

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
ПОСВЯЩЕННАЯ
50-летию ИНСТИТУТА
(1918 — 1968)

(ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ)

Москва, май 1968 г.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ

И. В. Таланцев

ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНХ ИМ. Н. С. КУРНАКОВА АН СССР В ОБЛАСТИ ХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Понятие редкий элемент. Эволюция этого понятия; его диалектическая сущность. Положение редких элементов в периодической системе и обусловленные этим химические и физические свойства образуемых ими соединений. Значение редких элементов в науке и технике.

Работы ИОНХ АН СССР в области химии редких элементов. Методы: препаративный и физико-химический анализ систем. Особенности в применении этих методов для изучения редких элементов и их соединений.

Некоторые из достижений ИОНХ (главным образом отдела химии редких элементов) в области исследования простых и комплексных соединений редких элементов: халькогенидов, фторидов, фосфатов, оксалатов, хлоридов, сульфатов, селенитов, селенатов, гетерополисоединений и др.

Физико-химический анализ в варианте «метода остаточных концентраций», его место в системе физико-химического анализа и значение для характеристики процесса образования и условий существования соединений редких элементов. Выявленные при этом закономерности, их использование для получения практически важных материалов: жаростойких соединений и покрытий, неорганических связующих, новых видов керамики, ионитов и т. п. В связи с этим — современный взгляд на проблему аморфного и монокристаллического состояний.

Примеры, иллюстрирующие важность метода остаточных концентраций как одного из эффективных средств развития неорганической химии.

Перспективы дальнейшего исследования в области неорганической химии редких элементов и дальнейшие возможности их практического использования.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

А. В. Бабаева

**РАЗВИТИЕ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
В ШКОЛЕ Л. А. ЧУГАЕВА — И. И. ЧЕРНЯЕВА**

1. Работы по вопросам трансвлияния в комплексах платиновых металлов. Подход к количественной характеристике трансвлияния. Стереохимические исследования.

2. Развитие исследований по изучению оптически деятельных комплексов. Реакции внутрисферных лигандов комплексов Pt (IV) без отрыва их от центрального атома.

3. Окисление соединений платины и окислительно-восстановительные процессы, протекающие при реакциях замещения во внутренней сфере комплексов.

4. Новые комплексные соединения платиновых металлов.

5. Физические методы в выяснении строения комплексов платиновых металлов.

6. Практические задачи, решенные в ИОИХ, в результате исследования комплексов платиновых металлов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Е. М. Савицкий

**РАБОТЫ ШКОЛЫ Н. С. КУРНАКОВА
ПО МЕТАЛЛИЧЕСКИМ СПЛАВАМ**

1. Школа физико-химического анализа Н. С. Курнакова — уникальное явление в химической науке, исследование взаимодействия веществ, в теории и практике создания металлических сплавов для народного хозяйства.

Наличие школы Н. С. Курнакова определило и определяет высокий уровень и прогрессивные направления развития русской и советской физико-химии металлов, а также в значительной степени помогло развитию металлостроения, металлургии и химической технологии в нашей стране и за рубежом.

2. Характерные черты научной школы Н. С. Курнакова: высокий теоретический уровень исследований, их актуальность и целеустремленность; неразрывная связь с практикой и творческое содружество с работниками производства, непрерывный творческий рост кадров, коллективность исследований, широкое распространение идей и методик ФХА по многочисленным исследовательским учреждениям страны, разнообразие и оригинальность объектов и методов исследования, возможность определения индивидуальных свойств металлических фаз без их специального синтеза, комплексность получаемых данных и достоверность выводов.

3. Вклад школы Н. С. Курнакова в решение основных проблем химии металлов и сплавов — выяснение природы их межатомной связи, изучение строения и свойств металлических твердых растворов и металлических соединений, выяснение фундаментального значения периодического закона в теории сплавов, создание и развитие физико-химической теории пластичности.

4. Ведущая роль и почти вековой опыт школы Н. С. Курнакова по построению диаграмм состояния и диаграмм состав — свойства металлических систем как теоретическая основа создания металлических материалов для всех отраслей народного хозяйства. Законы Курнакова и современная металлофизика.

5. Металлы и технический прогресс. Успехи школы Курнакова в разработке легких сплавов, сталей, сплавов цветных металлов, а также технологических процессов их получения и обработки. Школа Курнакова и новая техника.

6. Школа Курнакова и зарубежная наука.

7. Школа Курнакова в довоенный, военный и послевоенный периоды. Современное состояние и задачи физико-химического анализа металлических систем и физико-химии металлов.

8. Заключение. Фундаментальное значение физико-химического анализа для познания природы сложнейших

превращений веществ, для развития естественных производительных сил и синтеза новых материалов. Школа Н. С. Курнакова — большое научное завоевание нашей страны, одно из наших национальных богатств, которые надо не только хранить, но и дальше творчески развивать в интересах советского народа и советской науки.

Институт металлургии им. А. А. Байбоса АН СССР

И. И. Лепешков

РОЛЬ ШКОЛЫ Н. С. КУРНАКОВА В ВЫЯВЛЕНИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ

1. Советский Союз обладает неисчерпаемыми запасами природных солей разнообразного минералогического состава, которые являются сырьевой базой для развития химической промышленности и других отраслей народного хозяйства страны. Эти солевые ресурсы выявлены в основном за годы Советской власти. Выдающаяся роль в их выявлении, физико-химическом исследовании и научном обосновании технологии их переработки и использования принадлежит школе физико-химиков, созданной Н. С. Курнаковым.

2. Физико-химическое исследование соляных озер Крыма, Поволжья и залива Кара-Богаз-Гол. Выяснение процессов метаморфизации природных рассолов и путей кристаллизации солей при их испарении. Классификация соляных озер. Изучение растворимости солей в системе морского тина в связи с выяснением условий использования рассолов Кара-Богаз-Гола.

3. Выявление и исследование калийных солей Соликамска. Изучение фазовых равновесий в системах из солей, характерных для солевых отложений Соликамска, в связи с научным обоснованием технологии их переработки и получения калийных удобрений, щелочей, металлического магния и других химических продуктов.

4. Исследование соляных озер и солевых отложений в Южном Приуралье, Поволжье, Западной Сибири и Сред-

ней Азии. Установление закаленности и борозности природных рассолов этих районов и обнаружение калийно-магниевых солей сульфатного типа (полигалита, кизерита, кашнита и др.) в отложениях бывшего Пермского моря. Изучение пластичности и других свойств природных солей, выявление их генезиса. Калийно-магниевые соли, фосфориты и природный газ Южного Приуралья как сырьевая база для развития химической промышленности и производства сложных бесхлорных удобрений на юго-востоке страны.

5. Изучение фазовых равновесий в водных системах из солей морского типа в широком интервале температур. Значение этих исследований для познания генезиса природных солей и научного обоснования технологии их переработки и комплексного использования в народном хозяйстве и новой технике.

6. Задачи дальнейших работ по выявлению, физико-химическому исследованию и использованию природных солей.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. И. Михеева

МЕТАЛЛИДЫ И ГИДРИДЫ

1. Физико-химический анализ возник в процессе объяснения химической природы природных и синтезируемых в лаборатории веществ переменного состава. Для металлических сплавов особенно характерны фазы переменного состава и отсутствие простых стехиометрических отношений для предполагаемых соединений.

2. Понятие о дальтонидах и бертоллидах, выдвинутое Н. С. Курнаковым, и его развитие на основе понятия о диссоциации и применения закона действующих масс показали непрерывность перехода: соединение постоянного состава \rightleftharpoons дальтонид \rightleftharpoons бертоллид и позволили объяснить своеобразие диаграмм состав — свойство двойных и тройных металлических систем.

3. Работы по изучению фаз переменного состава для различных классов соединений, обобщенные в работе

Н. С. Курнакова «Растворы и сплавы» (1928), обосновали представление о диссоциации, как о процессе изменения валентного состояния компонентов, контролируемом факторами равновесия. Подтверждением этого явились работы Вагнера (1930) и его школы по дефектным соединениям.

4. Водород — аналог металлов. При разнообразии своих валентных состояний водород наряду с соединениями постоянного состава входит в состав сложных молекул газообразных гидридов и в то же время способен входить в состав твердокристаллических фаз переменного состава. Изучение твердых металлических гидридов позволяет развить представления о динамическом характере превращений в пределах металлических фаз.

5. Гидриды бора с их многоцентровыми связями и квазиравновесными переходами сближают представления о превращениях в металлическом состоянии и в сложных дискретных молекулах.

6. Гидридные фазы переменного состава в системах водород — переходный металл, являющиеся по своим свойствам и проявлению на диаграммах состояния аналогами металлических фаз, допускают большие возможности по сравнению с последующими для изучения валентного состояния своих компонентов.

7. В системе церий — водород доказывается непрерывное изменение валентного состояния водорода по мере изменения концентрации в области $\text{CeH}_2 \rightarrow \text{CeH}_3$; в системе цирконий — водород устанавливается перераспределение водорода по тетраэдрическому и октаэдрическому пустотам и, соответственно, изменение электроотрицательности водорода в области гидридной фазы.

8. Можно провести далеко идущую аналогию между высокой реакционной способностью гидридов переходных металлов, делающей их активными катализаторами, и поведением металлических бертоллидов в более сложных системах.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Г. Б. Божий

МНИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ОСНОВА СИСТЕМАТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

1. Понятие «мнимое соединение», введенное в науку Н. С. Курнаковым в начале нашего века, не получило должного признания.

Анализ критики этого понятия и выяснение природы мнимых соединений как соединений предельных составов.

Условия, при которых могут быть реально получены соединения, в обычных условиях воспринимающиеся как «мнимые».

2. Кристаллохимическая природа фаз переменного состава. Учение о дальтонидах и бертоллидах Н. С. Курнакова в свете атомной теории структуры кристаллов.

В химии широко используются различные целочисленные отношения, как то: целочисленность валентности, целочисленность коэффициентов в химических формулах и т. п., но они не применимы для систематики фаз переменного состава.

3. Для неживой природы весьма характерны непрерывные переходы от одного вида к другому и не только видов, но и более высоких таксономических категорий.

Непрерывность изменения характерна также для геометрических форм кристаллов и их атомных структур.

4. Целочисленность кратностей правильных систем точек дает возможность определять состав мнимых (предельных) соединений и характеризовать каждую фазу переменного состава несколькими пределами (реальными или мнимыми). В бинарных системах, например, все фазы могут быть охарактеризованы одним, двумя или тремя целочисленными составами. В многокомпонентных системах число таких пределов возрастает соответственно числу компонентов.

Институт радиотехники и электроники АН СССР

СЕКЦИЯ СТРОЕНИЯ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. А. Порай-Кошиц

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В структурных исследованиях суждение о химических связях, как правило, основывается на расстояниях между валентносвязанными атомами (дистанционный аспект). Однако и чисто стереохимический аспект (общее строение комплекса) и даже кристаллоструктурный (упаковочный) также нередко дают материал, выявляющий специфику химического взаимодействия и особенностей валентного состояния атомов.

В докладе рассматриваются некоторые примеры, иллюстрирующие эту роль упаковочного, стереохимического и дистанционного аспектов.

1. Роль упаковочного аспекта рассматривается на примере дитетрациклокарбаматов платины и никеля — соединений не изоморфных, но сходных по общему мотиву структуры. Различие в упаковке здесь связано с различием в кратности связей $M-S$ и как следствие — с разницей в расстояниях $M \cdots S$ в контактах соседних молекул.

2. Роль стереохимического аспекта иллюстрируется на примере семейства этилендиаминовых соединений никеля состава $Ni en_2XY$. Рассматривается зависимость геометрического строения комплекса от природы ацидо-лигандов X и Y и зависимость конформации металлоциклов от общей симметрии комплекса (равноценности или неравноценности лигандов X и Y).

3. Роль межатомных расстояний иллюстрируется на примере комплексных оксосоединений молибдена. Рас-

смагтривается взаимное расположение связей $Mo - O_{\text{конц.}}$, $Mo - O_{\text{мост.}}$ и $Mo - O_{\text{орг.}}$, различие в межатомных расстояниях $Mo - O$ и эффект *транс*-влияния электронов π -орбиталей.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. И. Белова

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Диамагнетизм комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины. Диамагнетизм комплексных соединений некоторых других элементов.

2. Магнитные свойства соединений осмия в различных степенях окисления.

3. Магнитные свойства соединений двух- и трехвалентного никеля.

4. Магнитные свойства соединений ренгия в различных степенях окисления.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

**О. Н. Адрианова, Н. Ш. Глазкая, И. Ф. Голованова,
Т. Н. Федотова**

ОБ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ (IV)

1. История развития работ И. И. Черныева по исследованию оптической активности комплексных соединений платины (IV).

2. Литературные сведения из работ зарубежных авторов по кривым дисперсии оптического вращения (ДОВ) и циркулярного дихроизма (ЦД) диссимметричных *транс*-

циклического (D_3) гексамина Вернера (—) $[Pt en_3]X_4$ и *цис*-дициклического (C_2) тетрамина $[Pt en_2 Cl_2]X_2$.

3. Результаты авторов по исследованию ДОВ и ЦД для асимметричных моноциклических три- и тетраминов *цис*-стрессия $[EnAmX_2Y]X$, $[EnAm_1Am_2X_2]X_2$ и продуктов внутрисферного превращения в них этилендиамина (амидирование, нитрозоамидирование и хлорамидирование), а также в *трис*-циклическом гексамине $[Pt en_3]X_4$.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР

Л. И. Эссен

СИНТЕЗ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С ФЕНИЛЭТИЛЕНОМ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ

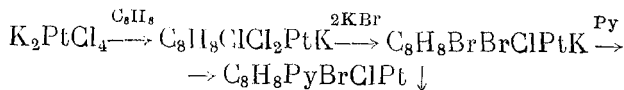
Согласно координационной теории комплексные соединения двухвалентной платины с четырьмя различными лигандами могут существовать в виде трех геометрических изомеров.

К настоящему времени синтезировано сравнительно небольшое число соединений такого рода; известно еще меньше случаев получения всех трех возможных изомеров.

Для соединений с ненасыщенными молекулами известна только одна триада геометрических изомеров с этиленом во внутренней сфере состава $[PtC_2H_4NH_3ClBr]$.

Целью настоящей работы было получение всех трех геометрических изомеров состава $[PtC_8H_8PyClBr]$, содержащих во внутренней сфере в качестве ненасыщенной молекулы фенилэтилен.

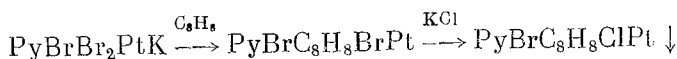
При синтезе *транс*-изомера исходили из хлороплатината калия. Синтез заключался в последовательном замещении внутрисферных лигандов в соответствии с закономерностью трансвлияния:



Получение *cis*-изомера $C_8H_5BrPtClPt$ осуществляли путем последовательного проведения таких реакций:



При синтезе второго изомера *cis*-конфигурации $PtBrC_8H_5ClPt$ исходили из соли $K[PtPtBr_3]$, на которую действовали фенилэтиленом, а затем хлористым калием:



Исследованы некоторые свойства полученных изомеров.

Институт физической химии АН СССР

Г. В. Дербишер, Н. П. Филатова, А. В. Бабаева

КОМПЛЕКСНЫЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ (II) С СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

1. Среди разнообразных комплексных нитросоединений Pt(II) до последнего времени относительно мало изучены соединения, содержащие одновременно нитрогруппы и группы с донорным атомом серы.

Впервые синтезированы соединения типа $PtA_2(NO_2)_2$ и $Me_{2n}[Pt(NO_2)_2X_2^n]$, где А — нейтральная молекула (тиомочевина $CS(NH_2)_2$ или тетраметилтиурамдисульфид $(CH_3)_2NC(S) — S — S — C(S) — N(CH_3)_2$), а X = SCN' или SO_3'' .

2. Исследование реакций указанных комплексов выявило необычно малую для соединений Pt(II) способность нитрогруппы к реакциям замещения как на координате $NO_2 — Pt^{II} — NO_2$, так и на координате $NO_2 — Pt^{II} — A$.

3. При реакции нитроттиомочевинных и нитросульфитных соединений Pt(II) с конц. HCl получены комплексы Pt(IV) с ттиомочевинной, сульфито- и нитрозогруппой.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курьякова АН СССР*

Г. А. Кукина

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ π -ЭТИЛЕНОВЫХ И π -АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

1. Рассматриваются результаты рентгеноструктурных исследований по изучению строения и свойств π -комплексов металлов платины и палладия с органическими лигандами.

Основное внимание уделяется соединениям, в которых осуществляется трехцентровая связь π -этиленового типа и четырехцентровая связь π -аллильного типа.

2. В лаборатории кристаллохимии ИОНХ и МГУ были исследованы структуры: $K[PtC_2H_4Cl_3] \cdot H_2O$, $K[PtC_2H_4Br_3] \cdot H_2O$, *цис*- $[PtC_2H_4NH_3Br_2]$, $[C_6H_{10}PdCl_2]$, $[C_3H_5PdCl]_2$, $[C_6H_5C_3H_4PdCl]_2$. В докладе будут обсуждены некоторые детали этих структур.

3. В связи со строением этиленсодержащих комплексов обсуждается проблема отражения эффекта трансвлияния на межатомных расстояниях металл — лиганд. В связи со строением комплексов, содержащих многоатомные органические лиганды, образующие несколько трехцентровых связей, обсуждается вопрос об искажениях, возникающих в таких лигандах. В связи со строением комплексов, содержащих в качестве лигандов аллил и его производные, обсуждается вопрос об ориентации аллильной группы и о валентных углах при центральном атоме углерода.

