

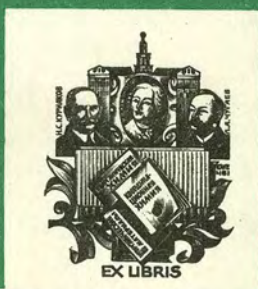
Ю.И. Соловьев



ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

им. Н.С. Курнакова

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



Исторический очерк

равновесия, с получением количественных характеристик комплексных соединений. Результаты этих исследований позволяли правильно оценить возможности использования комплексных соединений определенных классов в аналитической химии, находить оптимальные условия проведения аналитических реакций, устанавливать границы применимости существующих методов анализа.

В 1957 г. ИОНХ провел Седьмое Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений, организованное совместно с Ленинградским технологическим институтом им. Ленсовета, Совещание по химии перекисных соединений, Совещание по физико-химической характеристике природной полигалитовой соли и оценке ее эффективности как нового вида калийно-магниевое удобрения.

Глава шестая

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНОЙ И ОРГАНИЗАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИОНХа В НАЧАЛЕ 1960-х – 1970-х годах

23 марта 1962 г. состоялось решение Президиума АН СССР, которое констатировало отставание в нашей стране работ по неорганической химии. Руководство институтом было возложено на академика Н.М. Жаворонкова¹.

В перспективном плане института на 1960–1965 гг. сосредоточивалось внимание на проведении исследований по следующим основным научным направлениям:

1. Изучение и создание новых полупроводниковых материалов по разделу "Химия полупроводниковых веществ".
2. Химия редких элементов и их получение в сверхчистом состоянии.
3. Научное обоснование методов комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов страны.
4. Создание новых технологических процессов в химической промышленности.

По предложению Н.М. Жаворонкова в ИОНХе был организован новый отдел теоретических основ химической технологии неорганических веществ, куда вошли три лаборатории института: лаборатория процессов разделения и тонкой очистки веществ, лаборатория научных основ хлорной технологии, лаборатория химии и технологии природных солей.

¹Николай Михайлович Жаворонков (1907–1989) окончил Московский химико-технологический институт в 1930 г., где работал многие годы (с 1942 г. — профессор, в 1948–1962 гг. — ректор), одновременно в 1946–1948 гг. — директор Физико-химического института им. Л.Я. Карпова. В 1962–1988 гг. — директор ИОНХа. Академик с 1962 г., Герой Социалистического Труда (1969). Основные научные исследования посвящены разделению изотопов, технологии неорганических веществ и интенсификации технологических процессов.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЛАБОРАТОРИЙ

За год до реорганизации (в 1961 г.) в ИОНХе была создана лаборатория строения неорганических соединений, ее возглавил академик Я.К. Сыркин². Основное направление исследований: квантовая химия неорганических соединений и физические методы исследования неорганических соединений (изучение диэлектрической поляризации и магнитной восприимчивости), изучение реакционной способности л-комплексов и химической связи ионной структуры твердых неорганических соединений. Ныне эту лабораторию возглавляет доктор химических наук В.И. Нефедов.

Лаборатория окислителей, созданная в 1962 г. под руководством В.Я. Росоловского, вела работы в области физико-химического исследования хлорной кислоты и хлорного ангидрида, перхлоратов органических оснований, новых неорганических соединений на основе легких элементов с высоким содержанием кислорода и фтора в энергетически активном состоянии.

В 1962 г. создается секция неорганического синтеза Ученого совета ИОНХа, которая дала возможность коллективно обсуждать и направлять научную тематику по химии гидридов, перексидов и окислителей. В проблемный план ИОНХа была включена тема "Синтез новых классов неорганических соединений, имеющих значение для развития новой техники".

В 1963 г. в ИОНХе образовалась группа по физико-химическому изучению соединений редких элементов (руководитель — профессор Е.Я. Роде). Основное направление ее работ — направленный синтез неорганических соединений с заданными свойствами.

В 1964 г. из Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова в ИОНХ была переведена лаборатория разделения смесей. В ИОНХе она получила наименование лаборатории процессов разделения и тонкой очистки веществ. В ней успешно начали развиваться исследования по научным основам химической технологии неорганических веществ, гидродинамике, массообмену и разработке эффективных методов разделения веществ и тонкой очистки.

В 1965 г. из Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР в состав ИОНХа вошла оптическая лаборатория, возглавляемая академиком Иваном Васильевичем Обреимовым (1894–1981). В лаборатории начались работы, связанные с применением оптических и спектральных методов исследования химических веществ, изучением свойства лазерного излучения.

Основные усилия лаборатории кристаллохимии (руководитель — член-корреспондент АН СССР М.А. Порай-Кошиц), созданной в 1965 г., были направлены на кристаллохимические исследования комплексных соединений переходных металлов, лантанидов и актинидов с целью выяснения

²Яков Кивович Сыркин (1894–1974) — физикохимик, академик с 1964 г., автор работ по теоретической химии (изучение строения молекул с помощью квантовой механики). Лауреат Государственной премии СССР (1943).



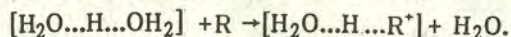
Николай Михайлович Жаворонков

деталей строения комплексов, специфических особенностей строения отдельных соединений и выявления стереохимических закономерностей. Рентгеновскими методами изучалась электронная структура комплексов (кристаллов).

В мае 1965 г. в ИОНХе была образована лаборатория структуры водных растворов под руководством профессора О.Я. Самойлова (1921–1979) – автора оригинальных работ по теории структуры водных растворов электролитов. Молекулярно-кинетическая модель водных растворов, предложенная Самойловым, получила широкое признание и послужила научной основой для развития исследований по структурной химии растворов во многих научных учреждениях нашей страны и за рубежом. Ис-

следования в этом направлении привели к изучению структурной теории гидратации и высаливания с привлечением термодинамических данных и новых физических методов исследования (ядерная магнитная релаксация, диэлектрическая релаксация, ИК-спектроскопия и др.). В деталях был изучен эффект отрицательной гидратации и сольватации с учетом энергетических параметров взаимодействия частиц в растворе.

