

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Н. С. Курнаков

Структура института для наглядности представлена на схеме рис. 1. На ней отражаются различные стадии развития института с течением времени.

В 1934 г., почти одновременно с переездом в Москву, химические учреждения АН подверглись крупному преобразованию. Лаборатория общей химии (б. ЛАОХ), Институты платиновый и физикохимического анализа были объединены в Институт общей и неорганической химии, который в Москве получил более обширное помещение. Как видно из схемы на рис. 1, в основании института лежит: 1) Общий отдел (бывшая лаборатория Общей химии), секторы 2) физикохимического анализа и 3) платиновый, разделяющиеся на ряд отделов, лабораторий, комиссий и бригад сообразно теоретическим и производственным потребностям настоящего времени. Не подлежит сомнению, что ИОНХ находится теперь в незаконченной стадии развития, зависящей от различных факторов.

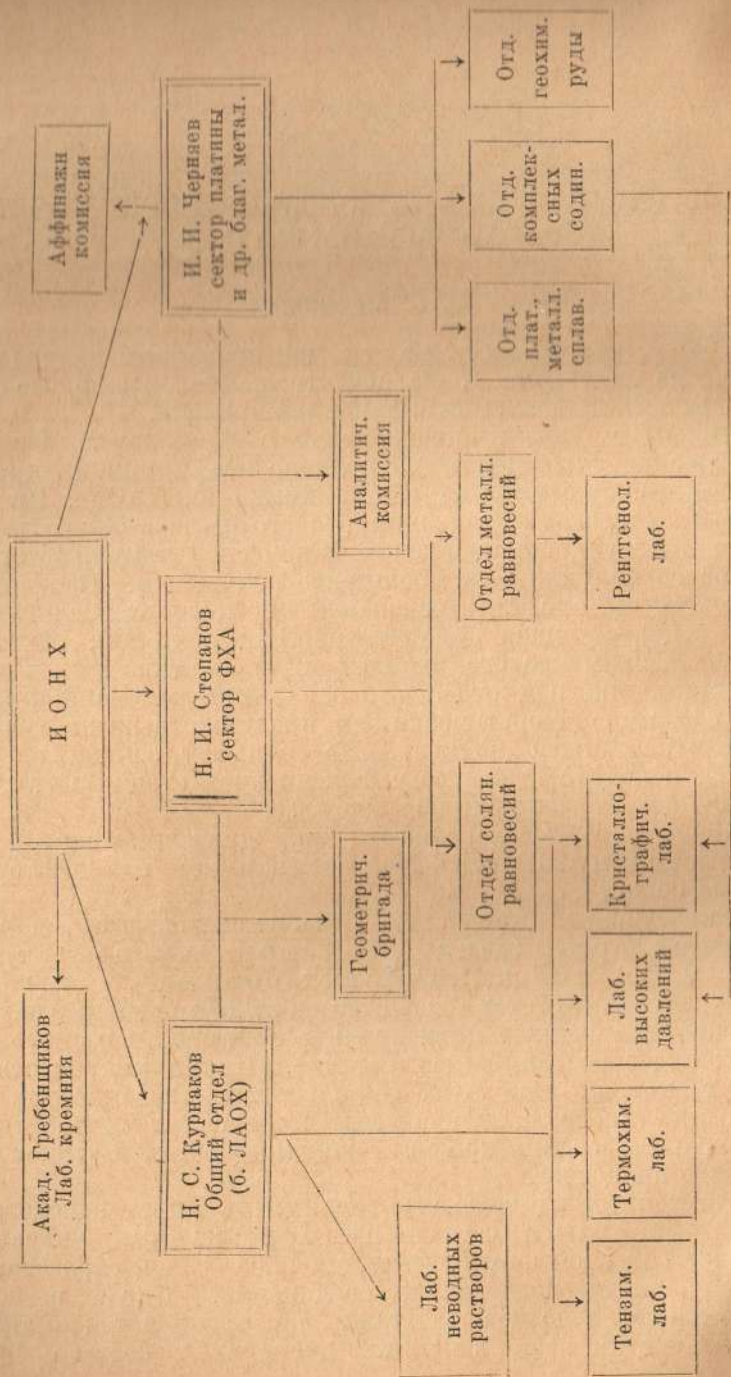
Предстоит большая работа для движения вперед по открывающемуся пути. Укажем вкратце на некоторые новые области.