Институт общей и неорганической химии
им. И. С. Курчатова АН СССР

Ю. Я. Харитонов, И. В. Дымина, Т. Н. Леонова

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ С АМИНАМИ

Изучены ИК-спектры поглощения нескольких десятков комплексных соединений платины (II) и платины (IV) с метиламином, этиламином и пропиламином, в том

числе комплексов с четырьмя разновидностями изотопзамещенных молекул метиламина (CH_3NH_2 , CH_3ND_2 , CD_3NH_2 и CD_3ND_2) и двумя разновидностями изотопзамещенных молекул этиламина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ND}_2$) и пропиламина ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{ND}_2$). Установлено, что координированный амин обладает характерным спектром поглощения независимо от строения внутренней сферы комплекса, числа координированных молекул амина, числа и природы остальных лигандов. Спектры *цис*-диаминокомплексов платины (II) отличаются от спектров *транс*-диаминокомплексов платины (II) расщеплением основных полос, особенно специфичным для полос преимущественно валентных колебаний связей PtN, что позволило разработать спектроскопический критерий идентификации *цис*- или *транс*-изомеров.

Дано отнесение колебательных частот координированных аминов. Характерное расщепление полос в области частот валентных колебаний связей NH, свойственное всем координированным аминам, объяснено резонансом Ферми между частотами симметричных валентных колебаний и первым обертоном ножничных деформационных колебаний. На основании экспериментальных данных по спектрам *транс*-[Pt(CX₃NX₂)Cl₂], где X = H или D, проведен полный анализ нормальных колебаний координированного метиламина. Силовое поле уточнялось методом вариаций и методом наименьших квадратов исходя из 64 экспериментально найденных частот. Наиболее важная силовая константа связи PtN найдена равной 2,83 мдин/А.

Анализ характеристичности показал, что по форме валентные колебания связей NH характеристичны для группы NH₂; «валентные» колебания связей PtN нехарактеристичны по форме для этих связей: в этих колебаниях заметен вклад изменения углов. Силовые константы связей Pt¹¹⁹N возрастают в ряду Pt—NH₃ < Pt—NH₂CH₃ < Pt—NH₂C₂H₅; при переходе от координированного этиламина к координированному пропиламину рост силовой константы прекращается. Если эти изменения целиком отнести за счет индукционного эффекта, то можно заключить, что в координированных аминах этот эффект растет в обычной последовательности R для R—NH₂: H < CH₃ < C₂H₅, C₃H₇, «затухая» уже на стадии этиламина. На частотах валентных колебаний связей NH этот эффект не сказывается.

Частоты «валентных» колебаний связей PtN у комплексов *транс*-[Pt(NH₂CH₃)₂X₂], где X = Cl, приблизительно постоянно (507—513 см⁻¹), а у аналогичных *цис*-изомеров закономерно изменяются в указанной выше последовательности лигандов: ν_s 517, 512, 505, 494 и 483 см⁻¹, ν_{as} 506, 505, 493, 472 и 469 см⁻¹. Найденный ряд увеличения частот J < SCN < Br < NO₂, Cl сопоставим с известным рядом трансвлияния лигандов, хотя и не совпадает с ним полностью, что не удивительно, так как причины наблюдаемого при реакциях замещения *транс*-эффекта, вероятно, складываются как из изменения прочностей связей в исходных комплексах, так и из влияния самого процесса взаимодействия с атакующими лигандами на ход реакции.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР

М. Е. Дяткина

СОСТОЯНИЕ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ СЛОЖНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Качественные схемы молекулярных орбит и их роль в теории сложных неорганических соединений — объяснение электронного строения π -комплексов, соединений инертных газов, борводородов и их производных и т. д. Ограничения качественных схем и необходимость перехода к количественным расчетам.
2. Расширенный метод Хюккеля с полуэмпирической оценкой параметров и его недостатки. Результаты, полученные с помощью этого метода, и их использование в теории неорганической химии.
3. Возможности эмпирических методов с самосогласованием. Необходимость перехода к машинным расчетам.
4. Состояние программирования расчетов молекулярных орбит с самосогласованием. Отдельные части программ для таких расчетов. Использование молекулярной симметрии.

5. Основные результаты проведенных до сих пор немонитровых расчетов (ароматические комплексы металлов, оксианионы).

6. Эффективные заряды на атомах металла по расчетным данным и их зависимость от различных приближений.

7. Использование экспериментальных данных по магнетизму для определения электронного строения и эффективных зарядов в комплексных соединениях.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Е. Ф. Шубочкина, М. А. Сейфер

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ВНУТРИСФЕРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ДИАЦИДОТЕТРАМИНАХ Rh(III) и Pt(IV)

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы на основании электронных и инфракрасных спектров *цис*-тетраамины $[\text{RhA}_4\text{Cl}_2]^+$ (где $A = \text{Mt}, \text{Et}, \text{Pran}, \text{Alam}$) и *транс*-тетраамины $\text{RhMt}_4\text{Cl}_2^+$ и RhEt_4YZ^+ , где $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$.

2. Изучена кинетика замещения Cl^- на J^- в *транс*- $\text{RhEt}_4\text{XCl}^+$ (где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). На основании констант скорости энталпий активации *транс*-эффект в октаэдрических комплексах Rh (III) выражается рядом $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$.

3. Реакции замещения на координатах $\text{J}-\text{Rh}-\text{Cl}$, $\text{J}-\text{Rh}-\text{Br}$ в $\text{RhEt}_4\text{ClJ}^+$ и $\text{RhEt}_4\text{BrJ}^+$ протекают по каталитическому механизму.

4. Комплексы *транс*- RhEt_4JX становятся кинетически более инертными, когда X изменяется от Cl к Br и J.

5. Реакции замещения хлора на аммиак в диацидотетраминах Pt(IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+}$ (где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) протекают по механизму, предполагаемому для каталитических реакций Pt(IV).

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Р. И. Рудый, А. В. Бабасва

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ДИАЦИДОДИАМИНОВ ПЛАТИНЫ (II) С НИТРИТОМ КАЛИЯ

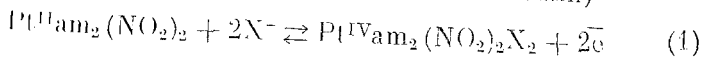
1. Кинетически охарактеризованы реакции нитрита калия с *транс*-диацидодиаминами двухвалентной платины, на которых была открыта закономерность трансвлияния.
 2. Изучено влияние природы растворителя (вода, метанол, этанол) на скорость этих реакций; для водных растворов — влияние галоген- и водород-ионов и полной силы раствора.
 3. Для изученных систем найдена обратная зависимость между термодинамической прочностью комплексов и их кинетической активностью.
 4. Отмечено, что природа лигандов, находящихся в *цис*-положении к замещаемому и трансвлияющему лигандам, оказывает влияние на скорость реакций замещения.
- Обсужден предполагаемый механизм реакций замещения в исследованных системах.

*Институт общей и неорганической химии
им. П. С. Курдюкова АН СССР*

Г. С. Муравейская, И. И. Антокольская, В. С. Орлова

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ НИТРОДИАМИНОВ ПЛАТИНЫ С ГАЛОИДОВОДОРОДНЫМИ И СЕРНОЙ КИСЛОТАМИ

1. Для выяснения схемы окисления нитродиаминов платины (II) $Pt^{II}am_2(NO_2)_2$ (где $am = NH_3, CH_3NH_2, EtN/2, Pr^u$) при взаимодействии с галогидоводородными кислотами (не обладающими окислительными свойствами)



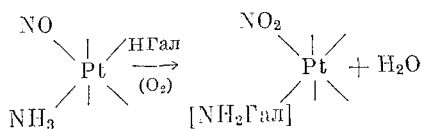
получены:

а) реакции нитродиаминов Pt(II) с HCl, HBr и HI;
 б) процесс гидролитического распада (самовосстановления) $Pt^{IV}am_2(NO_2)_2X_2$ (X = Cl, Br, J).

2. Выделение и изучение свойств промежуточных соединений реакции (1) позволило установить различный механизм переноса электрона в зависимости от геометрической конфигурации нитродиамина: окислительно-восстановительные (о. в.) реакции (1) *транс*-нитродиаминов протекают через стадию образования промежуточных мостиковых молекулярных соединений двух- и четырехвалентной платины $[Pt^{II}-X-Pt^{IV}]$ (двухэлектронный механизм переноса).

Для *цис*-нитродиаминов о. в. реакции (1) протекают через стадию образования аномально окрашенных молекулярных соединений, возможно, со связью типа Me—Me (одноэлектронный механизм переноса).

3. В образовании промежуточных состояний существенную роль играют реакции лигандов (превращение нитрозоаминатов в нитромоногалогенаминаты):



4. Изучение реакции изомерных нитродиаминов $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ с H_2SO_4 позволило выделить нитрозо-сульфатные соединения платины.

Институт общей и неорганической химии
 им. Н. С. Курчатова АН СССР

*М. И. Гельфман, Н. М. Карпинская, Г. В. Киселева,
 Н. К. Пухова, В. В. Разумовский, Д. Б. Смоленская*

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) С ТРАНСАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1. Синтезированы комплексные соединения платины (II) хлортриаминового типа $[Pt(NH_3)_2ClA]NO_3$ и аква-триаминового типа $[Pt(NH_3)_2AH_2O](NO_3)_2$, содержащие

трансактивные лиганды А: этилен, пропилен, стирол, тетраметилбутидиол, трифенилфосфин.

2. Путем рН-метрического титрования растворов комплексов щелочью найдены константы кислотной диссоциации комплексов.

3. Потенциометрическим методом с применением хлорсеребряного электрода определены константы нестойкости комплексов.

4. Полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от характера связи металл — лиганд транс- влияние может быть обусловлено различными причинами.

*Ленинградский электротехнический институт связи
им. М. А. Бонч-Бруевича*

В. Е. Горбунов, В. А. Палкин

**МИКРОКАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ
В ИНТЕРВАЛЕ 12—300° К.
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ
ДИХЛОРОДИАМИНПЛАТИНЫ**

1. сконструирован и построен вакуумный адиабатический микрокалориметр с рабочим объемом 5 см³. Особенностью конструкции является калориметрическая ампула, плотно входящая в собственно калориметр. Такое устройство позволяет исключить поправки, возникающие при загрузке вещества.

Условия постоянного теплообмена поддерживаются адиабатическим экраном, датчиком для которого служит Au, Co—Si-термопара. Регулирование автоматическое пропорционального типа на базе фотокомпенсационного усилителя. Точность поддержания температуры $2 \cdot 10^{-4}$ градуса.

В вакуумной системе калориметра применен адсорбционный насос непрерывного действия, что позволило значительно сократить время подготовки установки к измерениям.

2. В качестве эталонного вещества измерена теплоемкость бензойной кислоты в 50 точках. Максимальное отклонение экспериментальных точек от данных N. B. S.

составляет 0,5%. Относительная ошибка в измерении теплоемкости составляет $\pm 0,2\%$.

3. Изменена теплоемкость *цис*- и *транс*-изомеров дихлородиаминоплатины (солей Пейроне и Рейзе). В интервале температур 225—50° К кривые зависимости теплоемкости от температуры расходятся, причем в этом интервале теплоемкость соли Рейзе (*транс*-изомер) больше, чем соли Пейроне. При температуре 225° К имеет место пересечение кривых теплоемкости. При температурах выше 225° К теплоемкость соли Пейроне несколько выше теплоемкости соли Рейзе. Последнее обстоятельство находится в некотором противоречии с предыдущими работами, в которых отмечалось, что в области комнатных температур теплоемкости солей Пейроне и Рейзе совпадают в пределах ошибки измерений ($\pm 0,7\%$).

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

*С. И. Гинзбург, Н. Н. Чалисова, М. И. Юзько,
Г. М. Софронова*

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Комплексные сульфаты, фосфаты и хлораты почти не изучены. Между тем такие соединения, особенно сульфаты, широко используются в технологии и анализе. По этой причине было начато систематическое изучение комплексных соединений платиновых металлов с анионами кислородсодержащих неорганических кислот.

2. Синтезированы различные комплексные сульфаты родия, иридия, рутения и платины (многие из них впервые), а также ранее неизвестные комплексные фосфаты и хлораты иридия.

3. Исследование строения и свойств этих соединений при помощи ряда физических и физико-химических методов в растворах и в твердых фазах позволило установить, что в зависимости от условий взаимодействия с высококи-

пяцими кислотами платиновые металлы образуют либо многоядерные аквагидрокси- или оксосоединения типа $[\text{Me}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{6n-m}]_x(\text{SO}_4, \text{ClO}_4, \text{PO}_4)$, либо достаточно устойчивые комплексные соединения с моно- или бидентатно координированными сульфатогруппами (фосфатогруппами). Такие соединения были выделены в твердую фазу в виде комплексных кислот или солей: $(\text{H}_3\text{O}, \text{Cs}, \text{K})_h[\text{Me}_n(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_{2n}(\text{H}_2\text{O})_p]$ или $(\text{Cs}, \text{K})_q[\text{Me}_n\text{O}_m(\text{SO}_4)_{2n} \cdot (\text{HSO}_4)_n]$.

4. Показано, что в сернокислых растворах наряду с комплексобразованием с сульфатогруппой наблюдаются также окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся частичным восстановлением Ir^{IV} , Ru^{IV} , Pt^{IV} и образованием многоядерных комплексных сульфатов $\text{Ir}^{\text{III,IV}}$, $\text{Ru}^{\text{III,IV}}$, $\text{Pt}^{\text{III,IV}}$.

5. Установлено, что эти окислительно-восстановительные реакции протекают с участием H_2O_2 или O_2 . Вероятно, понижение степени окисления металла связано с окислительно-восстановительным взаимодействием, возможно, каталитического характера между Me^{IV} и координированной водой (или OH-группой) в условиях, когда в сернокислом растворе присутствуют гидратированные формы $[\text{Me}_n^{\text{IV}}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{6n-m}]^{4n-m}$ или $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$.

6. Изучены каталитические реакции восстановления окислителей (Ce^{IV} , HClO_4) в растворах серной и хлорной кислот в присутствии иридия и рутения в качестве катализаторов.

7. Показано, что механизм этих реакций, по-видимому, основан также на взаимодействии окисленных гидратированных форм металла (Ir^{IV} , Ru^{IV}) с координированной водой или гидроксогруппами.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

И. А. Езерская

ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Получены и исследованы комплексные соединения родия, рутения, палладия, платины с полидентатным лигандом ЭДТА (H_4): $\text{NaRhHNYCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaRhH}_2\text{YCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{KRuHCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{KRuH}_2\text{YCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{KRuH}_2\text{YCl}_2$; $\text{KNa}_2 \cdot [\text{YRuO}_2^{\text{OH}}\text{RuY}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{KH}_2[\text{YRuO}_2^{\text{OH}}\text{RuY}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{PdH}_4\text{YCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_4\text{PdYCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PdH_2Y ; $\text{PtH}_4\text{YCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. Проведено сравнительное изучение водных растворов этих соединений с помощью спектрофотометрии, рН-метрического титрования, полярографии для выявления различий, которые могут быть использованы в аналитической химии Pt, Pd, Rh и Ru.

3. Различная устойчивость по отношению к восстановлению на ртутном катоде комплексов Pd, Pt, Rh и Ir позволила разработать полярографические методы определения палладия (в виде H_4PdYCl_2) в присутствии преобладающих количеств Rh и Ir и небольших количеств Ru и Pt родия (в виде смеси NaRhYH_2O и $[\text{RhYOH}]_n^{2-}$) в присутствии больших количеств Ir и Pd, платины (в виде $\text{Na}_4\text{PdYCl}_2$) в присутствии родия и иридия.

4. Выяснилось, что продукт окисления ЭДТА платиной (IV) способен катализировать выделение водорода на канальном ртутном электроде. Поверхностные каталитические волны восстановления водорода, возникающие в присутствии очень малых количеств платины (10^{-6} - 10^{-7} моль/л), пропорциональны концентрации платины и могут быть использованы для ее определения.

5. Обнаружено, что гидроксоэтилендиаминтетраацетат рутения (в растворе) в отличие от аналогичных соединений родия и железа способен к обратимому присоединению и отщеплению кислорода. Продукт реакции с кислородом, выделенный в твердую фазу, представляет собой двухъядерный комплекс с O_2 - и OH-мостиками и формальной степенью окисления рутения, равной 3,5.

6. Предпосылкой образования продукта присоединения O_2 к комплексу рутения, по-видимому, являются подходящая величина редокспотенциала Ru(III) в комплексе, непрочность связи Ru с двумя группами COO^- , лабильность лигандов, занимающих 6-е координационное место, и склонность комплексоната рутения к полимеризации.

7. На основании спектрофотометрического изучения скорости реакции $[\text{RuYOH}]^{2-}$ с O_2 , дополненного измерением в ходе реакции рН и мольриной электропроводности, выявлены многостадийность процесса и образование побочных продуктов реакции. Высказано предположение о возможности промежуточного образования перекиси водорода.

8. Найдено, что при действии переоксида водорода на $[\text{RuHCl}]^-$ и $[\text{RuYH}_2\text{O}]^-$ образуются яркоокрашенные растворы, электронные спектры которых весьма сходны со спектром продукта присоединения кислорода. Окраска растворов подчиняется закону Бера, и она была использована для разработки селективного спектрофотометрического метода определения рутения.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. И. Шефедов, В. А. Фомичев

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ (ПО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

На основе экспериментальных данных по последним линиям *K*-, *L*-серий рентгеновских спектров построены схемы энергий электронных уровней ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} и определен характер волновых функций. Для CaO , TiO , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO получены энергетические положения главных максимумов плотности валентных состояний. Для CO и CO_2 результаты рентгеновского определения энергий уровней совпали с оптическими и фотоионизационными данными.

Схемы валентных уровней и их волновые функции позволяют судить о степени участия валентных состояний в химической связи, роли σ - и π -связи, наличии и отсутствии уровней, описываемых гибридными функциями, эффективным заряде, изменении энергии химической связи в ряду аналогичных соединений и т. д. В частности, показано, что участие $3d$ -состояний и роль π -связи растут в ряду $\text{SiO}_4^{4-} \rightarrow \text{ClO}_4^-$; а участие $3s$ -состояний уменьшается в этом же направлении; sp^3 -гибридные уровни не образуются, но тенденция к выравниванию энергий уровней с примесями $3s$ - и $3p$ -состояний хорошо заметна. Электронное строение окислов переходных элементов качественно напоминает строение комплексных соединений, т. е. зоны кристалла могут быть объединены в отдельные полосы, которые соответствуют уровням изолированных групп в комплексах. Основной фактор, определяющий электронное

строение окислов,— это уменьшение валентного характера $3d$ -состояний с ростом порядкового номера Z . Это приводит, в частности, к уменьшению электропроводности, энергии связи и ширины валентных полос с ростом Z .

