действием на этилендиаминные комплексы Cd и Zn $NiSO_4$, с одной стороны, и кислотой, с другой, что является новым доказательством в пользу координационной формулы аммония.

Фрицман Э. Х. О кристаллографических и оптических свойствах комплексных соединений палладия с органическими селенидами (IV Менделеевский съезд, зас. 23 сент. 1925 г.).

В связи с подробным изучением комплексных соединений платиновых металлов с селеноэфирами, начато исследование геометрических и оптических свойств их, чтобы найти известные закономерности и связь между составом и кристаллическим строением. Пока изучена, благодаря любезному содействию О. М. Аншелеса, производившего определения и вычисления констант кристаллов, группа соединений $[Pd2R_2SeX_2]$, где $X = Cl, Br, J$, а $R = C_nH_{2n+1}$ при $n = 1$ до 5. Обнаружена большая близость их по габитусу и по угловым отношениям; мы имеем здесь дело с морфотропией. Ясно замечается постепенность изменений кристаллических комплексов от замены хлора бромом и иодом по некоторой закономерности. В оптическом отношении обнаружено большое сходство: все они оптически отрицательны. При $R = C_5H_{11}$ наблюдается изменение

угла оптических осей в одном направлении: около 0° для $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{Se}$; 29° для $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{Se}$ и 86° для $\text{PdJ}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{Se}$. Найдены некоторые отклонения, причина и сущность которых выясняется.

Об участии Института по изучению платины и др. благородных металлов в юбилейной выставке Академии Наук СССР (5—10 сентября 1925 г.).

Сост. Н. К. Пшеницын.

Платиновый Институт, работая в течение последнего времени в тесном контакте с Государственным Объединением „Уралплатина“, имел возможность демонстрировать на Юбилейной выставке Академии Наук СССР многочисленный ряд весьма ценных экспонатов, наглядно иллюстрирующих значительность его научных достижений и несомненно свидетельствующих о быстром развитии дела получения платиновых металлов в Республике. Необходимо отметить, что достигнутые результаты являются следствием напряженной работы Института в течение ближайших лет над разрешением технических проблем аффинажа отдельных платиновых металлов и получения их в химически-чистом состоянии. Одна из наиболее трудных задач химического анализа — анализ сырых материалов платинового производства и различных продуктов их заводской переработки — также неизменно являлась главнейшим заданием Института. Для планомерного разрешения поставленных вопросов, при Институте были образованы из числа его научных сотрудников две специальных комиссии — аффинажная и аналитическая. Первая из названных комиссий работала под руководством директора Института, академика Н. С. Курнакова, деятельностью второй комиссии руководил Б. Г. Карпов. В результате соединенного труда обеих комиссий, Институт к настоящему времени владеет многочисленными методами аффинажа и анализа платиновых металлов, являющихся прочным залогом дальнейших успехов в ходе развития нашей платиновой промышленности. Среди большого числа экспонатов выставки, необходимо прежде всего остановиться на №№ 2—47, представляющих собой исходные материалы, слу-