Позднее, с 1982 г., в лаборатории были начаты ИК-спектроскопические исследования взаимодействия и строения частиц, присутствующих в растворе. Созданная в лаборатории единая спектральная модель водородной связи любой прочности была использована для определения молекулярного строения простейших устойчивых сольватов протона в водных и смешанных растворителях. Установлено, что при смешении водного раствора кислоты с органическим растворителем протекает реакция не присоединения протона $H^+ + R = HR^+$, а замещения:



Специфическое свойство протона состоит в том, что при очень широком варьировании строения и химических особенностей сольватирующих его молекул R свойства симметричного водородного мостика $R \dots H \dots R$ остаются практически неизменными. Такие бисольваты образуются молекулами со сродством к протону от 117 до 142 ккал/моль. Молекулы большинства известных растворителей обладают именно таким сродством к протону. Поэтому именно бисольват в большинстве случаев оказывается простейшей формой протона, в которой он выступает в химических реакциях. Это обстоятельство дает основание полагать, что обнаруженные свойства бисольвата протона позволяют основой для создания общей количественной теории кислотно-основного катализа.

Работы по водно-солевым равновесиям при высоких параметрах состояния проводились научной группой под руководством профессора М.И. Равича, входившей в состав лаборатории химии и технологии природных солей. В 1989 г. на базе этой группы была создана лаборатория химии растворов и водно-солевых систем (заведующий лабораторией – доктор химических наук В.М. Валяшко) для исследования водных систем при высоких давлениях и температурах. Специфические сложности проведения экспериментов в условиях высоких параметров состояния с агрессивными гидротермальными средами были преодолены Равичем разработкой оригинальной аппаратуры и методик, позволяющих вести исследование как с отбором, так и без отбора проб для анализа и определять РТХ-параметры любых фазовых превращений при температурах до 500–600°C и давлениях до 200–250 МПа³. В результате систематических экспериментальных исследований фазовых равновесий при повышенных давлениях и температурах был получен огромный фактический материал, убедительно демонстрирующий единообразие принципиального строения диаграмм состояния водно-солевых и других систем, состоящих из компонентов разной летучести, к которым относятся все органические, водно-органические и газовые системы, изученные в широком интервале параметров состояния.

М.И. Равич и Ф.Е. Боровая обнаружили и определили параметры вторых критических точек, получили уникальные сведения о поведении флюидных надкритических равновесий в бинарных водно-солевых системах с конечными критическими точками в насыщенных растворах. Эти работы в 1967 г. были удостоены премии им. Н.С. Курнакова.

Высокотемпературные исследования трехкомпонентных водно-солевых систем позволили проследить непрерывный переход от водных растворов к безводным солевым расплавам и установить закономерное изменение знака температурного коэффициента растворимости с отрицательного на положительный при увеличении концентрации раствора до определенных значений, которые зависят от заряда электролитов. В 1970-е годы выполнен цикл работ по изучению системы $Na_2O-SiO_2-H_2O$, являющейся базовой для гидротермального синтеза кварца, в результате которой была получена полная фазовая диаграмма этой системы до температуры 1800°C и давления 1000 МПа (К.Г. Кравчук, В.М. Валяшко).

Обобщением многолетних исследований по фазовым равновесиям в широком интервале параметров состояния явились создание систематики полных диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем и разработка метода вывода топологических схем полных фазовых диаграмм, позволяющих получать исчерпывающее описание всех вариантов гетерогенных равновесий, возможных в этих системах при любых параметрах.

Начиная с 1960-х годов наряду с изучением фазовых равновесий ведется исследование термодинамических (давление пара, плотность), тран-

³Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974; Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990.

спортных (электропроводность) и спектральных (в ИК и видимой области спектра) характеристик водных растворов электролитов в широком интервале температур, давлений и концентраций. На основе собственных и литературных данных по свойствам гидротермальных растворов установлены общие закономерности их поведения в широком диапазоне параметров состояния и развиты модельные представления о переходной области составов, разделяющей область разбавленных растворов с водоподобной упорядоченностью молекулярных частиц и область концентрированных растворов, которые имеют расплавоподобные молекулярные структуры и свойства. Показано, что изменение молекулярного строения жидкой фазы в переходной области концентраций не только влияет на вид зависимости целого ряда свойств растворов, но и проявляется в особенностях фазовых равновесий.

Водные растворы при высоких температурах и давлениях применяются в современной энергетике, гидротермальном синтезе и росте кристаллов, гидрометаллургии в качестве теплоносителей, высокотемпературных растворителей и сред, сведения о них необходимы для понимания многих технологических и природных процессов. Это определяет актуальность исследований водно-солевых систем при высоких параметрах и создание автоматизированных баз данных по свойствам водных растворов, используемых на практике.

Основными направлениями работ лаборатории синтеза соединений редких элементов при высоких давлениях и температурах под руководством доктора химических наук В.Г. Тронева были синтез и изучение физико-химических свойств различных классов неорганических и координационных соединений цветных и благородных металлов (Re, Ga, In, Ge, Se, Te и др.). Большое внимание уделялось изысканию способов селективного извлечения редких металлов из сложных по составу руд и продуктов их переработки. Для этих целей был предложен метод избирательного восстановления металлов при высоких давлениях водорода.

Интересные результаты получены в исследованиях по выделению селена и теллура из сложных халькогенидных, в основном сульфидных, продуктов путем их взаимодействия с кислородом под давлением в различных средах – кислотах, водном и безводном жидком аммиаке. При изучении сульфидов, селенидов и теллуридов цветных и благородных металлов, а также серы, селена и теллура удалось обнаружить ряд новых реакций. К ним относится, например, реакция взаимодействия серы с кислородом в жидком аммиаке. Удалось получить ценный препарат, содержащий ряд сульфаминных соединений и других важных компонентов, имеющих большое потенциальное значение для использования в сельском хозяйстве. С селеном аналогичная реакция протекает значительно менее энергично, однако при этом получают интересные селеноаминные соединения, существование которых подвергалось сомнению.

В сходных условиях окисление теллура практически не происходит, однако в концентрированных водных растворах щелочей теллур легко окисляется кислородом под давлением с образованием теллуридов и теллуридов (Б.Н. Куликовский).