Изложенный метод определения электронного строения применим в принципе для всех соединений в любом агрегатном состоянии. По соображениям теоретического характера и экспериментальным условиям наиболее удобными объектами являются кристаллические соединения с островными структурами и соединения с незначительной ролью металлической связи.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР

А. С. Анцышкина

СТЕРЕОХИМИЯ ФОРМИАТНЫХ И АЦЕТАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. В настоящее время известно строение примерно 10 соединений переходных металлов с остатками муравьиной кислоты в качестве лигандов и около 20 комплексов, содержащих остатки уксусной кислоты. Разница в стереохимии обоих рядов соединений весьма существенна.

2. Характер строения большинства формиатов весьма сходен. Его основу составляют полимерные слои с мостиковыми формиатными группами. Если слои оказываются связанными между собой дополнительными формиатными ионами, то возникают каркасные структуры; если такой связи нет, структура остается слоистой. Формиатные группы имеют *анти* — *син*- и *анти* — *анти*-конфигурацию.

Исключением среди формиатов являются структуры $Rh(HCOO)_2 \cdot 0,5 H_2O$ и $Cu(HCOO)_2 \cdot 0,5 C_4H_8O_2$, которые построены аналогично большинству ацетатов.

3. Среди ацетатов преобладают островные структуры с двухъядерными комплексами в форме «фонарика». Они образуются за счет связывания пар атомов металла в димеры: путем взаимодействия металлов — металлы и дополнительно при помощи мостиковых ацетатных групп. Ацетатные группы имеют *син* — *син*-конфигурацию.

Исключения составляют структуры $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (строение которых островное, однако не димерное, а мономерное) и структура $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, которая является цепочечным полимером.

4. Структурное исследование $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ только что закончено. Это гексагональные кристаллы $a = 7,8$, $c = 8,6 \text{ \AA}$, $z = 2$. Пр. гр. C6/mcm .

Каждый атом Sc окружен по октаэдру шестью атомами кислорода шести разных форматных групп. Атомы Sc расположены вдоль оси C на расстоянии $4,3 \text{ \AA}$ друг от друга, а форматные группы играют роль мостиков, связывающих их в бесконечные цепи. Расстояние $\text{Sc} - \text{O} = 2,01 \text{ \AA}$. Ацетатные радикалы имеют *син-син*-строение. Однако в отличие от других соединений здесь конфигурация *син-син* возникает при отсутствии взаимодействия металл — металл.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР

Ю. С. Варшавский, И. В. Иванникова, И. В. Киселева,
М. М. Сингх, Н. Н. Вязева, Т. Г. Черкасова,
И. А. Бузина, В. А. Губанов

О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Rh}(\text{I})$

1. Нагревание хлорида родия (III) в среде диметилформамида (Dmf) приводит к образованию желтого раствора, содержащего *цис*-дикарбонильный комплекс $\text{Rh}(\text{I})$. Действием на желтый раствор соответствующих реагентов могут быть получены многие моно- и дикарбонильные соединения родия, в том числе *транс*- $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{COCl}]$, *транс*- $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{COCl}] \cdot [\text{RhAcac}(\text{CO})_2]$, $[\text{RhOxq}(\text{CO})_2]$, $[\text{RhMeq}(\text{CO})_2]$, где $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; Acac , Oxq и Meq — однозарядные остатки ацетилацетона, оксихинолина и меркаптохинолина соответственно.

2. Гексахлороиридат калия при нагревании в среде Dmf превращается в основном в монокарбонильный комплекс $\text{Ir}(\text{III})$. При действии Ph_3P образуется комплекс $[\text{Ir}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{COCl}_3]$, который может быть восстановлен до $[\text{Ir}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{COCl}]$ с помощью гидразингидрата.

3. Ряд новых соединений получен также исходя из карбонилхлорида родия: электролиты, содержащие катионы $[\text{RhPu}_4]^+$ и $[\text{RhDipr}(\text{CO})_2]^+$, где Pu и Dipr — пиридин и *о.о'*-дипиридил соответственно; комплекс с азодиизобутиронитрилом (Dbn) с мостиковой молекулой динитрила $[\text{Cl}(\text{CO})_2\text{RhDbnRh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$; соединения, содержащие в качестве лиганда молекулу тиокарбонилфторида.

4. Путем окисления плоских комплексов $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2\cdot\text{COX}]$ получены октаэдрические комплексы $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2\cdot(\text{COX})_2]$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$. Частоты валентных колебаний CO закономерно изменяются в зависимости от природы лигандов X и Y.

5. На примере ряда реакций обнаруживается различное отношение *цис*-дикарбонильных производных Rh(I) к лигандам, содержащим азот и кислород, и к лигандам, содержащим фосфор и серу. Эти факты, по-видимому, указывают на то, что в химии комплексов Rh(I) существенную роль играет трансвливание.

*Всероссийский научно-исследовательский институт
синтетического золота им. С. В. Лебедева*

Г. М. Дарин, А. В. Бабаева, Г. С. Муравейская

НЕОБЫЧНЫЕ ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ

Изучены комплексы трехвалентного никеля состава NiEn_2X_3 и NiPr_2X_3 , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$ и т. д. в растворах и стеклах в HCl, HBr, HF, HNO₃, H₂SO₄ и C₅H₅N. Получена сверхтонкая структура от ядер атомов Cl и C₅H₅N и от ядер атомов Cl и F. Рассмотрена схема МО для комплекса $[\text{NiEn}_2\text{X}_2]^+$, и обсуждается его строение. Изучены спектры ЭПР Pt(III) в твердых порошках, и предприняты попытки исследования соединений формально трехвалентной платины в растворах и в стеклах.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Е. А. Ивкитина

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О СТРОЕНИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ И КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ

1. Основные вопросы современной химии гетерополи- соединений — это выяснение значения координационного числа их центральных атомов, основности, изомерии, характера лигандов и гидратации молекул.

Восстановленные формы гетерополисоединений.

2. Критический обзор важнейших советских и зарубежных работ за последнее пятилетие в направлении основных вопросов строения гетерополисоединений.

3. Значение координационной теории для дальнейших исследований гетерополисоединений.

*Второй Государственный медицинский
институт им. Н. И. Пирогова*

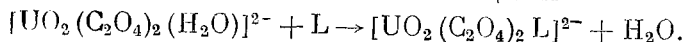
Р. Н. Щелоков, В. И. Беломестных, И. М. Орлова

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ УРАНИЛА ТЕТРААЦИДО-ТИПА

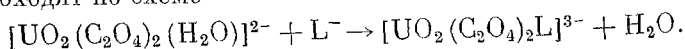
1. В комплексных соединениях уранила тетраацидо-типа координационное число уранила меняется в зависимости от природы лигандов в пределах 4—6. При этом наиболее существенны стерические особенности, прочность связи координированных уранилом лигандов, а также способность последних к образованию мостиковых связей.

2. Оксалатные комплексы уранила выделяются примечательными свойствами, позволяющими использовать эти соединения для исследования реакций замещения: достаточно устойчивые в водных растворах акводioxсалато-уранилаты, по-видимому, не претерпевают полимеризации за счет образования мостиковых связей бидентатно координированными оксалато-группами.

3. Опыт показал, что взаимодействие нейтральных лигандов (карбамид) с оксалатными комплексами тетраацидо-типа приводит к соединениям этого же типа, содержащим не более одного лиганда в комплексной молекуле. Тем самым были получены некоторые предпосылки для обоснования пентакоординации уранила в системе акводioxсалато-уранилатов и реальности схемы замещения

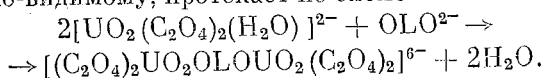


4. Применение в качестве атакующих лигандов монодентатных ацидо-лигандов подтвердило исходное предположение; оказалось, что реакции замещения в этом случае проходят по схеме



Таким путем удалось синтезировать разнообразные производные смешанных комплексов состава: $\text{M}_3^+[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}]$, где $\text{L} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{F}^-, \text{OH}^-$; $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ и др.

5. Бидентатно координируемые уранилом лиганды, способные к образованию мостиковых связей, как и следовало ожидать, при взаимодействии с акводиоксалато-уранилатами дали двухъядерные комплексы, образование которых, по-видимому, протекает по схеме



Таким путем удалось синтезировать разнообразные производные смешанных комплексов состава: $\text{M}_6^+[(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{UO}_2\text{OLOUO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{6-}$, где $\text{OLO} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}, \text{SeO}_3^{2-}$ и др.; $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ и др.

6. Исследование характера реакций замещения в оксалатных соединениях уранила тетраацидо-типа и состава образующихся при этом смешанных комплексов позволило получить убедительные аргументы в пользу представления о пентакоординации уранила как в исходных, так и в конечных продуктах реакций, а также обосновать действенность разработанного метода направленного синтеза.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

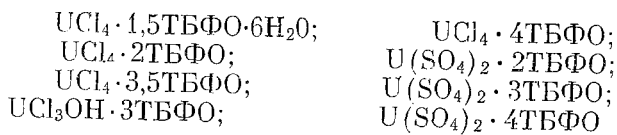
Г. В. Эллерт, Г. Т. Болотова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛФОСФИНОКСИДА С ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫМ УРАНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ И СЕРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

1. Трибутилфосфиноксид $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$ (ТБФО) как лиганд интересен тем, что благодаря высокой полярности связи $\text{P}-\text{O}$ и наличию органических радикалов он способен образовывать различные координативные соединения с ионами металлов, в частности, с $\text{U}(\text{IV})$, как в водных растворах, так и в органических. Взаимодействие ТБФО с ура-

ном (IV) изучалось с помощью препаративных и экстракционных методов.

2. Были выделены в твердом кристаллическом состоянии следующие соединения:



и в виде зеленых маслянистых жидкостей $\text{UCl}_4 \cdot 8\text{ТБФО}$ и $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{ТБФО}$.

3. При взаимодействии в водных и слабокислых средах наиболее вероятно образование комплексов с характерным для урана (IV) координационным числом 8. Соединения $[\text{UCl}_4(\text{ТБФО})_4]$, $[\text{UCl}_3\text{OH}(\text{ТБФО})_3]_2$, $[\text{U}(\text{ТБФО})_8]\text{Cl}_4$ типичны для этих условий.

4. При взаимодействии в органических средах или в концентрированной соляной кислоте образуется устойчивое соединение $[\text{UCl}_4(\text{ТБФО})_2]$, в котором, вероятно, осуществляется октаэдрическое расположение лигандов.

5. При экстракции из сильноокислых сред можно было ожидать образования комплексов анионного типа, например $(\text{ТБФО})_n\text{H}_2[\text{UCl}_6]$. Однако в солянокислых средах этого не происходит. На этом основании можно считать, что связь $\text{ТБФО} \cdots \text{U}(\text{IV})$ прочнее связи $\text{ТБФО} \cdots \text{H}^+$ и $\text{Cl}^- \cdots \text{U}(\text{IV})$.

6. При экстракции из сернокислых сред такое комплексообразование происходит, и наиболее вероятный состав образующегося анионного комплекса $(\text{ТБФО})_2\text{H}_2[\text{U}(\text{SO}_4)_3]$.

7. Этот комплекс, однако, легко превращается в нерастворимое ни в водных, ни в органических растворах соединение $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{ТБФО}$. На этом основании можно считать, что прочность связи $\text{ТБФО} \cdots \text{U}(\text{IV})$ одного порядка со связью $\text{SO}_4 \cdots \text{U}(\text{IV})$.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Ю. П. Михайлов, В. Г. Кузнецов

КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ УРАНИЛА

1. Систематическое исследование структур комплексных галогенидов уранила с общей формулой $\text{M}_2[\text{UO}_2\text{Hal}_4]$ (M — однозарядный катион металла или органического ос-

нования Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , PuH^+ , DipyH^+ , PhenH^+ ; $\text{Hal} = \text{Br}^-$, Cl^- , F^-), синтезированных Г. В. Эллертом, В. В. Цапкиным и Р. Н. Щелоковым, проводится в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ с целью определения кристаллических структур соединений уранила упомянутого типа, а также установления общих закономерностей строения подобных комплексов в связи с интересными физико-химическими свойствами некоторых тетрагалогенуранилатов.

Строение тетрагалогенуранилатов изучено на примере генетического ряда $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$, $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_3\text{Cl}$, $\alpha\text{-Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$, $\beta\text{-Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$, $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{BrCl}_3$, $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, а также тетрагалогенуранилатов фенантролина $(\text{PhenH})_2[\text{UO}_2\text{Br}_4]$ и $(\text{PhenH})_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$. Все эти соединения имеют структуры островного типа; координационным многогранником атома урана является сплюснутая тетрагональная бипирамида; четыре галогена размещены по квадрату в экваториальной плоскости бипирамиды, атомы кислорода группы уранила располагаются на нормали к экваториальной плоскости.

Средние величины межатомных расстояний в координационных многогранниках урана в этих соединениях таковы: $\text{U}-\text{O} = 1,70\text{\AA}$; $\text{U}-\text{Cl} = 2,67\text{\AA}$; $\text{U}-\text{Br} = 2,80\text{\AA}$. Предполагается обсудить также предварительные данные о структуре кристаллов $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Так как не удалось синтезировать соединения типа тетраподоуранилатов, было предпринято исследование структуры кристаллов с формальным составом $\text{UO}_2(\text{OH}) \cdot 3,2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{J}^- \cdot 0,73\text{J}^0$ (синтезировано И. В. Цапкиной и Г. В. Эллертом); в начале исследования предполагалось наличие в этих кристаллах связей уран — иод.

Однако на первых же стадиях анализа трехмерных данных выяснилось, что кратчайшие расстояния $\text{U}-\text{J}_1$ и $\text{U}-\text{J}_2$, равные соответственно 5,05 и 5,74 \AA , исключают гипотезу о вхождении иода в координационную сферу урана.

Было показано, что структура гидроксотрикарбамидоуранилиодида относится к типу островных и состоит из димерных комплексных катионов $[\text{UO}_2(\text{OH}) \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$ и полиподидных цепочечных анионов J_4^{2-} . Димерный комплексный катион образуется из двух пентагональных бипирамид UO_7 , связанных общим ребром через атомы O_{III} и O_{IV} мостиковых гидроксогрупп. Вокруг каждого атома урана расположены два атома кислорода группы UO_2^{2+} ($\text{U}-\text{O} = 1,83 \text{\AA}$), два атома кислорода мо-

стиковых ОН-групп ($U-O = 2,38 \text{ \AA}$), три атома кислорода карбамида ($U-O = 2,35 \div 2,41 \text{ \AA}$).

Расстояние $U-U = 3,928 \text{ \AA}$ в димерном комплексе существенно укорочено по сравнению с расстояниями $U-U$ в одноядерных островных структурах ($4,90-6,05 \text{ \AA}$ и более) и соизмеримо с расстояниями $U-U = 3,48 \div 4,05 \text{ \AA}$ в полимерных структурах типа уранатов, смешанных оксидов и простых галогенидов уранила.

Полиiodидные центросимметричные анионы $[J_4]^{2-}$ имеют форму почти линейных цепочек, в середине которых расположены два ковалентно связанных атома J_{II} ($J_{II}-J'_{II} = 2,81 \text{ \AA}$), а по краям — два подид-иона (угол $J_I-J_{II}-J'_{II} = 175^\circ$; расстояние $J_{II}-J_I = J'_{II}-J_I = 3,40 \text{ \AA}$). Димерные комплексные катионы типа $[UO_2(OH)_2UO_2]^{2+}$ и «четные» полиiodиды J_4^{2-} экспериментально установлены нами впервые.

3. Полученные результаты подтверждают наличие корреляции между длинами «первичных» связей $U-O$ (в ураниле) и длинами «вторичных» связей уран-лиганд.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Л. И. Баранова, В. М. Взуцеская, Я. К. Сыркин

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ И КЛАТРАТОВ

1. Возможные движения нейтральных полярных молекул в кристаллах и их спектральное проявление. (Реориентация, заторможенное и свободное вращение, поступательное движение).

2. Метод диэлектрической поляризации как один из способов изучения подвижности полярных молекул в кристаллах. Сущность, возможности, применимость.

3. Обзор экспериментального материала: кристаллогидраты (более 40 соединений), клатраты мочевины, гидроксиды и $Ni(CN)_2 \cdot NH_3$. Классификация по подвижности полярных молекул. Предельные случаи.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

СЕКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОЛЕЙ

М. И. Равич

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Для исследования фазовых равновесий в водносолевых системах при высоких температурах и давлениях, достигающих до 500—600° С и 2000—2500 атм, разработаны экспериментальные методики, основанные на измерениях:

- 1) давления в процессе изотермического испарения;
- 2) падения давления вследствие сжатия, происходящего в результате растворения кристаллической соли;
- 3) зависимости давления от температуры (при постоянном объеме);
- 4) зависимости давления от изменения объема (при постоянной температуре);
- 5) зависимости температуры от изменения объема (при постоянном давлении).

В отличие от метода закалки, используемого для исследования силикатных систем, в указанных методиках измерения осуществляются непосредственно в условиях высоких температур и давлений.

При помощи указанных методик определялись: давление пара в ненасыщенных и насыщенных растворах; растворимость солей в присутствии паровой фазы; растворимость солей во флюидной фазе, параметры, соответствующие сосуществующим растворам в верхних трех- и двухфазной областях; параметры, соответствующие второй критической точке Q .

Произведено систематическое исследование фазовых равновесий при высоких параметрах в некоторых двойных и тройных водносолевых системах.

Полученные фазовые диаграммы выявили общий характер фазовых состояний при высоких параметрах в изученных водносолевых системах как при отсутствии, так и при наличии критических явлений в насыщенных растворах и указали на очень значительное влияние давления на растворимость солей во флюидной фазе.