Характерным признаком физикохимического анализа является приложение геометрического метода для изучения химических реакций.

В диаграмме состав—свойство наблюдается полный параллелизм химических превращений вещества и геометрических преобразований пространства. Принципы качественной геометрии или топологии дают основание для построения химических диаграмм и облегчают их практическое использование при изучении природных и технологических процессов.

Знаменитое гегелевское сочетание противоположностей — прерывности и непрерывности — характеризует основной закон химии, именно — закон образования определенных химических соединений. Нигде в естествознании подобное сочетание не проявляется с такой наглядностью, как в наших диаграммах состав—свой-

Рис. 1. Структура Института общей и неорганической химии



ство. Много лет назад было указано, „что путь к точному геометрическому представлению о природе разрывов сплошности закона кратных пропорций лежит через „сингулярные точки“ непрерывных кривых химических диаграмм“ (1921) ¹.

Изучение „метрики“, т. е. количественных отношений химической диаграммы, произведенное в последнее время Н. И. Степановым, доказывает это положение с полной очевидностью.

Порядок кривой, которая определяет количество или выход соединения, образовавшегося в равновесной системе, указывается суммой атомов, входящих в полученное вещество. Например, соединению AB_2 , составленному из трех атомов, принадлежит непрерывная гипербола 3-го порядка. Для бинарного вещества AB получается гипербола 2-го порядка и т. д.

В рациональных точках состава, когда названные соединения образуются нацело, происходят разрывы сплошности и распадение непрерывных гипербол на пучки прямых линий.

Сингулярные сечения, проходящие через рациональные точки, представляют замечательные свойства. Такие отношения мы находим на некоторых легких металлических сплавах, выработанных нашим институтом совместно с другими учреждениями для авиационных целей. Если отнести механические качества к единице объема, то такие сплавы приближаются по свойствам к специальным сталям и даже их превосходят.

Геометрическая бригада института возникла по предложению общего отдела и сектора физико-химического анализа для систематической разработки вопросов применения геометрии и топологии к изучению химических равновесий. Особенное внимание было обращено на изучение методов изображения многокомпонентных систем. Потребность в разработке подобных вопросов обнаружилась уже давно, так как систематическое развитие физико-химического анализа и применение его к исследованию явлений природы и проблемам народного хозяйства приводит к все более сложным объектам. Отметим здесь важные в технологическом отношении процессы получения шлаков, стекол, испарения морской воды и различных озерных рассолов, образование минералов, горных пород из расплавленных магм, получение минеральных солей из сырья сложного состава и т. д.

Несмотря на широкое применение в технике металлических сплавов сложного состава (специальные стали, баббиты), современная металлография при своих исследова-

ниях применяет почти исключительно диаграммы двойных и тройных систем.

Но в соляном деле и в производстве удобрений применение четверных и высших систем вошло в практику. Однако в действительности здесь приходится иметь дело с еще более сложными системами, для которых современные изображения еще недостаточно разработаны. Отсюда ясно видна потребность построения новых методов изображения и дальнейшего усовершенствования прежних приемов.

Являлась настоятельная необходимость внедрения в практику физико-химического анализа метода изображения равновесий с многими независимыми переменными, которые базируются в основном на многомерной геометрии.

Приложение геометрии и топологии к изучению химической диаграммы имеет также большое значение для развития учения об общем геометрическом изображении различных типов химических реакций, например нахождение соответственных типов химических „древ“ в системах с многими независимыми переменными.

В целях осуществления намеченного систематического плана геометрическая бригада была образована из лиц, специально подготовленных по своей предыдущей деятельности. Ею была выполнена следующая работа: А. Сделаны переводы иностранных сочинений на русский язык: 1) Скоуте, Многомерная геометрия. Глава о начертательной геометрии (В. Я. Аносов). 2) Буке, Приложения многомерной геометрии к химико-минералогическим вопросам (В. Радищев). 3) Освальд Веблен (Топология) 1—2 главы (Шемякин). 4) В. Эйтель, О многокомпонентных системах (В. Радищев). 5) Дл. Людвиг Экгарт, Четырехмерное пространство (с дополнениями).