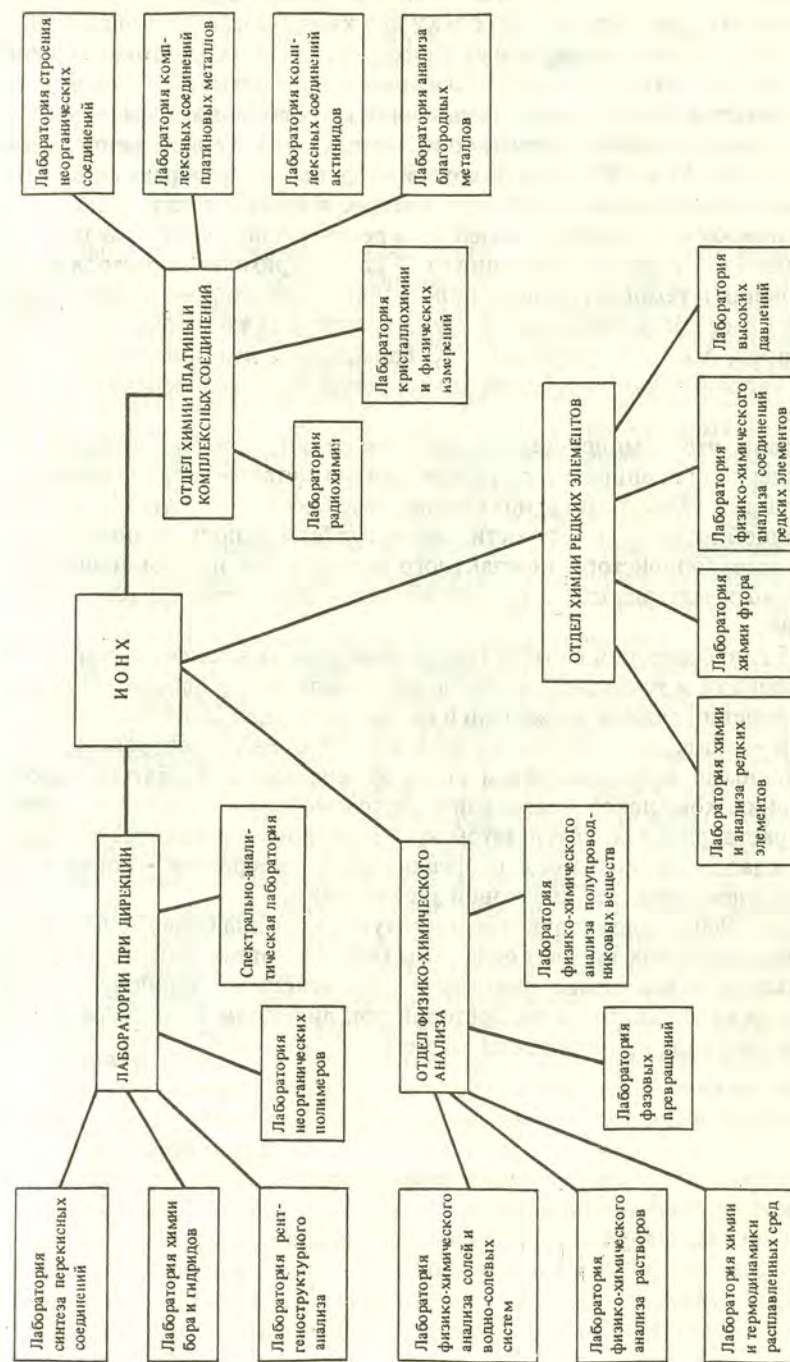


Схема 3. Структура ИОНХ в 1960 г.

Значительное внимание в исследованиях лаборатории с 1950-х годов уделялось изучению рения, поскольку его химия богата и разнообразна. С одной стороны, координирующая способность рения сравнима со способностью классического комплексообразователя – иона платины, – а роль, которую играет платина в химии комплексных соединений элементов VIII группы периодической системы, сопоставима со значением рения в химии элементов VI и VII групп. С другой стороны, многообразные валентные возможности рения обусловили интерес к нему с точки зрения теории химического строения и связей (для рения реализуются практически все формальные степени окисления от 7+ до 1–). Применение метода высоких давлений и температур позволило в 1981 г. синтезировать ранее неизвестный класс соединений рения с укороченной связью металл–металл (В.Г. Тронеv, А.В. Котельникова, Г.К. Бабешкина), что положило начало новому направлению в изучении химии рения и других переходных металлов.

Показано, что комплексные соединения рения, в основе которых лежит биядерная группировка с краткой связью металл–металл, являются подходящими объектами в получении перспективных материалов для современной техники, в частности, они могут быть использованы в производстве высокопористого, компактного металла для изготовления композиционных материалов, в металлокомплексном катализе или в виде покрытий.

В 1965 г. лаборатория синтеза соединений редких элементов при высоких давлениях и температурах была реорганизована в лабораторию синтеза соединений редких элементов в неводных средах (заведующий лабораторией – кандидат химических наук В.Г. Лебедев), в которой наряду с традиционными исследованиями стали интенсивно развиваться работы по изучению комплексообразования редкоземельных элементов в апротонных растворителях. Результатом этих исследований явилось создание нового класса жидкофазных неорганических материалов – оптически активных элементов для квантовой электроники.

К концу 1960-х годов структура института включала более 20 лабораторий, распределенных по трем основным отделам: отдел физико-химического анализа, отдел химии платины и комплексных соединений, отдел химии редких элементов и лабораторий при дирекции. Структура института этого периода приводится на схеме 3.

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ ИОНХА ПО ОСНОВНЫМ ПРОБЛЕМАМ

Развитие теории строения, химической связи и реагирования комплексных соединений и ее приложений (руководители – академик И.В. Тананаев, доктор химических наук О.Е. Звягинцев)

В 1960-е годы значение химии комплексных соединений заметно возросло благодаря все более расширяющемуся их применению: в производстве ядерного горючего и вспомогательных материалов атомной промышленности, в получении веществ высокой чистоты для полупроводниковой техники, в изготовлении ферромагнетиков и пьезоэлектриков, в качестве катализаторов для процессов синтеза высокополимерных веществ, для вскрытия руд цветных, редких и благородных металлов и извлечения некоторых из них гидрометаллургическим путем, для осуществления процессов экстракции и ионного обмена, широко внедряющихся в различных отраслях техники, в строительном деле и других областях современной техники, обороне, биологии, медицине и пр. В связи с этим возросло значение теоретических работ по строению, механизму реагирования, химической связи в комплексных соединениях и синтезу новых типов соединений различных элементов.