При высоких температурах и при достаточно высоких давлениях (величина которого для различных температур указывается полученными фазовыми диаграммами) существуют концентрированные и нерасплаивающиеся водные растворы не только тех солей, растворимость которых с повышением температуры непрерывно возрастает, но и тех солей, растворимость которых без избыточного давления с повышением температуры уменьшается и при приближении к критической температуре воды становится очень незначительной.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

А. В. Пиколаев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Широкое использование экстракционных процессов в неорганической и органической химии, радиохимии, цветной металлургии, химической технологии и др.

2. Обычно экстракционные системы многокомпонентны (два растворителя, экстрагируемое вещество, высаливатель и др.), в литературе же имеются данные (часто неполные) по двойным, тройным и очень мало по четверным экстракционным системам.

3. В течение ряда лет в ИОНХ АН СССР и ИНХ СО АН СССР изучено большое число водных тройных систем типа извлекаемое вещество — высаливатель — вода или два извлекаемых вещества — вода и установлено, например, что высаливатель не всегда уменьшает растворимость извлекаемого вещества в воде и др.

4. Изучено также значительное число систем экстрагент — вода (диаграмм расслоения). Обнаружено сверх известных 30 «картошек» типа никотин — вода еще семь замкнутых областей расслоения с верхней и нижней критической температурами. Роль клатратных соединений.

5. Диаграммы состав — свойство оказались очень эффективными при изучении экстракционных систем. Так, для прямоугольной диаграммы два растворимых вещества — вода (состав водных фаз) вверх могут быть отложены следующие свойства, характеризующие экстракционные процессы:

коэффициент распределения,

$$\text{коэффициент разделения} = \frac{k_{\text{расп}}^{\text{I}}}{k_{\text{расп}}^{\text{II}}},$$

коэффициент высаливания.

Очень удобны проекции этих диаграмм на плоскость составов водной фазы, хорошо описывающие соответствующие данные по диаграмме распределения, высаливания и разделения. Некоторые примеры систем этого типа.

6. Экспериментально установлено для диаграмм п. 5 наличие прямолинейных лучей экстракции с точками их схождения (полюс), дающими состав комплексов, извлекаемых из водной фазы. Это как бы устойчивые агрегаты водной фазы: среди них встречается много мнимых соединений типа $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{HNO}_3$; $\text{HFeCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и др.

7. Лучи и экстракционные диаграммы делают легким точный расчет этих сложных процессов.

Институт неорганической химии СО АН СССР

В. Я. Аносов

ЯВЛЕНИЯ ВЫСАЛИВАНИЯ В ТРОЙНЫХ НЕВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ ПО ДАННЫМ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ

1. Изотермическая диаграмма растворимости компонента *B* в тройных невязимных системах *A—B—C* при выражении концентрации процентами или долями может быть

разбита на три области: **область 1** — выше прямой постоянной концентрации B , исходящей из точки B' , изображающей растворимость B в компоненте C ; **область 2** — между этой прямой и прямой, соединяющей точку B' с фигуративной точкой компонента A (эта последняя прямая названа определяющей прямой компонента B и обозначается далее $O.П.В.$); **область 3** — между прямой $O.П.В.$ и осями состава компонентов A и B .

Если изотерма растворимости компонента B ($ИРВ$) попадает в область 3, то при повышении концентрации A происходит высаливание некоторого количества компонента B . Если же $ИРВ$ попадает в область 2, то, несмотря на понижение концентрации B при прибавлении A , не происходит его высаливания и даже, наоборот, некоторое количество B растворяется.

II. При выражении концентрации отношениями (весовыми или мольными) $O.П.В.$ совпадает с прямой постоянной концентрации B , и область 2 исчезает. В этом случае растворение дополнительного количества B вследствие растворения некоторого дополнительного количества A всегда сопровождается повышением концентрации B .

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Л. С. Иткина

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Исследование в широком температурном интервале ($25-200^\circ$) сложных водносолевых систем, включающих гидроокиси щелочных металлов, дает возможность установить взаимную растворимость компонентов и условия протекания химических реакций, приводящих к образованию новых фаз.

Разработаны методика и аппаратура, позволяющие при температурах до 250° и сумме щелочей в растворе достигающей 97%, проводить в изотермических условиях гетерогенные реакции и исследовать различными методами соединения, изменяющиеся под влиянием воздействия углекислоты и влаги воздуха.

В системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ (25—150°), $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl—NaOH—H}_2\text{O}$ (25—150°), Li^+ , $\text{Na}^+\|\text{CO}_3^{2-}$, $\text{OH}^-\text{—H}_2\text{O}$ (50—100°), $\text{LiOH—NaOH—KOH—H}_2\text{O}$ (50—150°) установлена аналогия влияния концентрации гидроксил-ионов в растворе и температуры на процессы дегидратации кристаллогидратов, образование соединений и твердых растворов. Новые фазы появляются в концентрированных растворах при повышенных температурах.

Показано, что в растворах гидроокисей натрия и калия меняется знак температурного коэффициента растворимости сульфата натрия, карбоната натрия и гидроокиси лития и сделана попытка связать это явление с изменением структуры раствора.

При изучении политерм растворимости систем $\text{LiOH—NaOH—H}_2\text{O}$, $\text{LiOH—KOH—H}_2\text{O}$, $\text{LiOH—RbOH—H}_2\text{O}$, $\text{LiOH—CsOH—H}_2\text{O}$ (частичной) установлен сложный характер растворимости гидроокиси лития в водных растворах других щелочей и выделены соединения, в которых молярное отношение гидроокисей лития и другого щелочного металла возрастает в ряду $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$. Прослежено существование этих соединений от раствора до расплава и показана связь диаграмм растворимости и плавкости щелочных систем.

Определение политермических условий кристаллизации отдельных фаз щелочных систем позволяет обосновать оптимальную технологию получения чистых гидроокисей из растворов, содержащих гидроокиси и соли щелочных металлов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Ф. Е. Боровая

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1. Растворимость соды и поташа при повышенных температурах в воде в присутствии паровой фазы.

2. Экспериментальные методики исследования системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при повышенных температурах (250—450°).

Диаграмма $P-X$ системы $K_2CO_3-H_2O$. Прямолинейность зависимости $\lg P$ от $1/T$ и возможность расчета давления пара при 500° . Отсутствие критических явлений и вероятность непрерывного перехода от водного раствора к безводному расплаву.

3. Экспериментальные методики исследования системы $Na_2CO_3-H_2O$ при повышенных температурах и давлениях. Увеличение растворимости соды при увеличении давления. Общая диаграмма фазовых равновесий системы сода — вода при высоких температурах и давлениях и параметры, соответствующие критическим точкам P и Q .

4. Условия существования нерасплаивающихся концентрированных растворов соды и поташа при повышенных температурах и значение полученных данных для практики.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Ф. М. Перельман

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Многокомпонентные системы широко распространены в природе и в современной технике. Поэтому их изучение является одной из насущных задач химической науки и практики.

Между тем по мере увеличения общего числа компонентов исследование процессов, протекающих при взаимодействии различных химических веществ, становится все более затруднительным. В этих условиях применение геометрических методов не только желательно, но подчас необходимо, так как они позволяют значительно сократить объем экспериментальных работ и выявить общие закономерности в изменениях фазового состава и физико-химических свойств сложных систем на основе данных о бинарных и тройных составляющих системах.

Такая возможность возникла в результате работ, основы которых были заложены выдающимся учеником Н. С. Курнакова — В. П. Радщевым. Сущность этих работ заключается в том, что подобраны соответствующие мно-

гомерные фигуры для изображения состава систем различного типа с любым числом компонентов, определены все возможные для них проекции на двумерное и трехмерное пространство и отобраны проекции оптимального типа (графики или модели), допускающие проведение количественных расчетов. Кроме того, предложены уравнения для вычисления изотерм растворимости и эвтонических точек в тройных, четверных и пятерных системах. Метод оптимальных проекций использован для прогноза фазового состава и физико-химических свойств ряда пятерных и шестерных систем в расплавах и водных растворах при исследовании равновесных состояний и кинетики химических реакций.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

М. Г. Валяшко

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ГЕОХИМИЯ

1. Н. С. Курнаков, разрабатывая основы нового метода познания природы, назвал его по аналогии с математическим — физико-химическим анализом. В основе физико-химического анализа лежит изучение функциональной зависимости $\varepsilon = f(x)$ (где ε — свойство системы, а x — ее состав). Метод исследования этой зависимости геометрический — топологический. Изучая самые общие законы изменения свойств веществ в зависимости от их состава, физико-химический анализ дает возможность по характеру изменения этих свойств судить о превращениях внутри системы. Геохимик в своих исследованиях далеко не всегда может получить в руки исследуемое вещество, гораздо доступнее измерение отдельных его свойств. Физико-химический анализ дает возможность, опираясь на такие измерения, получить вполне точные представления о характере и природе тех химических взаимодействий, какие протекают в системе. Физико-химический анализ, таким образом, должен стать одним из основных методов познания земных недр и превращений веществ в глубоких частях земной коры и в мантии Земли.

2. Н. С. Курнаков, разрабатывая учение о химической диаграмме, тем самым создал объективный действенный метод познания равновесий в сложных многокомпонентных системах.

Геохимик всегда имеет дело со сложными равновесными системами. Для геохимика чрезвычайно существенно выделить минимум компонентов, определяющих физико-химические процессы в системе, с тем чтобы для таких наиболее простых систем получить опорные физико-химические данные. Это оказывается весьма существенным для понимания и точного познания природы геохимических процессов. Та же теория химической диаграммы позволяет рационально поставить изучение многокомпонентных равновесных систем и значительно упростить и облегчить получение необходимых опорных данных, а также привлечь для этого электронно-вычислительные машины. Для геохимика это является **чрезвычайно важным**.

3. Н. С. Курнаков обратил внимание на роль промежуточных и метастабильных состояний в процессах, протекающих в сложных системах. Геохимические процессы идут далеко не всегда с максимальным выделением энергии, а нередко останавливаются на промежуточных метастабильных ступенях. Физико-химический анализ позволяет расшифровать эти процессы и определить их действительную роль.

4. Разработанный Н. С. Курнаковым физико-химический анализ является незаменимым, нашел широчайшее применение во всем мире при изучении растворов, сплавов, стекол и стал основным методом при разработке основ технологических процессов. Еще большие возможности открывает этот метод при систематическом его применении к решению основной проблемы геохимии — восстановление и познание природных физико-химических процессов. Долгом советских ученых физико-химиков и геохимиков является разработка основанных на законах физико-химического анализа методов познания эволюции и жизни земного вещества.

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Кафедра геохимии*

Г. С. Седельников, Д. В. Буйневич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЕВЫХ БОГАТСТВ
КАРА-БОГАЗ-ГОЛА**

Кара-Богаз-Гол представляет собой огромное соляное озеро с непрерывным и односторонним питанием каспийской водой. Исследованию процессов соленакопления и минералообразования в заливе, а также и разработке практических методов использования солей посвящено большое число экспедиционных и лабораторных работ, выполненных в ИОНХе, начинателем которых был академик Н. С. Курнаков со своими многочисленными учениками.

Кара-Богаз-Гол отличается неповторимыми масштабами протекающих в нем сложных физико-химических явлений, связанных с испарением морской воды, с характерным зональным отложением солей на дно залива. В настоящее время изучены условия кристаллизации более двадцати минералов и прослежено геохимическое поведение многих солеобразующих элементов. Результаты этих исследований имеют научное значение для правильного понимания процессов формирования соляных месторождений и использования их в практических целях для извлечения полезных компонентов из рассолов и солевых отложений залива.

Промышленное использование солей Кара-Богаз-Гола ограничивалось до сих пор получением сульфата натрия. По своим масштабам и разнообразию промышленного сырья это уникальное месторождение солей заслуживает значительно большего внимания и в дальнейшем будет осваиваться комплексно. На осуществление этих планов сейчас направлены усилия исследовательских и проектных организаций.

*Институт химии АН Туркменской ССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

О. К. Янатьева

**О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МОРСКОГО ТИПА,
ИССЛЕДОВАННЫХ В ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

1. Проводимое нами физико-химическое изучение взаимодействия главных компонентов морской воды (хлоридов, сульфатов и карбонатов натрия, калия, магния и кальция) является дальнейшим развитием работ, начало которым положили Я. Г. Вант-Гофф и Н. С. Курнаков с сотрудниками.

2. При исследовании систем на основе указанных солей (трех-, четырех-, пяти- и шестикомпонентных) рассмотрено влияние температуры, числа компонентов и их концентрации на специфику химического поведения солей и их соединений.

Так, в системах, содержащих малорастворимые карбонаты кальция и магния, исследованных в широком интервале температур и давлений CO_2 , выявлены причины, обуславливающие обнаруженный нами переменный характер растворимости химического соединения $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и возникновение разных парагенезисов карбонатов (в зависимости от различных стадий взаимодействия компонентов в системе), что позволяет объяснить существующие разногласия по данным вопросам.

3. Изучение (совместно с В. Т. Орловой, М. П. Шульгиной, О. С. Харчук и др.) политермы равновесий пятерной взаимной системы из хорошо растворимых солей морской воды привело к установлению гидратных форм солей калия, природы отдельных химических соединений и условий максимальной кристаллизации фаз, содержащих сульфат калия.

Доказано, что «глазеритовая фаза» (о природе, составе и свойствах которой в литературе нет единого мнения) с ростом температуры кристаллизуется как в виде чистого соединения $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, так и в виде твердых растворов глазеритового типа. Разработан способ быстрого синтеза глазерита из пересыщенных растворов солей при повышенных температурах.

4. Политерма растворимости системы $\text{K, Na, Mg} \parallel \text{Cl, SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($0 - 100^\circ$) характеризуется ярко выраженными явлениями высаливания; хлориды натрия, калия и магния

резко высаливают из растворов сульфаты тех же металлов, преобладающая роль здесь принадлежит природе аниона-высаливателя и его.

Установлено, что эффективность процесса высаливания в системе возрастает с повышением температуры и концентрации хлоридов, причем высаливающее действие последних проявляется сильнее по отношению к двойным сернокислым солям калия с натрием и магнием, чем к исходным компонентам.

Эти факты, представляющие известный научный интерес и важные для практики получения указанных соединений, ценных как минеральные удобрения, подлежат дальнейшему более глубокому изучению.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Э. Б. Штернина

РАСТВОРЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

1. Исследовалось влияние состава и концентрации растворов на растворимость малорастворимых солей щелочноземельных металлов.

2. Изучена реакция образования бикарбоната кальция в водных солевых растворах при 0 и 25°. Получены соответствующие константы равновесия.

3. Предложен метод исследования растворимости малорастворимых солей в водных растворах электролитов, позволяющий количественно оценить влияние различных факторов на растворимость малорастворимой соли.

4. Показано, что повышение растворимости малорастворимых солей щелочноземельных металлов в водных растворах электролитов в значительной степени вызывается химическим взаимодействием компонентов.

5. Избирательная растворяющая способность углекислых солевых растворов по отношению к минералам позволила предложить метод извлечения карбонатов из фосфоритов Кара-Тау.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

И. С. Рассонская

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЛЕВЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Термографическое исследование солевых кристаллогидратов, проводившееся с широким использованием рентгенографического, кристаллооптического и других физико-химических методов анализа, развивалось по четырем основным направлениям: исследование процессов дегидратации при различных давлениях; фазовый анализ солевых смесей; применение термографии к изучению цеолитов и использование данных термического анализа для определения некоторых термодинамических и кинетических параметров.

Кривые нагревания солевых кристаллогидратов, записанные при различных давлениях, показали, что температура диссоциации зависит от величины внешнего давления, вследствие чего возможно установление диаграмм $P-t$. На основе найденной зависимости можно определить число и характер фаз, образующихся в процессе обезвоживания и условия их существования.

Было показано, что наличие экзотермических эффектов на термограммах солевых кристаллогидратов может быть обусловлено процессом перехода метастабильных фаз в стабильные. Путем использования пониженных давлений удалось для ряда солей выявить экзотермические эффекты этих переходов, обычно не обнаруживающиеся на термограммах, записанных при атмосферном давлении.

Термический анализ синтетических солевых смесей показал, что в процессе нагревания, в особенности при наличии кристаллогидратов, возможно взаимодействие солей с образованием новых фаз, не входивших в состав исходных смесей. Вследствие этого применение термографии для установления фазового состава смесей должно основываться на данных кривых нагревания не только индивидуальных солей, но и их смесей.

Систематическое использование термографии в исследовании цеолитов показало возможность установления таких характеристик, как емкость по воде, термостойкость и энергия активации с помощью дифференциального термического и термогравиметрического методов.

Дальнейшим развитием исследования солевых кристал-

логидратов явилось установление на основе данных термического анализа некоторых количественных характеристик процессов дегидратации, например теплоты диссоциации, энергии активации и др.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Н. Б. Воскресенская

ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНХА В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Гетерогенные равновесия конденсированных солевых систем как основной объект термодинамических работ ИОНХа в области расплавленных солей. Исследование уравнения Шредера. Вывод уравнений активности компонентов солевых растворов — расплавов на основе модели совершенных ионных расплавов.

Анализ ионного состава расплавов солей с помощью этих уравнений.

Термодинамическая классификация расплавов 50 солевых систем, связь со строением солей. Форма кривой растворимости соединения с превращением 2-го рода. Общий вывод диаграммы ликвидус взаимной системы. Правило Каблукова как эмпирическая основа суждений о направлении реакций обмена. Его применение к более сложным системам. Термодинамическое обоснование правила Каблукова. Связь направления реакций обмена с кристаллохимическими характеристиками ионов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

А. Г. Бергман

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСПЛАВАХ ФОСФАТОВ, БОРАТОВ И ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

1. При участии Д. И. Бондаревой, Г. А. Бухаловой, А. М. Гасандиева, С. Д. Дионисьева, Е. Л. Козаченко, В. А. Матросовой, И. В. Мардиросовой, Л. Н. Михалкович,

З. И. Санжаровой, Л. В. Семеняковой, А. С. Трунина и других проведены систематические исследования двойных, тройных, четверных, и более сложных взаимных систем из солей неорганических полимеров: мета- и пирофосфатов, мета- и тетраборатов, ванадатов, силикатов, сульфатов и др.