Б. 1) Для пояснения приложений четырехмерной начертательной геометрии к химическим равновесиям разработан ряд соответствующих примеров к сочинению Экгарта, именно: Изотермы путей кристаллизации при испарении морской воды и озерной воды (В. Радищев и Н. Курнаков) по методу Скоуте. См. рис. 2. Изотерма пути кристаллизации морской воды в Сакском озере при 25° (Н. С. Курнаков и В. И. Николаев).

2) Политерма путей кристаллизации рассолов четверной соликамской системы (Н. С. Курнаков), рис. 3. Политерма четверной карналитовой системы (Соликамск). 3) Произведено сравнение четырехмерных изотерм кристаллизации морской воды по Скоуте и Федорову (Н. С. Курнаков). 4) Предложен новый векториальный метод для изображения многокомпонентных систем (В. Я. Аносов). 5) Разработан метод представления пятерной водной системы

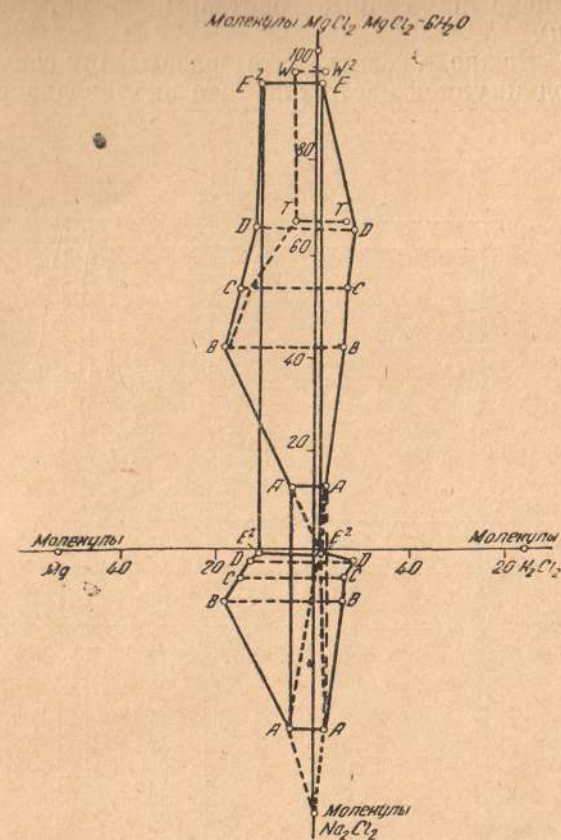


Рис. 2. Пути кристаллизации морской воды в Сакском озере при 25° С*

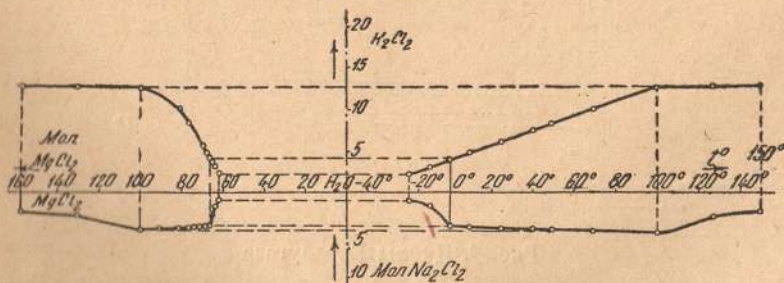


Рис. 3. Четверная карналлитовая система

из 6 солей в проекциях 4-мерной пирамиды. 6) Нахождение [состава химических соединений графическим путем по известному „методу остатка Шрейнемакера“ было

распространено на водные растворы из четырех солей (Перельман).