В 1960–1965 гг. в ИОНХе разрабатывались следующие основные направления исследований по химии комплексных соединений:

1. Теория химического строения и реакционной способности комплексных соединений элементов VIII группы: синтез и изучение химических свойств новых соединений платины, палладия, родия, иридия, рутения, осмия, кобальта и никеля с различными лигандами: нитрогруппа, нитрозил, фтор, родан, циан, серо- и фосфорсодержащие группы и др.

2. Изучение физико-химических и физических свойств специально подобранных соединений: кинетики реакций, оптической деятельности, колебательных спектров и т.д. Данные этих исследований позволяли расширить знания о природе связи в комплексных соединениях VIII группы, в частности: выявить особенности реагирования комплексных соединений в зависимости от состава и строения; получить дополнительные сведения о природе и количественной характеристике трансвлияния; использовать комплексные соединения в современной технике (полупроводники, получение металлов в высокочистом состоянии, полимеризующиеся вещества и др.).

За эти годы в ИОНХе была проведена большая работа по синтезу новых комплексных соединений урана, тория, циркония, церия, кадмия и других элементов и изучению свойств и строения полученных комплексных соединений с позиций координационной теории. Велись исследования карбонатных, сульфатных, оксалатных, роданидных, ацетатных и других соединений, а также соединений с разнородными лигандами и с водой во внутрениней сфере.

Химия неорганических полимеров
(руководители – академик И.В. Тананаев, В.П. Марков)

Работы по этой теме проводились по следующим основным направлениям.

1. Исследование висотемпературных неорганических полимеров путем изучения систем из оксидов, фосфатов, боратов, фторидов, сульфидов и других тугоплавких соединений элементов I–VI групп периодической системы с целью создания веществ, пригодных для технического использования в качестве термостойких эластомеров, смазок, покрытий, стекол и т.д. В конечном счете ставилась задача получения неорганических полимеров с заданными техническими свойствами с затратой минимальных усилий и средств.

2. Синтез новых неорганических полимеров на основе соединений, образуемых фосфором, азотом, бором, серой, селеном, теллуrom и другими элементами, способными к проявлению ковалентных связей.

3. Исследование процесса полимеризации неорганических веществ в растворе. Работа в этом направлении позволила накопить данные для решения ряда теоретических вопросов, относящихся к первичным стадиям полимеризации в системах, включающих вещества, склонные к ассоциации в растворенном состоянии (молибдаты, вольфраматы, хроматы, бораты, бериллаты, галлаты, германаты, ванадаты и др.) в водных и неводных средах, в том числе в солевых расплавах.

4. Разработка новых физических, химических и механических методов изучения процесса полимеризации и технических свойств неорганических полимеров.

Химия полупроводниковых материалов
(руководители – доктора химических наук Н.П. Лужная,
В.Г. Кузнецов)

Развитие ряда новых областей техники (ракетостроение, телевидение, техника высоких температур и др.), а также широчайшая автоматизация производственных процессов требовали изыскания новых полупроводниковых материалов, способных выдерживать более высокую температуру, чем германий и кремний, и иметь одновременно достаточную подвижность носителей тока.

Идя навстречу этим требованиям, ИОНХ поставил перед собой задачу решения следующих проблем.

1. Изучение зависимости полупроводниковых свойств от природы химической связи, состава, агрегатного состояния и кристаллического строения неорганических соединений и фаз постоянного и переменного состава.

2. Исследование диаграмм состояния и зависимости изменения электрических, магнитных, оптических, термодинамических, механических и других свойств от состава двойных и тройных систем на основе халькогенидов фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, таллия, свинца и соединений

типа АШВ (где АШ = Al, Ga, In, Tl и BV = P, As, Sb, Bi), арсенидов и фосфидов III группы периодической системы элементов.

3. Изыскание новых химических методов получения некоторых редких и обычных элементов в спектрально-чистом состоянии (Se, Te, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zr, Hf, Be, редкоземельных и др.).

4. Поиски новых термостойких материалов с полупроводниковыми свойствами на основе простых и комплексных соединений, синтезируемых в ИОНХе.

5. Разработка новых химических и инструментальных методов определения примесей в полупроводниковых материалах.

Химия редких элементов
(руководители – академик И.В. Тананаев,
доктор химических наук В.Г. Тронеv)

Изучение химии редких элементов позволяло дать научное обоснование новых путей комплексного извлечения их из минерального сырья и отходов промышленности, разработать новые методы получения необходимых для различных областей техники высокочистых редких элементов и их соединений, изыскивать пути расширения областей использования ценных свойств редких элементов в новой технике.

Исходя из этого, на 1960–1965 гг. намечалось выполнение следующих исследований.

1. Разработка научных основ синтеза новых классов неорганических соединений редких элементов в обычных и необычных валентных состояниях и с особыми техническими свойствами (термостойких полимеров, полупроводников, пьезоэлектриков и т.п.).

2. Изучение зависимости между составом, химическим, кристаллическим строением и физико-химическими свойствами простых, комплексных и высокомолекулярных соединений редких элементов.

3. Разработка научных основ новых химических методов разделения редких элементов и получения их в высокочистом виде из сложного сырья.

4. Разработка новых методов анализа высокочистых редких элементов.

Под руководством И.В. Тананаева был разработан новый метод синтеза монокристаллов ультрафосфатов редкоземельных элементов и висмута лазерного качества, пригодных для использования в квантовой электронике.

Химия перекисных соединений
(руководитель – доктор химических наук С.З. Макаров)

Лаборатория перекисных соединений решала ряд вопросов, имеющих практическое значение для химической и особенно оборонной промышленности. К таким вопросам следует отнести:

1. Синтез высших кислородных соединений: озонидов, надперекисей и некоторых пергидратов перекисей как источника химически связанного кислорода, необходимого для регенерации воздуха.

2. Исследование систем с концентрированной перекисью водорода с целью определения условий синтеза перекисей, пергидратов, гидроперекисей и производных надкислот и их физико-химических свойств в зависимости от положения элементов в периодической системе.

Строение молекул и кристаллов.