2. Установлено обильное комплексобразование, выявлены двойные конгруэнтно плавящиеся соединения, из которых многие плавятся значительно выше исходных солей компонентов и также обладают в расплавах повышенной вязкостью и малым термическим коэффициентом вязкости, что обуславливает чрезвычайные затруднения при кристаллизации и склонность к образованию стекол, крайне трудно кристаллизующихся.

3. Благодаря усовершенствованию визуально-политермического метода изучены системы, ранее недоступные для исследования.

4. Многие из полученных сложных комплексов при широко варьирующих составах соединений (от 8:1 до 1:4) являются представителями класса гетерополисоединений.

5. Выявлены тройные, сложного состава конгруэнтно плавящиеся соединения, также весьма высокоплавкие и вязкие в расплавах, являющиеся сложными гетерополисоединениями.

6. Систематические исследования включают соли щелочных (от лития до цезия), а также щелочноземельных металлов.

7. Выявлена закономерность в зависимости комплексобразования от положения элементов в периодической системе.

8. Установлены области ограниченной взаимной растворимости в расплавах.

9. Отсутствие летучести, высокая вязкость и малый термический коэффициент вязкости решают проблему создания высокотемпературных неорганических солевых смазок для горячей обработки металлов деформацией.

10. Исследования систем из рассмотренных солей с введением различных кислотных ангидридов выявили большое число гетероионных комплексов анионного типа, наряду с уже известными изополикомплексными катионного типа.

11. Область изо- и гетерополикомплексов, исследованная в основном в водных растворах, получает дальнейшее развитие в области расплавов.

Ростовский инженерно-строительный институт

В. А. Соколов

О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

1. Исследование теплоемкости и теплот превращений позволяет судить об особенностях динамики решетки кристаллов, связанных с фазовыми переходами.

2. Результаты, следующие из рассмотрения теплоемкости и энтальпии нитратов и сульфатов щелочных металлов и некоторых комплексных соединений.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Н. С. Домбровская

КОНВЕРСИЯ СОЛЕЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ БЕЗВОДНЫХ СИСТЕМАХ

1. На основании термических данных — теплот образования солей из элементов — может быть построена сингулярная звезда для многокомпонентной взаимной системы; вершины звезды отображают сочетания солей, не взаимодействующих между собой, и соответствуют продуктам реакций; вершины же соответствующей неравновесной звезды — сочетание солей, которые в данной системе обязательно войдут друг с другом во взаимодействие.

2. Наиболее стабильные три базисных тетраэдра для всех возможных 17 типов шестерных взаимных систем связаны двумя способами:

- а) три тетраэдра обладают общим ребром;
- б) три тетраэдра обладают общим основанием.

Аналогично построены базисные тетраэдры неравновесной звезды. В базисные тетраэдры обеих звезд входят все катионы и все анионы системы.

3. Сличая геометрические элементы на обеих звездах, находим пересечения базисных тетраэдров, отражающие уравнения полной конверсии в данной системе.

4. Система Ag, Na, K || Cl, Br, NO₃, J. Тип 2A2C ⇌ ⇌ 2B2C. Индексы вершин:

$$\begin{bmatrix} 0255 \\ 3324 \\ 6420 \end{bmatrix} \rightleftharpoons \begin{bmatrix} 6411 \\ 3342 \\ 0246 \end{bmatrix}$$

Три базисных тетраэдра имеют общее ребро.

Экспериментальная проверка показала правильность выведенной фигуры конверсии, указывающей на широкое развитие объемов кристаллизации твердых растворов галогенидов щелочных металлов на основе NaCl и объемов кристаллизации твердых растворов галогенидов серебра. Объемы кристаллизации нитратов калия и натрия занимают ничтожно малые размеры вдоль соответствующих ребер политопа.

5. Система Li, Na, K || Br, Cl, NO₃, SO₄. Тип BA2C \rightleftharpoons 2B2C. Индексы вершин:

$$\begin{bmatrix} 0336 \\ 3243 \\ 6420 \end{bmatrix} \rightleftharpoons \begin{bmatrix} 6330 \\ 3423 \\ 0246 \end{bmatrix}$$

Три базисных тетраэдра имеют общее основание. Фигура конверсии, подтвержденная экспериментально, показала, что самый большой объем кристаллизации в системе из 12 солей принадлежит широко развитым непрерывным твердым растворам галогенидов металлов I группы на основе NaCl, распадающимся ниже 500° на ограниченные твердые растворы. Лишь NaNO₃ в фигуре конверсии занимает отдельное поле, незначительное по размеру.

5. Фигуры конверсии для разных типов систем различны: сочетания треугольников, тетрагонов, отростков и более сложных фигур.

6. Предварительное определение фигуры конверсии в многокомпонентных системах позволяет делать обоснованные прогнозы обменного равновесия.

Всесоюзный научно-исследовательский и конструкторский институт химического машиностроения

С. И. Беруль

СМЕШАННЫЕ СОЛИ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМАХ ИЗ МЕТАФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ВЫСОКОПЛАВКИХ ОКИСЛОВ

Исследовались диаграммы состояния систем: NaPO₃—Al₂O₃ (Fe₂O₃, Bi₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃); NaPO₃—MgO(ZnO);

$KPO_3-Al_2O_3(Fe_2O_3-Bi_2O_3)$. Исследование проводилось преимущественно методом термического анализа. Для идентификации новых фаз получали рентгенограммы, ИК-спектры, определяли коэффициенты преломления иммерсионным методом. Для получения прямого подтверждения строения фосфатных анионов в полученных соединениях был применен метод хроматографии на бумаге.

Во всех системах констатировано образование смешанных фосфатов: триполи-, ди- и орто- с отношением $Na : P = 1$ (в системах $NaPO_3-Fe_2O_3$; $KPO_3-Al_2O_3(Fe_2O_3)$ дифосфат не образуется). В системах $NaPO_3(KPO_3)-Bi_2O_3$ образуются только смешанные ортофосфат и соединения, более богатые окисью висмута.

Образование смешанных фосфатов идет ступенчато. С увеличением ионного радиуса и обобщенного момента (Z/r) щелочного металла увеличивается число групп PO_4 , входящих в смешанный фосфат.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

И. С. Морозов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХЛОРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Научно-исследовательские работы, связанные с проблемой применения газообразного хлора в металлургии редких и цветных металлов, проводились ИОНХ АН СССР совместно с ГИПХ начиная с 1931 г.

Получены следующие основные результаты.

1. Даны научные основы хлорирования редкоземельного сырья (лопаритовый, пирохлоровый, цирконовый и другие концентраты), содержащего в своем составе ниобий, тантал, титан, цирконий, гафний, ванадий, редкоземельные элементы и другие компоненты.

2. Результаты изучения двойных и тройных хлоридных систем и систем, образуемых хлоридами и оксихлоридами редкоземельных элементов, дают возможность характеризовать состояние расплава хлоридов редкоземельных металлов при хлорировании лопаритовых концентратов чистым хлором и анодным хлоргазом.

3. Даны физико-химические основы процессов конденсации, очистки и разделения хлоридов.

В результате хлорирования смеси лопаритового концентрата с углем при температурах 650—850° получают три полупродукта хлорирования: а) плав хлоридов редкоземельных элементов, б) смесь хлоридов ниобия, тантала, железа и алюминия и в) четыреххлористый титан. При этом способе довольно просто и эффективно разрешается одна из сложных технологических задач отделения ниобия и тантала от титана.

4. На основании изучения двух-, трех- и более компонентных систем, образуемых хлоридами и оксихлоридами ниобия, тантала, циркония, гафния, неодима, урана, железа и алюминия с хлоридами щелочных металлов, установлен характер химического взаимодействия между компонентами исследуемых систем.

Результаты физико-химических исследований позволили предложить новый способ солевой очистки хлоридов ниобия и тантала от примесей, способ разделения хлоридов ниобия и тантала в самом технологическом процессе и получения оксидов ниобия и тантала из их хлоридов с помощью перегретого водяного пара.

5. Приложение физико-химического анализа к разрешению проблемы получения титана.

Металлический титан в промышленности получают исключительно из его тетрахлорида, чистота которого определяет качество металла. Удовлетворительное удаление примесей из четыреххлористого титана дистилляцией и ректификацией не всегда удается, поэтому приходится прибегать к химическим методам его очистки. При разработке научных основ процессов очистки технического тетрахлорида титана возникла необходимость исследования взаимодействия четыреххлористого титана с хлоридами элементов, входящих в состав природного титаносодержащего сырья. С этой целью изучены системы, образуемые хлоридами титана, алюминия, железа, ванадия, ниобия, тантала и щелочных металлов.

Физико-химические данные двойных и тройных хлоридных систем и соединений, образующихся в этих системах, позволили выбрать оптимальный режим ведения процесса солевой очистки.

6. Физико-химические основы очистки тетрахлоридов циркония и гафния от хлоридов алюминия и железа.

Изучение взаимодействия безводных тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами алюминия, железа, магния и щелочных металлов и термической устойчивости образующихся при этом соединений позволило рекомендовать условия получения чистых хлоридов циркония и гафния или их соединений с хлоридами щелочных металлов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. И. Евдокимов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ

1. Процессы восстановления хлоридов различными восстановителями лежат в основе способов получения многих элементов и соединений в высокочистом состоянии. В последние годы в связи с возросшими потребностями в высокочистых веществах эти способы стали широко использоваться в промышленности. Этим обусловлена существенная необходимость более глубокого и разностороннего исследования физико-химических основ процессов восстановления хлоридов.

2. В настоящее время не существует единой всеобъемлющей классификации процессов восстановления хлоридов и вряд ли такая классификация возможна. В зависимости от того, какой принцип положить в основу классификации, все известные процессы могут быть систематизированы следующим образом.

А. В зависимости от назначения процесса восстановления:

а) восстановление чистых индивидуальных хлоридов с целью получения элементов низших хлоридов;

б) одновременное восстановление нескольких хлоридов с целью синтеза соединений, сплавов, выращивания эпитаксиальных пленок и монокристаллов, легированных различными примесями.

Б. В зависимости от используемого восстановителя:

а) процессы металлотермического восстановления (восстановление хлоридов различными металлами и спла-

вами, преимущественно щелочными, щелочноземельными, алюминием);

б) процессы восстановления водородом;

в) процессы восстановления другими восстановителями (аммиак, фосфор, сера, сероводород и др.).

В. В зависимости от агрегатного состояния продуктов реакции.

Агрегатное состояние реагирующих веществ оказывает самое существенное влияние на кинетику и механизм процессов диффузии и химического взаимодействия. Различают реакции в газовой фазе, на границе газ — твердая фаза, газ — жидкость, жидкость — жидкость, жидкость — твердая фаза. Имеются реакции, в которых одновременно участвуют газовая фаза, несколько жидких и твердых фаз (например, магнийтермическое восстановление тетрахлорида титана).

3. Термодинамика реакций восстановления индивидуальных хлоридов разработана достаточно хорошо. Используя уравнения или диаграммы зависимости изобарного потенциала образования хлорида от температуры, можно сделать вывод о направлении реакции и осуществить графически или аналитически расчет изобарного потенциала соответствующей реакции. Следует лишь иметь в виду, что в случае гетерогенных процессов состав газовой фазы на границе раздела фаз может существенно отличаться от состава в объеме.

Значительно труднее осуществить расчет совместного восстановления хлоридов. В ряде случаев он может быть существенно упрощен, если учитывать специфику реакций.

4. Кинетика реакций восстановления хлоридов и тем более механизм реакций этого типа исследованы совершенно недостаточно. О факторах, определяющих кинетику восстановления хлоридов в газовой фазе на границе фаз. О механизме реакции металлотермического восстановления четыреххлористого титана.

5. Особенности выращивания монокристаллов и эпитаксиальных пленок из газовой фазы восстановлением хлоридов водородом. О связи между условиями восстановления и совершенством структуры твердой фазы.

*Институт общей и неорганической химии
им. П. С. Курнакова АН СССР*

И. Г. Дружинин

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ
ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБАМИДА
С КИСЛОТАМИ И СОЛЯМИ**

Карбамид в водных растворах и расплавах с рядом кислот и солей образует комплексные и двойные соединения. Химическая активность к реакциям взаимодействия у карбамида обусловлена наличием в его структуре карбонила и двух аминогрупп, содержащих атомы азота с неподеленными парами электронов. Изучение двойных солей и комплексных соединений обусловлено не только научным интересом, но и практическими потребностями. Чистый карбамид и двойные, комплексные соединения широко используются в народном хозяйстве; например при изготовлении удобрений, минеральных и концентрированных кормов, производстве пластических масс, клеев, выделении благородных, редких металлов и т. д.

Многообразие карбамидных комплексов обусловлено структурой карбамида и природой связи. Карбамиду приписываются два типа строения: плоские циклы и спираль различных размеров. Связь в соединениях кислот и солей с карбамидом осуществляется через атом кислорода и очень редко — через атомы азота. Исследованиями установлено, что в большинстве соединений карбамид с солями связан через кислород карбоксильной группы, а в соединениях платины и палладия — через атомы азота аминогрупп.

Карбамид (А) и кислоты (К) реагируют с образованием сложных двойных соединений.

Соли (С) щелочных металлов и аммония реагируют с карбамидом с возникновением соединений при отношениях А : С от 1 : 1 до 1 : 3. Карбамид с солями щелочноземельных металлов реагирует с образованием соединений, в которых соотношение А : С колеблется — 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 и 6 : 1.

При взаимодействии карбамида с солями переходных и трехвалентных (АС) металлов выявлено образование как безводных, так и гидратных двойных комплексов с отношением А : С = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1 и даже 10 : 1. Соли галогенов лучше реагируют в водных средах, чем сульфаты, нитраты. Наблюдалось, что в водных рас-

творях наибольшую реакционную способность при возникновении двойных комплексов проявляют гидратированные соли, в которых конституционная вода вытесняется карбамидом. Образование дикарбамидов бромидов, иодида, кобальта, никеля, декакарбамидов сульфата алюминия обусловлено одновременным влиянием катиона и аниона.

Данные факты позволяют высказать предположение, что в образовании соединений с тремя, шестью и десятью молекулами карбамида основным фактором возникновения двойных комплексов является структура карбамида.

Настоящее сообщение является одной из попыток систематизировать накопленный материал по основам химии карбамида и высказать ряд суждений о закономерных направлениях реакции его взаимодействия с кислотами и солями.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

А. Н. Хлапова, Е. С. Ковалева

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaCl}$

1. Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaCl}$, изученная многими авторами, относится к простому эвтектическому типу. Однако во всех ранее опубликованных работах приводятся результаты термографического анализа (по кривым охлаждения расплава) только для диаграммы плавкости. Фазовые равновесия в данной системе ниже эвтектической температуры с учетом наличия полиморфизма у карбоната натрия никем ранее не исследовались.

2. Настоящее исследование системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaCl}$ проводилось нами одновременно на одних и тех же образцах заранее сплавленных солей методами дифференциально-термографического анализа (по кривым нагревания сплавов) и рентгенографического фазового анализа.

3. Выяснено влияние полиморфизма карбоната натрия на фазовое состояние этой системы. Согласно нашим термографическим данным в отличие от ранее опубликован-

ных, на кривой плавкости карбоната натрия при содержании около 50,0 мол. % NaCl при 640° имеется четко выраженный излом. Верхняя ветвь этой кривой от температуры плавления (856°) до температуры фазового перехода при 640° отвечает кристаллизации δ -фазы, т. е. твердого раствора хлористого натрия в высокотемпературной модификации δ - Na_2CO_3 ; при 640° δ -фаза по перитектической реакции превращается в γ -фазу (твердый раствор хлористого натрия в γ - Na_2CO_3).

Вторая нижняя ветвь той же кривой ликвидуса от 50,0 мол. % NaCl до эвтектического состава (54,0 мол. % NaCl, при 627—630°) соответствует кривой плавкости γ -фазы.

Кривая ликвидуса хлористого натрия, построенная по нашим данным, полностью согласуется с литературными.

4. На основе полученных результатов построена равновесная диаграмма состояния системы Na_2CO_3 —NaCl, из которой следует, что уже незначительные добавки хлористого натрия повышают температуры фазовых переходов у всех четырех полиморфных разновидностей карбоната натрия: α -, β -, γ - и δ - Na_2CO_3 . Полиморфные фазовые превращения происходят по перитектоидному процессу.

5. Установлено, что хлористый натрий растворяется во всех модификациях карбоната натрия, образуя небольшие, но четко выраженные области твердых растворов.

6. Высказано предположение, что фазовая диаграмма Na_2CO_3 —NaCl, построенная только по температурам кристаллизации расплава, отвечает неравновесному состоянию системы.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

СЕКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Н. В. Агеев

СИНГУЛЯРНЫЕ ТОЧКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

1. Учение Н. С. Курнакова о сингулярных или дальтоновских точках является основой характеристики металлических фаз.

2. Химический индивид и фаза являются начальными объектами физико-химического исследования.

3. Термодинамическая характеристика, кристаллическая структура и атомное строение должны быть современной основой учения о сингулярных точках.

4. Учение о сингулярных точках позволило ввести понятие о дальтонидах и бертоллидах.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

В. П. Шишкин

ТВЕРДОСТЬ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Основные соотношения между твердостью и составом сплава.

2. Зависимость между логарифмом бринеллевской твердости и логарифмом диаметра отпечатка.

3. Изменение твердости в зависимости от изменения физических условий.

4. Определение твердости при различных температурах позволяет выявить физико-химические явления, име-

юще при этом место: полиморфизм, рекристаллизацию и т. д.

5. Твердость является функцией не только состава, но и других факторов (температуры, скорости деформирования, величины нагрузки, степени дисперсности и т. д.).

6. Твердость неограниченных твердых растворов выше твердости компонентов, причем максимум твердости сдвигнут в сторону более тугоплавкого компонента.