Вообще можно сказать, что работы бригады в этой области продвинулись настолько, что анализ диаграмм, со-

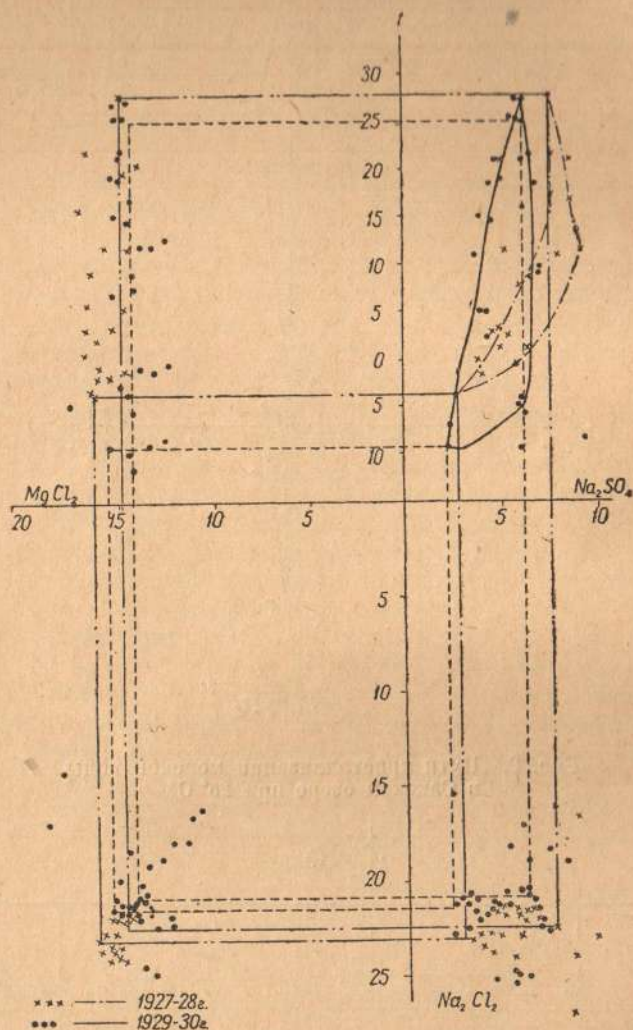


Рис. 4. Циклы Карабугаза

ставленных из 8 и более солей в водных растворах и расплавах, не представляет принципиальных затруднений. Особенно значение имеет теоретическое и экспериментальное построение политерм четверных металлических спла-

вов и силикатных магм. Метод четверок (тетрад) постепенно находит себе применение для технических целей (Карабугаз (рис. 4 — Циклы Карабугаза) Кулунда (рис. 5)).

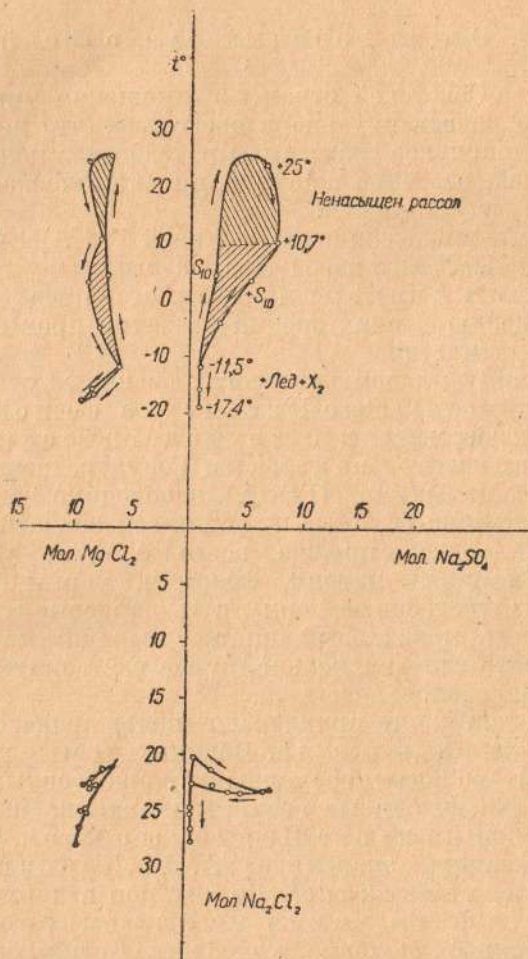


Рис. 5. Цикл оз. Кучук

Для дальнейшей успешной работы необходимо обеспечение геометрической бригады чертежником, изготовлением моделей и своевременным печатанием работ.

С большим удовлетворением можно отметить организацию связи нашего института с кафедрой геометрии и топологии Государственного московского университета в лице профессора Павла Сергеевича Александрова.