Физические методы исследования строения и свойств молекул (руководитель – академик И.В. Обреимов⁴)

Изучена зависимость биологического действия комплексных соединений платины от их строения. Предложена новая методика быстрого определения биологической активности, связанная с ингибированием деления клеток. При анализе колебаний алкилхлорпроизводных германия и мышьяка продемонстрирована возможность ориентирования в выборе силовых коэффициентов при расчетах колебаний многоатомных молекул. С помощью конкретных расчетов показана возможность переноса силовых коэффициентов молекул производных элементов IVB группы на молекулы производных VB группы. Разработано приспособление в приборе для определения концентрации ксантогената в пульпе к условиям работы на Белоусовской обогатительной фабрике. Изготовлена установка для автоматической регистрации дисперсии естественного и магнитного вращения твердых и жидких веществ в спектральном диапазоне 0,2–0,9 мкм. Изготовлены низковольтные трубчатые лампы с двух- и трехкомпонентными газовыми смесями, обладающие температурно-перестраиваемым УФ-спектром. Это источник сплошного спектра для исследований в вакуумном ультрафиолете.

Строение и свойства соединений. Стереохимия (руководитель – член-корреспондент АН СССР Ю.А. Буслаев⁵)

Создана модель взаимного влияния лигандов в координационных соединениях непереходных элементов исходя из орбитально-дефицитной схемы строения этих соединений. Показано, что направленное влияние лиганда в комплексе зависит от степени окисления центрального атома. В случае сохранения неподеленной пары электронов в комплексах должно иметь место трансвлияние. В комплексах с высшей степенью окисления центрального атома, в отличие от комплексов переходных металлов,

⁴В 1982 г. после смерти академика И.В. Обреимова из состава оптической лаборатории были сформированы группа спектральных исследований (руководитель – доктор химических наук Н.А. Чумаевский) и группа биохимических исследований (руководитель – доктор биологических наук В.Б. Иванов).

⁵Юрий Александрович Буслаев (род. 22 нояб. 1929 г.) окончил Московский химико-технологический институт. С 1952 г. работает в ИОНХе, где прошел путь от младшего научного сотрудника до академика (1984 г.). Здесь он возглавил работы по химии переходных металлов и стереохимии комплексных соединений с кратной связью металл–лиганд. Лауреат Государственных премий (1976, 1986 гг.). С 1987 г. – академик-секретарь Отделения физикохимии и технологии неорганических материалов РАН.

сильные доноры вызывают упрочнение связи в *транс*-позиции, а кратно-связанные лиганды приводят к относительному *цис*-ослаблению, причем прочность связи центральный атом–фтор– может оказаться антибатной величине константы спин-спинового взаимодействия.

Открыта обратимая реакция дислокации гидроксилсодержащих лигандов в октаэдрических комплексах переходных элементов с кратной связью, состоящая в том, что молекулярный лиганд или функциональная группа бидентатного лиганда, занимающие *транс*-позицию к кратной связи, в результате протонной диссоциации перемещаются по ребру октаэдра, образуют *s*-связь с центральным атомом в *цис*-положении, вытесняя при этом ацидолиганд в *транс*-положение к кратной связи.

Выявлены стереохимические особенности образования координационных полимеров переходных элементов, определяемые конкуренцией мостиковых атомов фтора и этокси групп при условии соединения октаэдрических фрагментов в полимере через ребро или вершину, что обуславливает образование анионных, нейтральных или катионных координационных полимеров. Определены основные наиболее характерные октаэдрические фрагменты, из которых могут быть построены полимеры этокси-фторидов.

На основе синтеза смешанных молекулярных гексакоординационных комплексов сурьмы $[SbF_nCl_{6-n}MeCN]$, содержащих во внутренней сфере три равноименных лиганда – атомы фтора, хлора и молекулы ацетонитрила, установлено явление геометрической изомерии, что важно для развития координационной химии этого элемента.

Получены неизвестные ранее этоксихлориды рения и установлено, что при взаимодействии их с лигандами, способными давать устойчивую координационную связь с центральным атомом, происходит образование оксосоединений за счет внутрисферного превращения этоксигрупп.

Синтезированы соли с гетероатомным катионом ванадила и комплексными анионами $PtCl_6^{2-}$ и ReO_4^- и показано, что симметрия аниона $PtCl_6^{2-}$ в этих комплексах понижена, а ReO_4^- связан с молекулами диметилсульфоксида, которые входят во внутреннюю сферу ванадила.

Методом ЯМР изучены смешанные галогенидо-изотиоцианатные и -цианатные комплексные анионы галлия, германия и ниобия, установлено их строение в растворе. В результате исследования реакций перераспределения лигандов в галогенидных комплексах германия, сурьмы и тантала изучены равновесия *цис*- и *транс*-форм, что представляет значительный интерес для управления процессом изомеризации.

Кристаллохимия координационных и металлоорганических соединений (руководитель – член-корреспондент АН СССР М.А. Порай-Кошиц)

Структурные исследования ультрафосфатов некоторых щелочноземельных металлов показали, что их общую основу составляют фосфатные сетки с 14-членными кольцами различной композиции в зависимости от природы металла. Эти исследования открывали новый, весьма специфич-

ческий раздел кристаллохимии неорганических соединений, совершенно отличный от кристаллохимии силикатов.

Структурные исследования солей дикарбоновых кислот с разной длиной алифатической цепи показали, что при накоплении атомов углерода осуществляется переход от островных (комплексных) структур к полимерным, преимущественно цепочечным, с мостиковыми карбоксилатными группами.

Исследование строения кристаллов трех фосфиматных соединений различных металлов показало, что фосфиматная группа является полифункциональным лигандом; его общая структурная функция, координационная емкость и конформация существенно зависят от индивидуальности металла.

В результате структурного исследования одного из ключевых соединений родия с олово(II)-фторидными лигандами был обнаружен новый тетраденатный лиганд $[\text{SnF}_{15}]^{7-}$. Это исследование сыграло принципиальную роль для понимания процесса синтеза соединения и установления его состава.

Систематизация кристаллических структур простых фторидов позволила установить генетические связи между характерными структурными типами и дать модельное объяснение перестроек при фазовых переходах и химических реакциях в твердой фазе.