7. На диаграммах состав — свойство при образовании ограниченных твердых растворов малой концентрации максимум твердости лежит на границе твердого раствора. При существовании обширной области твердых растворов (более 20 атомн. %) при повышенных температурах и малых скоростях деформирования может наблюдаться максимум внутри твердого раствора и даже понижение твердости. При переходе от однофазной области к двухфазной имеет место резкое изменение параметров эмпирических формул, связывающих твердость с составом.

8. Твердость химического соединения, образованного металлами, выше твердости компонентов. Если один из компонентов является неметаллом, то твердость соединения может быть меньше твердости компонентов.

9. В тройных системах, образованных механическим смешением компонентов, твердость в разрезах с постоянным содержанием одного из компонентов изменяется почти прямолинейно при комнатной температуре и большой скорости деформирования. При образовании в тройной системе химического соединения наибольшая твердость наблюдается в области этого соединения.

10. Между твердостью, температурой и скоростью деформирования (продолжительностью нагрузки) и соответственно между температурным, скоростным и силовым показателями твердости имеет место взаимосвязь, определяемая уравнением гиперболического параболоида (косой плоскости).

Ленинградский политехнический институт

Е. С. Макаров

ОБ ИЗОМОРФНОЙ ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

1. Изоморфизм есть явление взаимозаменяемости атомов (ионов, молекул) разных веществ в кристаллических фазах переменного состава — твердых растворах.

2. Не все фазы переменного состава являются изоморфными смесями. К изоморфным смесям относятся лишь фазы, построенные по принципу замещения. Фазы, построенные по принципу внедрения и вычитания атомов, по своей природе не являются изоморфными смесями — это типичные химические соединения переменного состава Бертолле — Курнакова.

3. Структурно-кристаллическим критерием взаимозаменяемости атомов разных химических элементов в кристаллах твердых растворов является их статистическое распределение по местам данной правильной системы точек.

4. Рассмотрение физико-химических критериев взаимозаменяемости атомов при образовании изоморфных смесей.

5. Изоморфизм и упорядоченность атомов в твердых растворах замещения. Понятие однородности кристалла и проблема малых изоморфных примесей.

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР*

В. И. Михеева

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ В ИОНХе

1. Изучение сплавов легких металлов в работах по физико-химическому анализу имеет принципиальное значение. Высокая химическая активность легких металлов и разнообразие типов химических соединений, ими образуемых, делают особенно очевидными закономерности строения химических диаграмм и в то же время подчеркивают отклонения от простых законов стехиометрии.

2. Полные диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием в качестве компонентов алюминия, магния, бериллия, лития и др. позволили установить тесную взаимосвязь строения диаграммы состояния в целом и ее составляющих элементов и природы кристаллизующихся фаз.

3. Систематическими работами П. Я. Сальдау, С. А. Погодина, Ф. И. Шамрая, Т. А. Бадаевой и других сделан значительный вклад в изучение политермических объемов кристаллизации твердых растворов на основе алюминия и магния. Это явилось основой создания отечественных авиационных сплавов.

4. Диаграммы состояния с участием легких металлов оказываются хорошей моделью для выявления высокой реакционной способности бертоллидов и нестойких металлических фаз.

Дальнейшее изучение тройных и более сложных систем с участием легких металлов, несомненно, представляет интерес не только для материаловедения, но и для развития общей теории реакционной способности неорганических соединений.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Л. Н. Гусева

УПРОЧНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

1. Сопротивление деформации чистых металлов и силы межатомной связи или энергия их кристаллической решетки.

2. Положения Н. С. Курнакова о природе упрочнения металлов при образовании твердых растворов.

3. Атомная структура твердых растворов, оценка величины статических смещений атомов в них методами рентгеноструктурного анализа; роль статических смещений и сил межатомной связи в упрочнении твердых растворов.

4. Особенности атомного механизма пластической

деформации, субструктура деформации и сопротивление пластическому течению твердых растворов меди и никеля. Факторы упрочнения твердых растворов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

М. С. Модель

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДОБАВОК

1. Изменение физико-химических свойств металла-основы в присутствии малых добавок, образующих твердые растворы внедрения, замещения и избыточные фазы.

2. Возможность оценки изменения энергии кристаллической решетки при легировании путем рентгеновского измерения коэффициентов теплового расширения.

3. Разработки лаборатории для экспериментального решения этой задачи — камеры и методика для точного измерения периодов кристаллической решетки при высоких температурах.

4. Результаты измерения периодов кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения сплавов на основе хрома (с добавками титана, ниобия, молибдена, ванадия, железа, вольфрама) и молибдена (с добавками циркония, железа, хрома) и связь их с современными представлениями о взаимодействии примесей и добавок к тугоплавким металлам.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

Е. М. Савицкий

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

В докладе рассматривается современный уровень состояния разработки теории металлических сплавов в свете все возрастающих требований новой техники и отме-

чается, что главной задачей является разработка количественной теории, связывающей физические и химические свойства сплавов с распределением электронов в них.

Рассматривается современный уровень физико-химического анализа металлических систем, который характеризуется резко возросшим в послевоенное время перечнем выпускаемых промышленностью металлов, появлением большого числа вакуумных и высокотемпературных методов для определения структуры и свойств, большим объемом накопленных знаний о строении и свойствах неорганических веществ. Рассматривается взаимодействие металлов с атмосферными газами и другими примесями внедрения, ухудшающими свойства металлических материалов и роль вакуумных процессов в современной технологии получения, обработки и исследования металлов. Отмечается, что, по современным воззрениям, реальный металл или сплав представляет собой физико-химическую систему, состоящую из кристаллов основного металла, внутри и по границам которых распределены примеси и легирующие элементы, а также кристаллографические дефекты. Все свойства металлических материалов определяются указанным структурным комплексом.

Рассматриваются основные результаты физико-химического анализа систем из тугоплавких и редких металлов, полученные в лаборатории тугоплавких и редких металлов и сплавов Института металлургии АН СССР. Отмечается, что получение методом вакуумной электронной бомбардировки монокристаллов тугоплавких металлов VA и VIA групп позволило выявить в них новые свойства: феноменальную пластичность, устойчивость против рекристаллизации и проникновения плазмы щелочных металлов, минимальное газоотделение в вакууме, что весьма важно для электронных приборов. Исследование металлических систем (молибден — ниобий, вольфрам — тантал) на монокристалльном уровне показало, что законы Н. С. Курнакова, связанные с изменением физических свойств, с изменением состава сохраняются и на монокристалльном уровне. Отмечается, что металлические соединения — новый громадный резерв металлических материалов с особыми свойствами.

Приводятся основные результаты физико-химического анализа систем с участием редкоземельных металлов, представляющих собой $1/6$ часть периодической системы.

Изучение индивидуальных РЗМ позволило открыть у них свойства, необходимые для успешной работы новейших физических приборов (лазеры, преобразователи энергии, цветные телевизоры и др.), и выявить восемь физико-химических механизмов их влияния на другие металлы и сплавы (чугун, сталь, сплавы легких и цветных металлов). На очереди — физико-химический анализ и металловедение каждого индивидуального редкоземельного металла.

Приводятся результаты физико-химического исследования рения и его сплавов. Отмечается, что две трети диаграмм состояния систем с участием рения исследовали в СССР. Рений, несмотря на то, что он был открыт только в 1925 г., благодаря выявленному уникальному комплексу свойств становится одним из важнейших металлов электронной и космической техники, а также приборостроения. В области физико-химического исследования ванадия и особенно ниобия, а также тугоплавких благородных металлов достигнуты значительные успехи, исследовано несколько десятков новых фазовых диаграмм как теоретической основы разработки сплавов. В этой области благодаря работам школы Н. С. Курнакова наша страна традиционно занимает первое место. Сказанное справедливо и для сверхпроводящих систем на основе ниобия и ванадия. Распространение физико-химического анализа на область низких температур оказалось весьма плодотворным и позволило выявить закономерности изменения сверхпроводящих характеристик (температура перехода и др.) в зависимости от состава и типа диаграмм состояния, и разработать ряд сверхпроводящих сплавов и соединений.

Весь предыдущий научный и промышленный опыт показал, что ряд важнейших технических задач не может быть осуществлен без применения тугоплавких и редких металлических материалов. Поэтому исследования по физико-химии и металловедению тугоплавких и редких металлов, их сплавов и соединений принадлежат к задачам «переднего края» естественных наук.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

В. В. Барон

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ВАНАДИЯ И НИОБИЯ

1. Исследование физико-химического взаимодействия ванадия и ниобия с другими элементами.
2. Диаграммы состояния с участием ванадия и ниобия и диаграммы состав-свойства (жаропрочные и сверхпроводящие) как теоретические основы разработки сплавов.
3. Основные свойства сплавов ванадия и ниобия и области их применения.
4. О некоторых закономерностях изменения жаропрочных и сверхпроводящих свойств в системах ванадия и ниобия.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

В. Ф. Терехова

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Теоретическое и практическое значение построения диаграмм состояния и диаграмм состав — свойство редкоземельных металлов.
2. Электронное строение, основные кристаллохимические факторы РЗМ и их влияние на образование сплавов.
3. Основные методы приготовления и исследования сплавов РЗМ.
4. Рассмотрение диаграмм состояния сплавов РЗМ с элементами I—VIII групп периодической системы, построенных в ИМЕТ АН СССР.
5. Разработка новых сплавов РЗМ на основе исследованных диаграмм состояния и применение этих сплавов в приборах электронной и электротехнической промышленности.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

М. А. Тылкина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Редкие металлы являются резервом для создания сплавов с заданным комплексом свойств, требуемых современной техникой. Ряд уникальных свойств рения определил выбор его в качестве объекта исследования.

Разработка теоретических основ создания сплавов: исследование физико-химического взаимодействия рения с переходными элементами периодической системы и построение диаграмм состояния и диаграмм состав — свойство.

Впервые построены 24 диаграммы состояния рения с алюминием, скандием, титаном, цирконием, гафнием, ванадием, ниобием, танталом, хромом, молибденом, вольфрамом, марганцем, никелем, кобальтом, рутением, родием, палладием, придием, осмием; тройные — рений—палладий—вольфрам, рений—рутений—осмий, рений—вольфрам — молибден; четверная—рений—рутений—осмий—кобальт. Установлено существование новых 13 металлических соединений.

Установлены некоторые закономерности и характерные особенности взаимодействия рения с переходными металлами в зависимости от положения в периодической системе, структуры кристаллической решетки, размерного и электрохимического факторов и др.

Разработаны новые композиции сплавов двойных, тройных и многокомпонентных на основе систем рения с вольфрамом, молибденом, никелем, кобальтом, палладием, танталом, обладающие требуемыми свойствами, которые нашли применение в приборах и устройствах электронной, приборостроительной, космической и других областей новой техники.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

В. П. Полюкова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Благородные металлы и их роль в развитии современной техники.

2. Диаграммы состояния — физико-химическая основа разработки сплавов с заданными свойствами. Состояние исследований в области благородных металлов. Вклад советских ученых.

3. Некоторые особенности взаимодействия благородных металлов с элементами периодической системы. Типы диаграмм состояния. Характер образования твердых растворов и химических соединений в двойных системах благородных металлов.

4. Изыскание областей эффективного применения благородных металлов. Создание сплавов на основе благородных металлов для различных отраслей техники.

5. Необходимость развития широких исследований в направлении выяснения общих закономерностей образования сплавов с участием благородных металлов — основа их рационального использования.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

И. И. Корнилов

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В ИОНХ АН СССР за 50 лет

1. Начало исследований по проблеме химии металлических сплавов в Академии наук было положено первыми работами Н. С. Курнакова в конце XIX и начале XX вв.

2. Работы в этом направлении получили большое развитие после Великой Октябрьской социалистической революции и организации в 1918 г. первых институтов в Академии наук СССР — Института физико-химического анализа (ИФХА) и Института платины.

3. Роль Отдела металлических равновесий ИФХА (с 1919 г.), ИОНХ (с 1934 г.) в организации и развитии

научных исследований химии металлов в стране. Выдающиеся работы Н. С. Курнакова и Н. И. Степанова в области теории и методов физико-химического анализа металлических систем.

4. Краткая характеристика этапов развития исследований в ИФХА, ИОНХ и ИМЕТ (с 1935 г.) по твердым растворам и соединениям металлов, учению о сингулярных точках на диаграммах состав — свойство, о соединениях постоянного и переменного составов (дальтонида и бертоллида) на примерах металлических систем.

5. Теоретические исследования в области химии металлов, диаграмм равновесий простых и многокомпонентных металлических систем, открытие новых соединений металлов (металлидов) и практическое использование результатов этих исследований в промышленности.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

Л. И. Прякина

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

1. Области применения никеля и его сплавов в промышленности.

2. Изучение химического взаимодействия никеля с элементами периодической системы — научная основа создания новых материалов с особыми свойствами.

3. Металлохимия никеля.

4. Диаграммы состояния двух-, трех- и четырехкомпонентных систем на основе никеля, исследованных в ИОНХ и ИМЕТ.

5. Исследование частичных многокомпонентных (5-, 6-, 7- и 8-компонентных) систем на основе никеля.

6. Наглядные методы геометрического изображения многокомпонентных металлических систем.

7. Разработка и внедрение в промышленность жаропрочных никелевых сплавов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

П. Б. Будберг

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Интенсивное развитие научных исследований диаграмм состояния систем на основе титана относится к послевоенному периоду, т. е. к началу 50-х годов, когда был разработан промышленный метод получения чистого титана и детально изучены его свойства. Хорошее сочетание физико-химических и механических свойств этого металла, большая распространенность в природе делают титан одним из наиболее перспективных конструкционных материалов.

В настоящее время исследовано взаимодействие в двойных системах титана почти со всеми наиболее важными в промышленном отношении металлами и неметаллами. Из общего числа изученных 55 двойных систем в ИОНХ и Институте металлургии было исследовано около 20. Некоторые результаты изученных систем: Ti — Al, Ti — Sn, Ti — O и др.

Количество исследованных (частично или полностью) тройных диаграмм состояния на основе титана приближается к 60, что составляет около 15—16% от общего числа тройных систем на основе титана, имеющих научный и практический интерес. Из общего числа исследованных 60 тройных систем около половины выполнено в ИОНХ и Институте металлургии АН СССР. Исходя из особенностей строения титана и характера взаимодействия титана с другими элементами проведена классификация диаграмм состояния двойных и тройных диаграмм состояния. Задачи дальнейшего исследования в области металлохимии титана заключаются в подробном и более полном изучении в широком интервале температур и концентраций важнейших систем и установлении закономерностей изменения комплекса свойств в тройных и более сложных титановых системах, а также разработка и внедрение титановых сплавов в новые отрасли техники.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

В. С. Михеев

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ
И СОСТАВ — МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
ТИТАНОВЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ α -ТВЕРДОГО РАСТВОРА Ti — Al, Ti — Zr**

Работа на названную тему является примером приложения метода физико-химического анализа, разработанного академиком Н. С. Курнаковым, к исследованию многокомпонентных систем на основе нового промышленного металла титана.

1. Титан — новый промышленный металл; некоторые его физические и механические свойства — высокая пластичность титана при комнатной и низких температурах. Титан как основа новых конструкционных сплавов с особыми свойствами — высокой жаропрочностью и пластичностью при низких температурах, высоким температурным коэффициентом удельного электросопротивления.

2. Закономерности изменения механических свойств сплавов в переходных областях от твердых растворов к сплавам с гетерогенной микроструктурой — экстремальные значения механических свойств сплавов на границе предельного насыщения твердых растворов; влияние избыточной фазы на изменения механических свойств сплавов.

3. Научное обоснование выбора легирующих элементов, синтеза состава сплавов путем расчета и необходимости исследования резко различающихся по своему строению многокомпонентных титановых систем и диаграмм состав — свойство сплавов этих систем в их сопоставлении.

4. Исследование выбранных многокомпонентных титановых систем в виде частичных политермических разрезов с применением упрощенного метода геометрического изображения их в поле прямоугольных координат, когда точке начала координат отвечает сплав титана с алюминием или цирконием из области α -твердых растворов, а по оси абсцисс отложено содержание других легирующих элементов. Исследование титановых систем методами физико-химического анализа — интерметаллидным, химическим, микро- и рентгеноструктурным, исследование физических и механических свойств титановых сплавов.

5. Влияние легирующих элементов на механические

свойства сплавов. Закономерности изменения механических свойств сплавов при низких температурах.

6. Новый тип диаграммы «состав — жаропрочность». Пределы длительной прочности и ползучести сплавов. Скорость ползучести сплавов характеризует устойчивость их действию напряжения и температуры.

7. Практические выводы и предложения.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

Н. М. Матвеева

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ МЕТАЛЛИДНЫХ СИСТЕМ

Металлиды — широкий класс неорганических соединений металлов с различным типом химической связи. Индивидуальные свойства металлидов и зависимость этих свойств от степени завершенности реакции образования металлида. Экспериментальное исследование некоторых термодинамических свойств металлидов (ΔH , H^0_{293}) на примере соединений Ni_3Me и Ti_3Al .

Исследование температур перехода в сверхпроводящее состояние некоторых соединений A_3B с кристаллической структурой типа W_3O и соединений AB_2 с кристаллической структурой типа $MgCu_2$ и $MgZn_2$.

Исследование химического взаимодействия в двойных и более сложных металлидных системах, начало которому было положено в ИОНХ АН СССР при изучении равновесия в системах $VFe - CrFe$, $TiNi_3 - NbNi_3$, $NbNi_3 - TaNi_3$.

Исследование характера равновесия в двадцати металлидных системах, в которых имеет место образование непрерывных или ограниченных твердых растворов и тройных соединений. Большая часть результатов этих исследований обобщена в монографии «Металлиды и взаимодействие между ними», которая переведена в 1966 г. на английский язык.

Значение и практическое использование металлидов в качестве основы новых сплавов с особыми физико-химическими свойствами.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

А. Т. Григорьев

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЦИРКОНИЯ

1. Цирконий — один из важнейших металлов, применяющихся в качестве материала для атомных реакторов. Его коррозионные и механические свойства в значительной степени могут быть улучшены легированием. Правильный и целесообразный выбор легирующих элементов возможен при рассмотрении диаграмм состояния двойных, тройных и более сложных систем на основе циркония.