Можно надеяться, что таким путем мы получим более значительную устойчивость в нашем движении вперед за обладание химическим пространством.

1. Отдел соляных равновесий

Богатства Советской страны в отношении минерального сырья уже разведаны теперь настолько, что можно иметь в виду интенсивное развитие производства ценных химических солей, особенно в комбинации химической промышленности с металлургией.

В обстоятельной записке, поданной Г. И. Войниловичем и Г. И. Хвиливицким в группу технической химии Академии наук, этот предмет подвергнут обсуждению с точки зрения развития промышленности в третьем пятилетии.

Имея в виду планомерное согласование научно исследовательских работ нашего Института общей и неорганической химии с технологическими, производственными задачами Государственного института прикладной химии (ГИПХ), необходимо назвать некоторые важнейшие объекты из обширной области минеральных солей. Здесь прежде всего следует указать на сульфаты калия и натрия, фосфаты, марганцевые соли, нефелин, искусственные пермутиты, бариевые и фтористые соли, криолит, плавиковый шпат, синеродистые производные, аммиак, этиленгликоль и другие растворители в химических процессах.

Большое внимание привлекают новые производства, например, сульфаты калия. В наших пермских отложениях мы обладаем громадными, единственными в своем роде запасами галоидных соединений калия, натрия, магния, что видно на карте Пермского моря, составленной по указаниям академиков А. П. Карпинского и А. Г. Архангельского. До сих пор в пермских отложениях сульфаты калия не были известны. Поэтому особенное значение приобретает открытие залежей минерала каинита $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ при бурении на нефть в Урало-Эмбенском районе, в Озинках, на глубине 501—587 м, также в Ак-Джаре на глубине 336 м, причем бурение приостановлено.

При командировках т. Лепешкова на станцию Озинки Саратовского района Институту общей и неорганической химии не без труда удалось добыть пробы сульфатных калиевых солей. Первые образцы подверглись изменению и выветриванию при хранении в Озинках на открытом воздухе. Вторая проба (в мае 1935 г.) была отобрана в более удо-

влетворительном состоянии *. Рядом химических анализов, гониометрических и оптических измерений Г. Б. Бокья в нашей кристаллографической лаборатории была, несомненно, доказана наличие минерала каинита с его нормальными свойствами.

Перед нами теперь стоит новая, нелегкая задача научного исследования и технологического использования сернокислых солей в Урало-Эмбенском районе.

Подобно задаче с индёрскими боратами это задание должно быть выполнено Академией наук при содействии ГИПХ, ЦНИГРИ, НИУ и других учреждений. При получении сульфата калия K_2SO_4 может быть применен также сильвинит; для введения иона SO_4^{2-} используется $MgSO_4$ или Na_2SO_4 . Последние соли находятся в изобилии в Урало-Эмбенском районе.

При экономической проработке технологических процессов предвидится создание новых химических производственных центров, например, Сталинграда, который лежит на путях транспорта исходных сырых материалов и получающихся продуктов.

Само производство направляется через двойную соль „шенит“ $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (так называемая калимагнезия), как промежуточный продукт, или другим путем. Путем дальнейшего разложения калимагнезии на составные части добывается чистая, хорошо кристаллизующаяся сернокалиевая соль K_2SO_4 , которая не содержит ионов хлора, оказывающих вредное влияние на растения.

Это соединение представляет одно из самых ценных удобрений (для свеклы, табака) и его производство непрерывно увеличивается (Германия, Франция и даже Палестина — на базе солей Мертвого моря).

Из других названных ранее соляных веществ получают большое распространение фосфаты NH_4 , Na , K для удобрения и технических применений. На научной сессии, которая созывается в Тифлисе осенью настоящего года Грузинским филиалом Академии наук, вопросам, связанным с использованием грузинского марганца, будет уделено особенное внимание. Здесь нашему институту придется выступить с рядом специальных докладов о своих работах в этой обширной области — по тензиметрии, термическому анализу марганцевых руд, по физико-химическим свойствам различных сортов ферросилиция и ферромангана.