Цепные и свободнорадикальные реакции окисления, крекинга, галогенирования и нитрования (руководитель – доктор химических наук И.И. Моисеев⁶)

Открыта новая реакция, позволяющая осуществить превращение карбоновой кислоты в соответствующий ангидрид при низких температурах, благодаря кинетическому и энергетическому сопряжению эндо- и экзотермического процессов в одной каталитической системе. Новая реакция открывала перспективы промышленного получения уксусного ангидрида и ангидридов других карбоновых кислот в мягких условиях с высокой селективностью, а также новые пути повышения единичной мощности производственной аппаратуры при получении уксусного ангидрида.

Обнаружена активация кислородом палладиевых катализаторов гидрирования ненасыщенных углеводородов. Выяснен механизм явления и предложены новые системы, эффективно катализирующие гидрирование диенов в присутствии моноолефинов и способные заменить существующие катализаторы в установках очистки олефинов от диенов на заводах нефтехимии.

Найдена реакция восстановления меркаптанов оксидом углерода, открывающая новые пути демеркаптации нефтяных фракций.

⁶В 1974 г. в ИОНХе была организована новая лаборатория металлокомплексного катализа под руководством доктора химических наук И.И. Моисеева (академика с 1991 г.).

На опытном заводе Салаватского нефтехимического комбината разработан и освоен метод окисления на палладиевых катализаторах пропилена и уксусной кислоты в аллилацетат – важнейший полупродукт тяжелого органического синтеза.

Исследование термодинамических свойств фаз переменного состава (руководитель – доктор химических наук В.Б. Лазарев)

Разработана методология исследования термодинамики и кинетики процессов кристаллизации полупроводниковых соединений из газовой фазы на основе тензиметрического эксперимента.

Изучение теплоемкости и теплот образования энергоемких соединений позволило дать оценку их термодинамической стабильности и ряд рекомендаций для практического применения. В результате поиска и изучения термодинамических свойств неорганических веществ, обладающих большой энтальпией фазовых превращений, были предложены материалы для стабилизации температуры объектов авиационной, космической и специальной новой техники. Например, разработанные теплопоглощающие вещества были успешно использованы в космосе для теплозащиты приборов, работавших на поверхности Луны, в аппаратах "Венера-8", "Венера-9", "Венера-10".

Исследования в области химии полупроводников позволили обнаружить новые классы полупроводниковых веществ, на монокристаллах которых были обнаружены принципиально новые физические явления, а также разработать новые технологические приемы, что открыло путь для создания электронных устройств, качественно превосходящих известные из литературы. Так, на монокристаллах шпинели CdCr_2Se_4 , полученных в ИОНХе, был открыт фотоферромагнитный эффект. Разработка метода получения тонких слоев теллура и антимонида индия на специальных подложках позволила предложить схему создания твердотельных видеоконв в ИК-диапазоне.

В 1966 г. на предприятиях радиопромышленности был внедрен способ вакуумной пайки кварца и керамики, предложенный В.Б. Лазаревым.

Разработка научных основ неорганического синтеза веществ с заданными свойствами (руководитель – академик И.В. Тананаев)

Разработаны методы синтеза и изучены свойства и строение фосфатов многовалентных металлов, в том числе конденсированных фосфатов линейного, циклического и разветвленного строения. Получены двойные метафосфаты редкоземельных и щелочных металлов типа $\text{MLn}_4(\text{PO}_3)_4$, являющиеся по своим люминесцентным свойствам перспективными лазерными материалами. Установлена корреляция между структурой и лазерными характеристиками.

Закончен цикл исследований в области разработки методов синтеза соединений редкоземельных и переходных металлов и получены новые

материалы для квантовой электроники и радиоэлектроники, синтезированы новые полупроводники, освоен ряд методов выращивания монокристаллов.

Синтезированы двойные полифосфаты уранила и щелочных металлов, перспективные для использования в качестве безынерционных люминофоров в индикаторных датчиках, а также для получения люминофоров с эффектом световой памяти. Синтезирован и испытан ряд люминофоров на основе конденсированных фосфатов тербия с высокой яркостью свечения.

Исследован механизм растворения железа в расплаве KCN, используемого в качестве одного из основных компонентов в химико-технологическом методе термической обработки изделий из стали, предложенном учеными МВТУ. Показано, что при взаимодействии железа с расплавом KCN образуются цианиды, более термически устойчивые, чем цианаты, вследствие чего отходящие газы не содержат HCN и свободного циана.

Выданы рекомендации для проведения окислительного обжига сорбента $(K_4Ni_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 23H_2O)$, используемого для извлечения рубидия из отработанных электролитов магниевоего производства, позволяющие более полно извлекать рубидий из коков.

Синтезирован и исследован ряд ранее не описанных соединений (орто-, пиро-, полиарсенаты, селениты и полифосфаты индия, фосфиты и пирофосфит урана (IV), орто-, пиро- и полифосфаты марганца и т.д.).

Разработка и исследование процессов скоростной ректификации, многоступенчатой молекулярной дистилляции и многоступенчатой сублимации (руководитель – член-корреспондент АН СССР В.А. Малюсов)

Исследована гидродинамика двухфазного пленочного восходящего потока в каналах прямоугольного сечения и предложены методы расчета толщины пленки жидкости, величины уноса капель жидкости, срывающихся с поверхности пленки и перепада давления.

Показано, что многоступенчатую сублимацию можно осуществить в аппарате с движущейся лентой, на которой находится разделяемая смесь, и неподвижным конденсатором, сублимат с которого подается обратно на движущуюся ленту в сторону, противоположную ее движению. На системе антрахинон-хлоранил было получено разделение, эквивалентное трем теоретическим ступеням разделения.

Проведен анализ опубликованных данных по ректификации многокомпонентных смесей в лабораторных колоннах различного типа (насадочные и тарельчатые) и показано, что последовательность составов может быть рассчитана на основании метода теоретических тарелок (при работе без отбора продукта). В случае работы колонны с отбором дистиллата метод теоретических тарелок может быть использован только для последовательности составов жидкой фазы, а последовательность составов пара должна определяться на основании материального баланса.

Исследование гидродинамики и массообмена двухфазного прямооточного течения показало возможность создания промышленных ректификационных колонн, обладающих производительностью с единицы объема аппарата, в 2–3 раза превышающую производительность современных колонн.