2. В докладе дается краткий обзор впервые построенных диаграмм состояния 37 тройных систем.

3. Результаты исследований структуры сплавов циркония в неравновесном состоянии.

4. Коррозионные свойства сплавов в зависимости от состава.

5. Механические свойства сплавов циркония.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

О. С. Иванов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ИЗУЧЕНИИ СПЛАВОВ УРАНА

1. Исследования физико-химических свойств металлического урана.

2. Изучение диаграмм состояния двойных и тройных систем.

3. Метастабильные состояния сплавов урана, кинетика и механизм фазовых превращений в них.

4. Прочность урановых сплавов в зависимости от состава, температуры и структурного состояния.

5. Развитие методов исследования и построения диаграмм состояния в связи с изучением урановых сплавов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

Т. А. Бадаева

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
СПЛАВОВ ТОРИЯ**

1. Роль физико-химического анализа в разработке физико-химических основ сплавов тория.

2. Общие закономерности зависимости характера диаграмм состояния двойных систем тория от химической природы компонентов и их особенности, связанные с двойственной химической природой тория. Типы диаграмм состояния тория.

3. Характерные особенности некоторых тройных систем с торием. Образование широких областей тройных твердых растворов на основе о. ц. к. решетки при высоких температурах, областей расслоения на два твердых раствора. Метастабильные фазы в сплавах, закаленных из области β -твердых растворов.

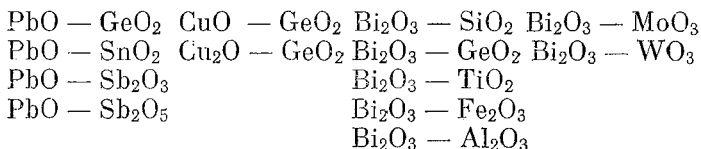
4. Необходимость углубления исследований в направлении выяснения общих закономерностей фазовых отношений в сплавах тория и особенностей их свойств.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

Е. И. Сперанская

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ОКИСЛОВ**

Исследованы фазовые равновесия в системах и даны полные фазовые диаграммы состав — температура для систем:



Критически рассмотрены литературные и полученные данные. Отмечается большое значение полной фазовой диаграммы при разработке условий синтеза соединений.

В итоге систематических исследований установлен ряд изоструктурных соединений Bi₁₂SiO₂₀, Bi₁₂GeO₂₀, Bi₈TiO₁₄, Bi₄₆Fe₂O₇₂, кристаллизующихся в кубической объемно-центрированной решетке, с пространственной группой *I*23.

В составе соединений отношение Bi : M разное, но оно лежит в пределах 8—25 и определяется природой иона M.

Эти соединения образуются на основе высокотемпературной формы Bi₂O₃ и некоторых окислов M₂O₃ и MO₂ третьего и четвертого периодов системы Менделеева.

Взаимодействие Bi₂O₃ с окислами более тяжелых элементов осложнено образованием твердых растворов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Э. Н. Дейчман

О КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДАХ ИНДИЯ

Представлены результаты изучения взаимодействия в водных растворах фторида индия с фтористым водородом и фторидами лития, натрия, калия, рубидия, цезия, аммония, таллия и серебра.

Установлено образование комплексных соединений состава: $M[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$); $M_3[\text{In}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{K}$); $M_2[\text{InF}_5\text{H}_2\text{O}]$ ($M = \text{Tl}$); $M_3[\text{InF}_6]$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$); $M_3[\text{InF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{H}$); $M_3[\text{InF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ag}$).

На основании полученных данных можно констатировать, что среди многообразия выделенных соединений наиболее распространенным типом фтороиндатов, образующихся в водных растворах, являются $M[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $M_3[\text{InF}_6]$.

В результате проведенных исследований найдено, что растворимость комплексных фтороиндатов колеблется в широких пределах.

Выявлена зависимость растворимости и термостойкости от природы внешнесферного катиона.

Все выделенные соединения индивидуализированы кристаллооптически и рентгенографически.

Высказаны некоторые соображения, касающиеся структуры изученных соединений.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

П. А. Козьмин, Э. В. Попова

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПИПЕРАЗИНОВОГО КОМПЛЕКСА СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Соединение $\text{MoS}_3 \cdot \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{S}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2^1/b$, $a = 8,243 \pm 0,008 \text{ \AA}$; $b = 11,912 \pm 0,010 \text{ \AA}$; $c = 11,226 \pm 0,010 \text{ \AA}$; $\gamma = 95^\circ 03' \pm 10'$; $z = 4$.

Экспериментальный материал состоял из 1650 независимых ненулевых отражений.

Структура была решена с помощью трехмерных распределений межатомных векторов и электронной плотности, уточнена методом наименьших квадратов ($R_{hkl} = 11,2\%$).

Основной структурной единицей является правильный тетраэдр, образованный четырьмя атомами серы, с длиной ребра 3,6 Å. В центре тетраэдра расположен атом молибдена, удаленный от атомов серы примерно на 2,25 Å. Связь Mo — S близка к двойной. Поскольку все атомы серы равноценны относительно атома молибдена, формулу соединения следует писать так: $[\text{MoS}_4](\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})$.

Пиперазиниевый ион имеет форму «кресла». Межатомные расстояния C — C и N — C близки между собой ($\sim 1,5$ Å). Кристаллическая решетка соединения $[\text{MoS}_4](\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})$ построена таким образом, что изолированные тетраэдры $[\text{MoS}_4]^{2-}$ расположены один над другим вдоль оси y и связаны пиперазиниевыми ионами $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})^{2+}$. Из четырех связей S — N одна несколько меньше остальных, что заставляет предполагать водородную связь между атомами азота и серы.

Цепочки из тетраэдров $[\text{MoS}_4]^{2-}$ вместе со связывающими их ионами $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})^{2+}$ образуют слои. Все связи между слоями вандерваальсовские.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Е. Я. Роде, Г. В. Лысанова, Л. З. Гозман

МОЛИБДАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МОЛИБДАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучена фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ с применением ДТА, рентгенофазового и химического анализов. Установлено образование девяти соединений с соотношениями $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$, равными 1 : 6, 1 : 4, 1 : 3, 3 : 8, 1 : 2, 6 : 7, 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1.

Соединения 1 : 6 и 1 : 4 плавятся инконгруэнтно при 730 и 840°. Молибдат 1 : 3 плавится конгруэнтно при 1085°. Температуры плавления оксимолибдатов 6 : 7, 1 : 1, 2 : 1 и

3:1 лежат выше 2000°. Для молибдатов 1:6, 1:3, 2:1 и 3:1 установлен полиморфизм с температурами фазовых превращений при 680, 960, 1240 и 1280° соответственно.

Соединения 2:1 и 3:1 в виде высокотемпературных β -модификаций и оксимолибдат 6:7 имеют структуру типа двуокиси церия.

В системах $R_2O_3 - MoO_3$ (где $R = PЗЭ$ от La до Lu) установлены соединения, изоструктурные различным молибдатам неодима.

Синтезированы и исследованы методами ДТА, рентгенофазового и денсиметрического анализа безводные и гидратированные нормальные молибдаты $R_2(MoO_4)_3$ всех PЗЭ (кроме Pm).

Безводные молибдаты и образуемые некоторыми из них полиморфные модификации (α -низкотемпературные, β -высокотемпературные) могут быть подразделены на четыре структурные группы (N, M, L и C').

В группу N входят молибдаты La, Pr и α -молибдат Nd; в группу M — α -молибдаты Sm, Eu и Gd; в группу L — β -молибдаты Nd, Sm, Eu и Gd, молибдат Tb, не обладающий полиморфизмом, и α -молибдаты Dy и Ho; в группу C' (отличающуюся от приводимой в литературе C) — β -молибдаты Dy и Ho и молибдаты Er, Tm, Yb и Lu, не обладающие полиморфизмом. В пределах каждой группы наблюдается линейная зависимость величин плотностей молибдатов от атомного номера PЗЭ.

Показано, что C' -форма молибдатов имеет две температурные области существования. Впервые установлен полиморфизм у молибдата Dy (температура перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta = 1015^\circ$).

β -молибдаты Dy и Ho, молибдаты PЗЭ от Er до Lu являются гигроскопичными и образуют тригидраты. Они могут быть объединены в структурную группу K' , отличающуюся от приводимой в литературе структуры K .

Изучена фазовая диаграмма системы $Nd_2(MoO_4)_3 - Na_2MoO_4$, установлено образование двух соединений с соотношениями $Nd_2(MoO_4)_3 : Na_2MoO_4$, равными 1:1 и 1:4. Первое, $NaNd(MoO_4)_2$, плавится конгруэнтно при 1170°, второе, $Na_8Nd_2(MoO_4)_7$, инконгруэнтно при 680°. Аналогичные изоструктурные соединения $Na_8R_2(MoO_4)_7$ установлены также для La, Pr, Eu, Dy, Ho.

Е. Г. Ипполитов

ХИМИЯ ИОННЫХ ФТОРИДОВ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ И СПЕЦИАЛЬНОЙ ОПТИКИ

Ионные фториды находят все большее применение в различных областях техники. Особенно широко они используются в инфракрасной и ультрафиолетовой оптике, где из монокристаллов фторидов изготавливаются стекла, поляризаторы и другие оптические детали, а также в квантовой электронике.

Методы получения ионных фторидов для оптики основываются на синтезе их из окислов или карбонатов и плавиковой кислоты. Однако исходные материалы не должны содержать примесей в количествах, превышающих $10^{-3}\%$. Кроме того, прозрачные монокристаллы могут быть получены лишь из материалов, предварительно проплавленных в атмосфере фтористого водорода или других фторирующих газов для удаления примеси окислов и воды. Особо тщательно необходимо проводить фторирование переходных элементов 3 — *d*-серии, которые чрезвычайно легко гидролизуются при выращивании этих кристаллов из расплава.

Высокопрозрачные кристаллы получают путем выращивания во фторирующих средах HF , $(\text{CF}_2)_2$ и др., что стало возможно после разработки методов и аппаратуры, позволяющих проводить длительный процесс выращивания в столь агрессивной среде.

Поиск новых материалов для квантовых генераторов потребовал исследования систем типа $M\text{F}_2 - \text{LnF}_3$, где *M* — щелочноземельный элемент, а Ln — редкоземельный. Было установлено, что во всех этих системах образуются два типа твердых растворов с структурой тизонита и флюорита. Устойчивость их при комнатной температуре зависит от размеров сочетающихся катионов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

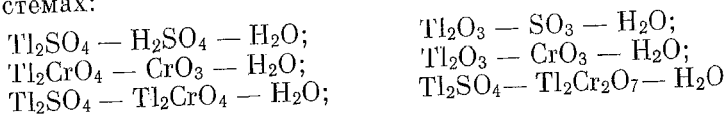
Н. И. Башилова

СОЕДИНЕНИЯ ОДНО- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ШЕСТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Направление исследований химии таллия, связанной с решением практических задач, определяется изысканием наиболее рациональных технологических процессов получения таллия и его соединений в чистом состоянии, новых методов количественных определений и расширением областей его применения. В связи с этим представляют интерес исследования соединений таллия различной валентности, в частности, с некоторыми элементами шестой группы периодической системы. Практическое значение, помимо познавательного, имеют исследования как высокорстворимых, так и малорастворимых соединений таллия.

Исследован процесс окисления одновалентного таллия различными окислителями и процесс осаждения гидратированной окиси таллия.

На основании изучения гетерогенных равновесий в системах:



и исследования процесса термического разложения выделенных при этом соединений установлены состав, условия образования и некоторые свойства двух классов соединений таллия — сульфатов и хроматов.

Рассмотрен процесс образования характерных для таллия соединений, в состав которых таллий входит одновременно в виде одно- и трехвалентного, на примере исследования пяти разрезов системы $\text{Tl}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ с постоянной концентрацией SO_3 и окислительно-восстановительной реакции в системе $\text{Tl}_2\text{CrO}_4 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области высоких концентраций хромового ангидрида.

Изучены сульфатные соединения трехвалентного таллия со щелочными металлами.

Дана сравнительная характеристика возможных путей исследования реакций осаждения малорастворимых соединений (на примере осаждения таллия раствором хромового

ангидрида). Показана особенность инконгруэнтного растворения малорастворимых соединений.

В результате исследования гетерогенных равновесий в системах $(\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) установлено, что таллий в определенных условиях осаждается количественно в виде бихромата.

Исследовано поведение различных элементов (кроме некоторых лантанидов, актинидов и других радиоактивных элементов) в процессе осаждения бихромата таллия. Показано, что при осаждении таллия бихроматами калия и аммония (рубидия, цезия), в отличие от хромового ангидрида и бихромата натрия (лития), наблюдается адсорбционное соосаждение осадителей. Установлено, что осаждение бихромата таллия из кислых растворов позволяет количественно отделять таллий практически от всех сопутствующих ему элементов и поэтому может применяться в процессе получения соединений таллия высокой степени чистоты. Разработан высоко избирательный метод количественного определения таллия.

Установлено, что при взаимодействии растворов хромового ангидрида высоких концентраций с гидратированной окисью таллия и гидроокисями (иногда окислами) некоторых других металлов в определенных условиях наблюдается процесс полимеризации с образованием связующих материалов на основе хроматов, которые могут найти применение в различных областях техники.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

И. В. Тананаев, В. Б. Горохов, Н. Б. Большакова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СРЕДНИХ СЕЛЕНАТОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ
И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С СЕЛЕНАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Изучено взаимодействие селената галлия с селенатами калия, рубидия и цезия (25°), показано, что в последних двух системах образуются квасцы состава $\text{Cs}(\text{Rb})\text{Ga}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В системе с селенатом калия образуется

соединение $K_3Ga(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$; образование $KGa(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ наблюдается при более низкой температуре. Сопоставление полученных данных с литературными позволило установить, что склонность к образованию квасцов (двенадцативодных кристаллогидратов) уменьшается по рядам $Al \rightarrow Ga \rightarrow In$, $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K \rightarrow Na$, $SO_4 \rightarrow SeO_4$; растворимость в селенатных системах значительно больше растворимости в соответствующих сульфатных системах.

Двойные селенаты галлия гидролизуются в водных растворах с образованием малорастворимых основных селенатов галлия; склонность к гидролизу увеличивается от $CsGa(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ к $KGa(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ так же, как и для сульфатных квасцов галлия.

Показано, что селенатные квасцы галлия легче теряют воду, чем соответствующие сульфатные квасцы. Сопоставление полученных данных с литературными указывает на то, что устойчивость $MeЭ(XO_4)_2 \cdot 12H_2O$ уменьшается в ряду $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K$; $Al \rightarrow Ga$; $SO_4^{2-} \rightarrow SeO_4^{2-}$.

Проведено калориметрическое исследование соединений $MeЭ(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (где $Me = Rb, Cs$ и $Э = Al, Ga$), на основании чего рассчитаны величины стандартных теплот образования двенадцативодных кристаллогидратов и показано, что величина ΔH практически не изменяется с изменением природы щелочного металла.

Методом вакуумной термографии показано влияние щелочных металлов, трехвалентных элементов (Al, Ga, In) и халькогенида (SO_4^{2-} и SeO_4^{2-}) на температуры кристаллизации $MeЭ(XO_4)_2$. Изучено термическое разложение $MeGa(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $Ga_2(SeO_4)_5 \cdot 18H_2O$ и показано, что в двойных солях шестивалентное состояние селена более устойчиво.

Проведено калориметрическое определение стандартных теплот образования $MeЭ(SeO_4)_2$, где $Me = Rb, Cs$; $Э = Al, Ga$. Показано, что образование двойных солей приводит к выигрышу энергии в 10 ккал/моль. Сопоставление теплот образования простых и двойных селенатов галлия и алюминия указывает на большую прочность селенатных соединений алюминия.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

*Е. Я. Роде, В. Н. Карпов, М. М. Иванова,
Г. М. Балагина, М. П. Соколова*

ВОЛЬФРАМАТЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАЗЛИЧНЫМИ ОКИСЛАМИ

Изучены вольфраматы некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) типа $R_2(WO_4)_3$ (где $R = La, Nd, Gd$) и их отношение к соответствующим окислам РЗЭ и WO_3 , а также их взаимодействие с вольфрамидами натрия и стронция с применением различных химических и физико-химических методов исследования (дифференциально-термический, рентгенофазовый и денсиметрический анализы). Все результаты получены на отожженных до равновесного состояния образцах. Время и температура отжига определялись экспериментально. На основании совокупности полученных данных построены диаграммы систем: $R_2O_3 - WO_3$; $R_2(WO_4)_3 - Na_2WO_4$ ($R = La, Nd, Gd$); $Na_2WO_4 - SrWO_4 - Nd_2(WO_4)_3$.

Вольфраматы РЗЭ образуют с WO_3 эвтектики составов 20, 175 и 18 мол. % R_2O_3 с температурами плавления 1020, 1035 и 1045° соответственно для La, Nd, Gd .

Вольфраматы РЗЭ образуют с соответствующими окислами ряд соединений (так называемые оксивольфраматы) с отношением $R_2O_3 : WO_3$, равным 1:2, 1:1, 3:1 (для La, Nd и Gd); 7:8 и 3:2 (для La); 4:3 (для Nd) и 2:1 (для Nd и Gd).

Все соединения тугоплавки с т. пл. выше 1500°. С увеличением содержания R_2O_3 симметрия соединений повышается.

Вольфраматы РЗЭ образуют с Na_2WO_4 только два типа соединений: 1:5 и 1:1 [$Na_5Nd(WO_4)_4$ и $Na Nd(WO_4)_2$]. Соединения первого типа плавятся incongruently и образуют вырожденные эвтектики с Na_2WO_4 . Соединения второго типа плавятся congruently и образуют с соответствующими вольфрамидами РЗЭ твердые растворы: непрерывные для Nd (выше 900°) и с ограниченной растворимостью и эвтектиками в случае La и Gd .