Громадное значение приобретают в последнее время бариевые соли, фтористые соединения, нефе-

* Хранение естественных калиевых солей следует производить в закрытых сосудах без доступа влаги.

лин и искусственные цеолиты (пермутиты). Сотруднику соляного отдела Бергу удалось синтезировать и получить в ясных кристаллах интересное основное вещество цеолитовой группы — минерал лембергит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, пока не найденный в природе, но имеющий важное значение в ряде технологических процессов, например при умягчении жестких вод, при процессах „обескремнивания“ алюминатных щелоков алюминиевого производства на наших бокситах.

Обширные исследования соляного отдела над равновесиями в черноморских озерах и лиманах получили в последнее время значение в смысле укрепления культурных связей между СССР и Турцией. Методика этих исследований является настолько выработанной, что может быть с успехом распространена на озера и лиманы Анатолийского побережья Черного моря. Такие проблемы и их практическое применение могут глубоко заинтересовать современную Турцию. Подобные вопросы были поставлены уже раньше на Всеукраинском соляном совещании в Одессе и были намечены пути для их совместного рассмотрения. Для этих целей президиум Академии наук постановил издавать периодические сборники на русском и турецком языках. Предположено изложение результатов наших исследований над испарением воды Черного моря и крымских озер.

II. ОТДЕЛ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

При переезде в Москву Отдел металлических равновесий значительно расширил свои помещения и увеличил свое оборудование, хотя в этом отношении наши работы далеко не закончены. Тематика его работы определяется обширной областью, называемой „химической металлографией“.

По сплавам, содержащим Mg, Al, Li и другие легкие металлы, исследования были начаты еще давно и в настоящее время систематически продолжаются. О некоторых достижениях в этом направлении было уже упомянуто ранее.

Благодаря содействию Платинового сектора можно было включить в работу чистую платину и другие драгоценные металлы ее группы — иридий, родий, палладий, осмий, рутений, — впервые изготовленные из нашей шлиховой руды в чистом состоянии на Свердловском аффинажном заводе. При этом были измерены различные физико-химические свойства — электропроводность, твердость, термоэлектрические свойства, которые нужно считать даже более чув-

ствительными приемами для определения степени чистоты платиновых металлов, чем химический анализ.

Особенно простым и наглядным является метод сравнения электродвижущих сил двух проволок—одной, сделанной из стандартной платины, другой—из испытуемого платинового образца. Этот прием был предложен покойным Сергеем Федоровичем Жемчужным и получил применение на практике.

Не подлежит сомнению, что определение названных физических свойств в связи с разработкой аналитических методов и приемов аффинажа дало возможность нашей молодой аффинажной технике занять устойчивое положение на мировом рынке и облегчить нелегкую конкуренцию с другими поставщиками платиновых металлов. Планомерное исследование металлических сплавов платиновой группы началось после постройки Н. И. Подкопаевым при содействии Ленинградской радиевой лаборатории специальной высокотемпературной печи, в которой можно было с успехом воспроизводить необходимые высокие температуры. О результатах этих работ было доложено В. А. Немиловым на сессии АН, посвященной вопросам Урало-Кузбасской проблемы в Свердловске в 1932 г.³ и 4.

Изучение металлографии платиновой группы оказалось для нас в высшей степени полезным: во-первых, после работ с сравнительно легкоплавкими металлами мы теперь научились манипулировать с высокими температурами (но нужно сознаться, что в Москве у нас это дело идет труднее, чем в Ленинграде); во-вторых, нам пришлось познакомиться с одной из важнейших областей, стоящих в настоящее время в центре химического познания.

Это—вопросы, связанные с образованием определенных химических соединений при термических превращениях твердых растворов. Еще до сих пор некоторые металлографы (Делингер, Юм и др.) думают, что определенных твердых химических соединений среди металлов не существует, и закон кратных пропорций здесь, для интерметаллических соединений, неприменим. Исследование платиновой группы ясно показывает, что это утверждение не согласуется с фактами.