В 1977 г. "для расширения фронта исследований в области химико-металлургических процессов обогащения сложных полиметаллических руд и разработки научных основ получения всех ценных компонентов перерабатываемого сырья" лаборатория научных основ хлорной технологии была реорганизована в лабораторию научных основ химико-металлургических процессов. В лаборатории были развернуты систематические исследования термодинамики и кинетики химической возгонки цветных и редких металлов в виде хлоридов и сульфидов с целью создания эффективных способов химического разложения труднообогатимого полиметаллического сырья. Процессы химико-металлургического обогащения оловянно-полиметаллического сырья успешно прошли полупромышленную проверку и приняты к внедрению. Способ обезвреживания токсичных растворов внедрен на предприятии и используется в промышленных масштабах (руководитель – доктор химических наук В.И. Евдокимов).

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ИОНХА В 1960–1970-х годах

Как и в предыдущие годы, сотрудники ИОНХа в 1960–1970-х годах принимали активное участие в организации и проведении различных научных конференций и совещаний как в Москве, так и в других городах.

В 1960 г. химическая общественность страны отмечала 100-летие со дня рождения Н.С. Курнакова⁷. В день его рождения, 6 декабря, состоялось 18-е Курнаковское чтение, посвященное роли физико-химического анализа в современной химии и новой технике. К этой юбилейной дате было приурочено проведение Четвертого Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу. На его шести секциях, посвященных общим вопросам физико-химического анализа, металлическим сплавам и полупроводникам, физико-химическому анализу солей, силикатов и неорганических полимеров, применению физико-химического анализа в аналитической химии и изучению систем из органических веществ, обсуждались результаты исследований, полученных в различных областях физико-химического анализа. В работе совещания приняло участие свыше 1200 человек из 67 городов, заслушано свыше 140 докладов.

В августе 1962 г. ИОНХом совместно с Институтом химии АН Молдавской

⁷Редакционная коллегия "Журнала неорганической химии" посвятила этой знаменательной дате 11-й выпуск 5-го тома журнала, поместив краткий очерк о жизни и научной деятельности Н.С. Курнакова, написанный профессором И.Н. Лепешковым, и статьи, содержащие работы, развивающие научное наследие Курнакова – физико-химический анализ. Многие из этих работ были написаны учениками и сотрудниками Николая Семеновича.

ССР было организовано совещание по физическим методам исследования координационных соединений, состоявшееся в Кишиневе.

В сентябре 1962 г. ИОНХ совместно с Казанским филиалом АН СССР и АН Латвийской ССР было организовано Третье Всесоюзное совещание по термографии, состоявшееся в Риге.

В сентябре 1964 г. ИОНХ организовал Пятое Всесоюзное совещание по кристаллохимии полупроводниковых веществ, в котором приняло участие около 150 человек. Совещание вынесло решение о расширении работ по определению кристаллических структур, по расширению применения квантовомеханических методов расчета природы химической связи в полупроводниках и наметило пути дальнейших исследований в этой области.

В июне 1964 г. отмечалось 60-летие со дня рождения академика И.В. Тананаева. На заседаниях секции химии редких элементов было заслушано 11 докладов по результатам исследования химии редких элементов; с докладами выступали ученые из различных городов – ученики И.В. Тананаева⁸.

В июле 1966 г. ИОНХ совместно с Норильским горно-металлургическим комбинатом провел VII Всесоюзную конференцию по химии, технологии и анализу благородных металлов. Конференция сыграла важную роль в координации работ и выработке основных направлений по исследованию платиновых металлов. В том же году, в ноябре, ИОНХ провел в Тбилиси Второе Всесоюзное совещание по комплексным соединениям кобальта, никеля и марганца, в котором приняло участие более 300 специалистов.

В октябре 1966 г. ИОНХ совместно с Научным советом по высокомолекулярным соединениям провел Первую конференцию по неорганическим полимерам, в работе которой приняло участие более ста ученых. Конференция обсудила вопрос о состоянии работ в этой области и наметила пути синтеза неорганических полимерных соединений со свойствами, важными для современной техники.

В феврале 1967 г. ИОНХ провел Всесоюзное совещание по фосфатам, на котором было заслушано более ста докладов. Совещание имело большое значение для координации исследований фосфатных материалов и выработки основных направлений их применения в промышленности.

В 1968 г. исполнилось 50 лет со дня организации института. За большие заслуги в области развития общей и неорганической химии ИОНХ АН СССР был награжден орденом Ленина. В честь пятидесятилетия института была проведена научная сессия, на которой было заслушано свыше ста докладов. С докладом "50 лет Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова" выступил директор института академик Н.М. Жаворонков⁹. С особым интересом были заслушаны доклады пленарного засе-

⁸За успешное развитие специальных областей неорганической химии академику И.В. Тананаеву в 1971 г. присуждается Государственная премия СССР.

⁹Жаворонков Н.М. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР и его роль в развитии химической науки и промышленности // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13, № 5. С. 1219–1229.

дания: "Исследования ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР в области химии редких элементов" академика И.В. Тананаева, "Развитие химии комплексных соединений платиновых металлов в школе Л.А. Чугаева – И.И. Черняева" доктора химических наук А.В. Бабаевой, "Работы школы Н.С. Курнакова по металлическим сплавам" члена-корреспондента АН СССР Е.М. Савицкого, "Роль школы Н.С. Курнакова в выявлении и физико-химическом исследовании природных солей" доктора химических наук И.Н. Лепешкова, "Металлиды и гидриды" доктора химических наук В.И. Михеевой и "Мнимые соединения как основа систематики соединений переменного состава" члена-корреспондента АН СССР Г.Б. Бокия.

Сотрудники ИОНХа приняли участие в организации Совещания по кристаллохимии координационных и металлоорганических соединений, проходившего в Москве с 6 по 11 октября 1971 г.

В конце октября 1971 г. ИОНХ провел Вторую конференцию по синтезу неорганических соединений в неводных средах. В конференции приняло участие 350 человек из 32 городов. На двух пленарных и 14 секционных заседаниях было заслушано 105 научных докладов, что свидетельствовало о расширении фронта исследований в этой области.