Аналогично тому, что мы наблюдаем для жидких систем, твердые растворы платиновых металлов выделяют при охлаждении определенные соединения постоянного состава $PtCu$, $PtFe$, Pd_3Fe , $PtCr$, которые характеризуются появлением резких разрывов сплошности на свойствах равновесной диаграммы и появлением особых точек Менделеева. При дальнейшем исследовании эти физикохимические данные были перенесены с платиновых металлов в обширную группу родственных железных металлов

Fe, Cr, Mn, имеющих громадное практическое применение. Превращения в твердом состоянии (например в системе Fe - Si), наблюдаются очень ясно на продуктах (например 50-процентном феррохроме), получаемых на Днепровском и Челябинском заводах в громадных количествах для приготовления специальных сталей. Эти вещества имеют большое металлургическое значение и являются теперь одними из главных объектов исследований отдела металлических равновесий.

В последнее время И. В. Агеев в своей докторской диссертации по химии, защищенной в нашем институте, обратил внимание на интересный класс металлических сплавов, которые много лет назад были обозначены мной как самостоятельные бертоллидные фазы переменного состава, не имеющие сингулярной точки на диаграмме свойства ⁵.

Так как сингулярная точка определяет состав соединения, то ее отсутствие не давало возможности выразить состав определенной формулой и послужило поводом к тому утверждению, о котором я говорил выше, т. е. об отсутствии интерметаллических соединений для металлов.

Между тем рентгенометрические и кристаллографические определения дают возможность указать атомную структуру той ячейки, которая принадлежит данной твердой фазе переменного состава. Таких твердых растворов известно большое число, но разгадка их состава принадлежит последнему времени.

В качестве примера таких веществ я укажу на железный антимонид переменного состава, который много лет назад был исследован покойным Н. С. Константиновым и мной ⁶. Его диаграмма плавкости изображена на рис. 6.

Твердый раствор *E* или фаза переменного состава соответствует ординате Sb:Fe-1:1 или соединению Sb_2Fe_2 (31,4% Fe) типа мышьяковистого никеля Ni_2As_2 , довольно распространенного среди мышьяковистых и сурьмянистых минералов никеля, кобальта и железа.

Как видно, диаграмма плавкости (рис. 6) состоит из четырех ветвей, указывающих на существование четырех твердых фаз:

- 1) небольшой сурьмяной ветви,
- 2) диантимонида Sb_2Fe (деллингита, ромбической системы), плавящегося с разложением в переходной точке *C*,
- 3) *E*-фазы переменного состава *CDE*, однородный состав которой меняется в пределах 34,5—36,5% Fe,
- 4) твердого раствора сурьмы и железа.

Замечательно, что твердый раствор E -фазы плавится без разложения в довольно плоском температурном максимуме D при 1614° и $34,5\%$ Fe. Поэтому до сих пор E -фаза была отнесена нами прежде к составу полутвердого железного антимонида Sb_2Fe_3 (типа трехводородистой сурьмы SbH_3), что казалось нам весьма вероятным выводом. Между тем рентгенографические определения Офтедаля ⁷ и Хэгга ⁸ показали, что этот твердый раствор имеет гексагональную структуру мышьяковистого никеля Ni_2As_2 .

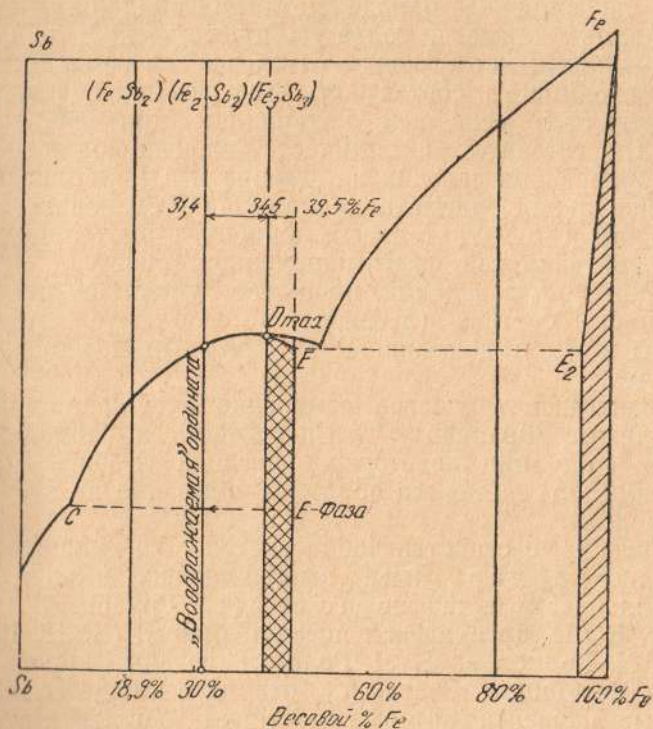


Рис. 6. Система Fe — Sb

Из четырех фаз железосурьмяной системы E -фаза является весьма замечательной. Она относится к числу тех веществ переменного состава, сингулярная точка которых находится вне реально существующих концентраций. Ее рациональный состав должен быть отнесен к „воображаемым (мнимым) соединениям“ (*Combinaisons imaginaires*). Кристаллическая ячейка Fe_3Sb_2 , которая является носителем свойств E -фазы, относящейся к брейтгауптитовому типу, не наблю-

дается в чистом виде, но существует в устойчивом состоянии в виде твердых растворов с избытком железа ($\text{Fe}_2\text{Sb}_2 + n\text{Fe}$) гексагональной симметрии. Это указывает, что прибавление никеля к железосурьмяным сплавам дает возможность переместить „воображаемую ординату“ Fe_2Sb_2 в область реальных, устойчивых состояний.

Класс веществ, представителем которых является антимонид Fe_2Sb_2 , имеет не только теоретическое значение для наших сведений о природе металлических сплавов, но представляет также и большую практическую ценность. Наглядный пример этого дают сплавы железа с кремнием, входящие в состав 50% ферросилиция, который считается основным материалом при фабрикации стали. Он готовится в количестве многих сотен тонн на металлургических заводах на Днестре и в Челябинске.

Рациональная ордината дисилицида FeSi_2 также лежит за пределами действительных концентраций твердых растворов тригональной фазы переменного состава, характеризующей 50% заводской продукт. Существование фазы переменного состава (лебоита) в системе железо-кремний было доказано Г. Г. Уразовым и мной ⁹ еще в 1914 г.

Но рентгенометрическое измерение ячейки дисилицида принадлежит Фрагмену ¹⁰. Способность к распаданию в твердом состоянии некоторых образцов лебоитной фазы ферросилиция заставила обратить внимание на этот важный продукт.

Аналогичные свойства наблюдаются также на некоторых сортах ферромарганца, выплавляемого в электротермических печах Зестафонского завода в Грузии. В 1934—1935 гг. ИОНХ организовал поездки бригад (Н. Н. Курнаков, И. И. Корнилов, Е. Я. Роде) на заводы ферросплавов (Днепр, Челябинск, Зестафон), откуда были добыты великолепные образцы, которые доставили богатый материал для кристаллографических и физико-химических исследований (например тригональная фаза Днепроовского и Челябинского заводов, Зестафонский ферроманган—Г. Б. Бокий).

Организации связи нашего института с химическим и металлургическим производствами на металлургических заводах необходимо дать более планомерное и систематическое направление, чем это было до сих пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков — Введение в физико-химический анализ. II изд., стр. 60.
2. А. Е. Лагорно — Труды Варшавского о-ва естествоиспытателей, год 4-ый (1892—93).
3. В. А. Немилев — Изв. Ин-та по изучению платины, в 10, (1932), 3—13.
4. Памяти Карла Маркса. Сборник статей Акад. Наук (1933), 339—342.
5. Н. С. Курнаков и А. Глазунов ЖРФХО, 44, (1912), 1007—Н. С. Курнаков — Статья „Растворы и сплавы“ из 9-го изд. „Основ. химии“ Д. И. Менделеева, т. II (1928).
6. Н. С. Курнаков и Н. С. Константинов — Антимониды железа и кадмия Изв. С. П. В. Политехн. Ин-та, 8, (1907), 140.
7. Oftedal. Z. f. physik. Chem 28, (1927), 35.
8. Gunnar Hägg, Nova acta Reg. Soc. Scientiarum Upsaliensis (4) (1929) vol. 7, 173.
9. Н. С. Курнаков и Г. Г. Уразов — Ядовитые свойства продажных сортов ферросилиция. 1914. г.
10. Phragmen Iron and Steel Inst. 116 (1926), 396.