В 1973 г. коллектив ИОНХа активно участвовал в подготовке и проведении XV Международной конференции по координационной химии (Москва, 25–30 июня). В ее работе приняло участие более 1167 химиков из разных стран. Было заслушано около 380 сообщений. Пленарное заседание было посвящено памяти Л.А. Чугаева. Особенно подчеркивалась его роль в развитии и становлении координационной химии.

В том же 1973 г. Президиум АН СССР принял решение об организации нового химического журнала "Координационная химия" (начал выходить с 1975 г.). В июне 1973 г. сотрудники ИОНХа приняли участие в работе Девятого Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов (Красноярск). Основная цель совещания – совершенствование технологии получения платиновых металлов и постановка новых исследований в области химии платины и ее спутников. Наибольшее внимание было уделено вопросам определения благородных металлов в природных и промышленных продуктах, что обусловлено актуальностью проблемы аналитического контроля производства этих металлов. В совещании приняло участие более 400 человек.

В июне 1973 г. на комбинате Карабогазсульфат было проведено Всесоюзное совещание по вопросам улучшения использования минеральных сырьевых ресурсов Кара-Богаз-Гола. В совещании приняло участие 160 человек. В июле в Новосибирске прошла Пятая Всесоюзная конференция по термическому анализу, число участников – 250 человек. В сентябре в Тбилиси состоялась Всесоюзная конференция по термохимии, в которой приняло участие 360 человек.

С 1 по 5 октября 1973 г. в Алма-Ате было проведено XI Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений. Работа совещания протекала в двух направлениях: первое – вопросы активирования лигандов, второе – проблемы химии кислот и оснований.

В декабре в Риге было проведено Всесоюзное совещание по химии

неорганических перекисных соединений. В совещании приняло участие 270 человек.

В одном лишь 1974 г. сотрудники ИОНХа приняли участие в организации и работе следующих совещаний и конференций: Первая Всесоюзная конференция по химии урана (Москва, март); Всесоюзный семинар по химии гидридов переходных металлов (Киев, апрель); Второе Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама (Нальчик, сентябрь); Всесоюзное совещание по гидридам переходных металлов (Москва, октябрь); Семинар по химии и производству озона (Дзержинск, ноябрь).

В июле 1975 г. в Новосибирске состоялось 12-е Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений, в котором приняло участие 320 человек из 53 городов СССР.

Совещание отметило значительные успехи, достигнутые в синтезе комплексных соединений новых типов с широким использованием новых центральных атомов и лигандов необычных типов, а также возросшее практическое значение комплексных соединений, являющихся основой технологических процессов получения цветных и благородных металлов, каталитических схем синтеза и т.д.

В апреле 1976 г. в Обнинске состоялась XIX сессия Научного совета АН СССР по проблеме "Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов", в работе которой активное участие приняли сотрудники ИОНХа. В докладах, заслушанных на этой сессии, рассматривались различные физические методы (рентгеноструктурный анализ, электронная спектроскопия, ИК-спектроскопия, электрофизика, эмиссионная электроника и др.) для изучения структуры и свойств неорганических материалов различного назначения¹⁰.

В сентябре 1976 г. комиссия Секции химико-технологических и биологических наук Президиума АН СССР провела комплексную проверку научной и научно-организационной деятельности ИОНХа и пришла к следующим выводам:

"Большинство исследований, проводимых в институте, направлено на выполнение постановлений директивных органов и Президиума Академии наук СССР.

В народное хозяйство внедрены результаты большого числа законченных научных работ. Среди них работы по созданию антифризов (экономический эффект свыше 6 млн руб. в год), по выращиванию монокристаллов кварца для электронной техники, изготовление халькогенидных стекол, гидротермальной перекристаллизации жильного кварца, позволяющей получать высококачественное сырье для производства кварцевого стекла и др. Ряд научных данных использован при проектировании производств и технологических установок в системе Министерства цветной металлургии, Министерства химической промышленности. Новые неорганические материалы, разработанные в институте, проходят испыта-

ния для использования в радиоэлектронике, авиационной, космической технике и технике средств связи. Например, на базе соединений А^{IV}В разработаны новые приборы, такие, как неселективный приемник лучистой энергии, измеритель мощности волны субмиллиметрового и миллиметрового диапазона.

Институт связан совместными работами более чем со 100 предприятиями и отраслевыми институтами. Основной формой контакта с другими учреждениями является договор о творческом научном содружестве. В 1971–1975 гг. работы проводились по 76 договорам с промышленными предприятиями, учебными, отраслевыми, а также академическими институтами. В институте серьезное внимание уделяется подготовке научных кадров и проводится систематическая работа по совершенствованию структуры научных подразделений. Общее число сотрудников в институте на 1 января 1976 г. составляет 888 человек, из них научных работников 421, в том числе три академика, три члена-корреспондента АН СССР, 23 доктора наук и 194 кандидата наук.

Институт поддерживает активные контакты с зарубежными научными учреждениями и отдельными учеными. В 1971–1975 гг. за рубеж выезжали 128 сотрудников, из них одна треть в капиталистические страны. За это же время в институте было принято 220 ученых из 21 страны, в том числе 85 из капиталистических.

В институте проводятся традиционные чтения, посвященные памяти выдающихся ученых-неоргаников (Курнаковские, Черняевские, Чугаевские чтения).

Институт и отдельные сотрудники неоднократно награждались за научные достижения дипломами и медалями ВДНХ. В 1971–1975 гг. работы сотрудников института были отмечены именными премиями АН СССР, премиями Совета Министров СССР первой и четвертой степени и Государственной премией СССР.

Секция химико-технологических и биологических наук Президиума АН СССР постановляет:

"1. Одобрить научную и научно-организационную деятельность Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, отметив высокий научный уровень, актуальность проводимых исследований и их народнохозяйственное значение.

2. Отметить практическую значимость полученных результатов исследований и тесную связь Института с рядом отраслей народного хозяйства"¹¹.

Руководителями многих лабораторий стали молодые ученые, чей талант и трудолюбие во многом определили весомые достижения института к концу 1970-х годов.

¹¹Постановление секции химико-технологических и биологических наук Президиума АН СССР № 130 от 2.X.1976 (Архив ИОНХа).

¹⁰Более подробно см.: Физические методы исследования неорганических материалов. М.: Наука, 1981. 304 с.