Для твердых растворов по порошкограммам определена зависимость параметров моноклинной элементарной ячейки от состава. Установлено, что при переходе от $NaR(WO_4)_2$ к $R_2(WO_4)_3$ происходит постепенное моноклинное

искажение шеелитовой структуры $\text{NaR}(\text{WO}_4)_2$, которая сохраняется в твердых растворах в пределах от 50 до ~ 70 (La), 60 (Nd) и 60 (Gd) мол. % $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$.

Вольфраматы натрия, стронция и неодима никаких соединений между собой не образуют. Первичными фазами, кристаллизующимися из расплавов с различной концентрацией, являются твердые растворы $\text{Sr}_y\text{Na}_x\text{Nd}_z\text{WO}_4$ (где $x+2y+3z=2$) для составов между $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$, SrWO_4 и $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и твердые растворы $\text{Sr}_{1-2x}\text{Na}_x\text{Nd}_x\text{WO}_4$ для составов между Na_2WO_4 , SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

**И. В. Таланов, В. П. Орловский, Г. М. Сафронов,
В. П. Ренко, В. И. Пахомов, А. Н. Володина**

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОРТОФОСФАТОВ ЛАНТАНА И ДРУГИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Тугоплавкие мелкокристаллические ортофосфаты различных металлов, в том числе редких, используются в качестве защитных покрытий, связующих, ионообменников и других материалов. Перспективы использования монокристаллов ортофосфатов редкоземельных элементов в технике.

2. Анализ методов получения монокристаллов ортофосфатов элементов III группы. Использование метода химических транспортных реакций для кристаллизации ортофосфатов элементов III группы. Обоснование выбора переносчика. Техническая простота метода и управление процессом кристаллизации.

3. Определение условий кристаллизации ортофосфатов. Зависимость переноса ортофосфатов от концентрации носителя и температуры.

4. Морфология полученных монокристаллов ортофосфатов элементов III группы и некоторые их физико-химические свойства.

5. Возможность применения галогенидов фосфора для получения монокристаллов цирконатов, гафнатов, ванадатов, ниобатов, танталатов, молибдатов и вольфраматов редкоземельных элементов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

*Г. М. Сафронов, В. М. Скоринов, В. Н. Батог,
Е. И. Сперанская, В. И. Пахомов, Г. Д. Миткина,
Ю. И. Красилов*

**ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ ВИСМУТА
ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПУЧКОМ ОКГ**

Использование квантовомеханических генераторов и усилителей оптического диапазона волн во многом зависит от создания достаточно эффективных и технологичных методов модуляции, демодуляции, умножения, смешения и развязки когерентного излучения. В настоящее время не существует подходящих модуляторов, обеспечивающих пропускание энергии большой мощности и достаточно быстродействующих в импульсном режиме.

Нами синтезированы соединения $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$; $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$; $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$, которые обладают электрооптическим эффектом, имеют высокие показатели преломления, являются диэлектриками, достаточно прозрачны в широком диапазоне электромагнитных колебаний, обладают пьезоэффектом, технологичны и в то же время имеют высокую температуру плавления, негигроскопичны. Предварительные исследования физико-химических свойств указывают на возможность их применения в качестве модуляторов оптических квантовых генераторов, пьезоэлементов в резонаторах, линиях задержки в с. в. ч. технике, в цветном телевидении и т. д.

Все упомянутые выше соединения получены нами в виде монокристаллов методом Чохральского и из раствора в расплаве на затравках.

*Институт общей и неорганической химии
им. И. С. Курчатова АН СССР*

О. Я. Самойлов

**ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

1. Значение короткодействующих сил для состояния частиц водных растворов электролитов. Роль структуры воды.

2. Общий подход к проблеме гидратации ионов в водных растворах, основанный на рассмотрении обмена ближайших к ионам молекул воды.

3. Результаты проведенного исследования ближней гидратации подтверждаются новыми экспериментальными данными (энтропийные характеристики гидратации, ЯМР, диэлектрические проницаемости в области сверхвысоких частот и др.).

4. Связь сольватации в растворах со структурой растворителя.

5. Изменение ближней гидратации ионов в водных растворах в зависимости от концентрации и состава раствора (высаливание).

6. Механизм обезвоживания и оводнения высаливаемого иона под влиянием высаливателя. Общее уравнение теории.

7. Подтверждение общего уравнения теории высаливания результатами исследования изотопных эффектов самовысаливания.

8. Зависимость обезвоживания и оводнения высаливаемого катиона от его исходной ближней гидратации.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

*О. Н. Гиляров, Б. Н. Буликовский, В. Г. Лебедев,
Л. К. Шубочкин*

ЖИДКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕВОДНЫХ СРЕД

1. Краткая характеристика основных известных типов жидких лазеров — хелатов РЗЭ в органических растворах, красителей, неорганических жидкостей.

2. Пути поиска новых жидких люминофоров.

3. Физико-химическое исследование систем на основе MeG_x — $ЭОГ_x$ —РЗЭ с целью нахождения оптимальных составов квантовых генераторов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

*М. Н. Буслаяа, Е. Т. Дудникова, Т. А. Носова,
В. Г. Цветков*

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ВЫСАЛИВАНИЯ

1. Высаливание как изменение ближней гидратации ионов в водных растворах в присутствии высаливателя. Возможность термодимического исследования этого явления. Механизмы обезвоживания и оводнения.

2. Термодимическое изучение зависимости обезвоживания и оводнения высаливаемого катиона от его ближней гидратации.

3. Подтверждение общего уравнения теории высаливания результатами исследования зависимости высаливания от ближней гидратации аниона высаливателя.

4. Результаты изучения изотопного эффекта самовысаливания по теплотам растворения солей в растворах H_2O и D_2O .

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

*Е. М. Феднева, Ю. А. Буслаяа, В. И. Алпатова,
В. И. Павлов, А. И. Жуков*

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИБОРИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

1. Оксидбориды и боридохлориды переходных металлов представляют собой неизвестный ранее класс неорганических полимеров с цепями металл — кислород и металл — бор, впервые рассмотренных теоретически Е. М. Шусторовичем.

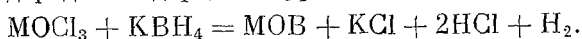
2. Соединения со связями ниобий — бор и тантал — бор получались двумя способами: реакцией боролиза пентахлоридов и оксихлоридов ниобия и тантала с три-*n*-бутилбором и взаимодействием этих соединений ниобия и тантала с гидридоборатами лития, натрия и калия.

3. Реакция боролиза пентахлоридов ниобия и тантала три-*n*-бутилбором протекает с отщеплением хлористого бутила и приводит к образованию ряда промежуточных продуктов и, в том числе, боридохлоридов ниобия и тантала

состава $\text{—MCl}_2\text{B=}$. Изучены химические свойства этих соединений, термическая устойчивость и ИК-спектры.

4. Борозин оксихлоридов ниобия и тантала MOCl_3 три-*n*-бутилбором идет с выделением хлористого бутила и образованием соединений состава $\text{—MOCl—B(C}_4\text{H}_9\text{)—}$, которые при $550\text{—}600^\circ$ теряют молекулу хлористого бутила и превращаются в оксибориды —MOB= . Изучены химические свойства, поведение при нагревании и ИК-спектры оксиборидов.

5. В результате реакции оксихлоридов ниобия и тантала с гидридоборатами лития, натрия и калия также образуются оксибориды ниобия и тантала. Реакция сопровождается образованием хлорида щелочного металла, хлористого водорода и водорода по уравнению



Этим способом можно получать достаточно большие количества оксиборидов.

6. Оксибориды ниобия и тантала устойчивы химически (разлагаются при длительном кипячении с концентрированной серной кислотой + 30%-ный раствор перекиси водорода и крепкими растворами щелочей) и термически (на воздухе не окисляются до 1000°). Оксибориды по свойствам имеют много общего с оксинитридами и диборидами соответствующих металлов.

7. Получены монокристаллы оксиборидов ниобия и тантала, и методом рентгеноструктурного анализа изучена структура этих соединений. Структура оксиборидов ниобия и тантала аналогична структуре оксинитридов этих металлов. Изучены также некоторые физические свойства полученных оксиборидов.

8. Свойства оксиборидов ниобия и тантала, их ИК-спектры, а также результаты рентгеноструктурного анализа позволяют сделать вывод о полимерной природе этих соединений. Сравнение ИК-спектров соединений со связями ниобия и тантала с бором со спектрами соединений со связями тех же металлов с кислородом и азотом приводит к заключению о меньшей кратности связей металл — бор, что согласуется с представлением о незаполненности зон π -уровней в цепях ниобия и тантала с бором.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Ю. А. Буслев, А. А. Кузнецова, Ю. Г. Подволок

СОЛЬВОЛИЗ ОКСИХЛОРИДОВ ВОЛЬФРАМА (VI)
ЖИДКИМ АММИАКОМ
И АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

За последнее время опубликовано значительное количество работ, посвященных изучению реакций галогенидов переходных металлов с жидким аммиаком и алифатическими аминами. Однако данные о взаимодействии оксихлоридов переходных металлов с аммиаком и алкиламинами в литературе отсутствуют. Между тем исследование этих реакций представляет несомненный интерес как с точки зрения получения соединений нового класса, так и для изучения характера связей $W-O$ и $W-N$ в этих соединениях. Кроме того, представлялось важным изучить продукты пиролиза этих соединений с целью исследования возможности их применения в качестве химически и термически устойчивых материалов.

Реакции оксихлоридов вольфрама (WO_2Cl_2 и $WOCl_4$) с жидким аммиаком, а также с первичными и вторичными алифатическими аминами¹ приводят к сольволизу связей $W-Cl$. С жидким аммиаком получены соединения состава $WO_2(NH_2)_2$ и $WOCl(NH_2)_3$. Реакцией $WOCl_4$ с первичными и вторичными аминами получены соединения состава $WOCiNRNHR$ и $WOCiNRNR_2$ соответственно. Взаимодействие WO_2Cl_2 как с первичными, так и со вторичными алкиламинами приводит к образованию соединений состава WO_2NR .

Все полученные соединения, за исключением $WOCiNC_2 \cdot H_5NHC_2H_5$ и $WOCiNC_3H_7NHC_3H_7$, рентгеноаморфны и нерастворимы в обычных органических растворителях. $WOCiNC_2H_5NHC_2H_5$ и $WOCiNC_3H_7NHC_3H_7$ растворимы в хлороформе. Определены их молекулярные веса.

На ИК-спектрах всех соединений наблюдается широкая полоса в области $900-500\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям «бесконечных» цепей $\dots WOWOWO\dots$

На основании ЯМР спектра $WOCiNC_2H_5NHC_2H_5$ подтверждается наличие в соединении двух различных типов

¹ В случае NH_2R радикал $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, а в случае NHR радикал $R = CH_3, C_2H_5$.

связей вольфрам — азот. Наличие в соединениях состава $WOCiNRNHR$ и $WOCiNRNR_2$ двух различных типов связей вольфрам — азот подтверждается также реакциями с этиловым спиртом. При взаимодействии указанных соединений со спиртом группы $-Cl$, $-NR_2(-NHR)$ замещаются на алкоксигруппы, в то время как группа $=NR$ спиртом не вытесняется. Более того, реакцией $WO(OC_2H_5)_4$ с диэтиловым амином получено аминсоединение, содержащее $=NR$ -группу — $WONC_2H_5(OC_2H_5)_2$. Соединения состава WO_2NR не реагируют со спиртом даже при кипячении. Все это указывает на большую химическую прочность связи $W=NR$ по сравнению со связями $W-NR_2$ ($W-NHR$), что представляет несомненный интерес. В литературе не известны алкиламинсоединения, в которых сохранилась бы связь металл — азот в среде спирта.

Показано, что растворы $WOCiNC_2H_5NHC_2H_5$ и $WOCiNC_3H_7NHC_3H_7$ в хлороформе, а также растворы $WO_2NC_2H_5$ и $WOCiNC_2H_5N(C_2H_5)_2$ в диэтилаmine не проводят ток, что находится в соответствии с формулами, приведенными для этих соединений.

Изучен пиролиз синтезированных соединений на воздухе и в инертной атмосфере. На воздухе все они разлагаются до трехоксида вольфрама. В инертной атмосфере продукты взаимодействия оксихлоридов вольфрама с аминами разлагаются при нагревании до 700° с образованием двуоксида вольфрама (с незначительными примесями нитридов и карбидов вольфрама). Нагреванием в инертной атмосфере продуктов аммонолиза $WO_2(NH_2)_2$ и $WOCi(NH_2)_3$ до 600° образуется соединение нового класса — оксонитрид вольфрама WON , отличающийся химической и термической устойчивостью. Получены монокристаллы WON .

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. Н. Яшкичев, В. В. Гончаров, В. Г. Маркова

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ АНИОНОВ ИОДА
И ХЛОРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1. Рассмотрены имеющиеся данные по зависимостям коэффициентов самодиффузии (D_i) ионов-меток натрия, рубидия, цезия, хлора и иода в водных растворах хлоридов калия, натрия и лития от концентрации раствора (c).

2. В предположении возрастания взаимной упорядоченности ионов с ростом концентрации раствора и усиления ближней гидратации ионов высаливателя теория высаливания из водных растворов, развитая О. Я. Самойловым, объясняет наблюдаемые особенности зависимостей $D_i(c)$ исследованных ионов-меток в водных растворах хлоридов калия, натрия, лития.

3. Методом открытого капилляра измерены коэффициенты самодиффузии иона иода (J^{131}) в водных растворах хлоридов калия, натрия, лития и аммония при 25, 30 и 15°.

4. Полученные экспериментально зависимости $D_i(c)$ для аниона иода в водных растворах KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl сопоставлены с ближней гидратацией катионов высаливателя.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин

**О СВЯЗЯХ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ
В СОЕДИНЕНИЯХ РЕНИЯ**

В ряду известных соединений переходных металлов со связями металл — металл (кластеров) соединения рения представляют большой интерес в связи с очень короткими расстояниями Re—Re и рядом характерных структурных типов.

Наши рентгеноструктурные исследования кристаллов, синтезированных В. Г. Троневым, Г. К. Бабешкиной и А. С. Котельниковой, и литературные данные установили наличие укороченных кратных связей Re—Re длиной от

2,21 до 2,42 Å без мостиковых и с мостиковыми атомами в ряде соединений рения со степенью окисления III и II.

Вопрос об условиях образования моноядерных, двухъядерных и трехъядерных соединений рения не ясен.

Определенно установлено лишь то, что образование моноядерных, двухъядерных и трехъядерных треугольных соединений с кратными связями является характерным свойством низковалентного рения со степенью окисления Re(III) и только предположительно для Re(II).

Можно также предположить, что одновременное присутствие в соединении крупного по размерам галогена (Br) во внутренней сфере комплекса и крупного катиона (металла I группы, например: Cs и тетраэтиламмония) во внешней сфере благоприятствует образованию мономеров и препятствует образованию димеров и тримеров, в то время как небольшие по размерам катионы металлов I группы (K) и некоторые плоские органические радикалы (RyH) во внешней сфере благоприятствуют образованию димеров с укороченной четверной связью $\text{Re}\equiv\text{Re}$, даже при наличии крупного лиганда (Br) во внутренней сфере.

Внутренняя сфера димерных комплексов с четверной связью может быть без мостиковых и с мостиковыми атомами и содержать как одинаковые, так и смешанные лиганды, а заряд комплексов может быть отрицательным, положительным и нейтральным при следующих типичных составах: $\text{M}_2[\text{Re}_2\text{X}_8]$, $\text{M} = \text{K}, \text{RyH}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, связь $\text{Re}\equiv\text{Re}$ длиной 2,21—2,24 Å без мостиковых атомов; $[\text{Re}_2(\text{RCOO})_4]\text{Cl}_2$, где RCOO — остатки карбоновых кислот, например пропионовой $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, связь $\text{Re}\equiv\text{Re}$ длиной приблизительно 2,21 Å с 4 мостиковыми карбоновыми группами; $[\text{Re}_2\text{X}_4(\text{RCOO})_2\text{L}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{RCOO}$ — остаток карбоновых кислот, например уксусной CH_3COOH , L — нейтральный лиганд, например H_2O , связь $\text{Re}\equiv\text{Re}$ длиной 2,224 Å с двумя мостиковыми ацетатными группами.

Внутренняя сфера димерных комплексов рения с тройной связью может содержать нейтральные комплексы и смешанные лиганды типа $\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{DTH})_2$, в которых атомы рения находятся поровну в степенях окисления ReII и ReIII; связь $\text{Re}\equiv\text{Re}$ длиной 2,29 Å без мостиковых атомов, а для двухвалентного рения предполагаются комплексные анионы типа $[\text{HX}_4\text{Re}\equiv\text{ReX}_4\text{H}]^{2-}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$,

с длиной связи $\text{Re} \equiv \text{Re}$ 2,21–2,22 Å без мостиковых атомов.

Образование треугольных тримеров с двойной связью $\text{Re} = \text{Re}$ характерно для комплексов $[\text{Re}_3\text{X}_{9+n}]^{n-}$, где $n \leq 3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, при отсутствии крупного катиона (Cs) во внешней сфере для бромидов, за исключением случаев при $n = 1$, $\text{Cs}[\text{Re}_3\text{Br}_{10}]$, а также для соединений со смешанными лигандами, например для $\text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3$, где L — нейтральный лиганд (арсины и фосфины). Во внешней сфере могут быть: Cs^{1+} , Rb^{1+} , $[\text{AsPhMeF}]^{1+}$, пиридиний, хинолиний, тетраэтиламмоний. Длины связей $\text{Re} = \text{Re}$ в треугольнике 2,47 Å.

Между длинами связей $\text{M} - \text{M}$ и порядком связей, получаемых из расчета молекулярных орбит, установлено соответствие: длины связей $\text{M} - \text{M}$ 2,21–2,24 Å отвечают четверным связям: $1\sigma + 2\pi + 1\delta$; длины связей $\text{M} - \text{M}$ около 2,29 Å отвечают тройным связям: $1\sigma + 2\pi$; длины связей $\text{M} - \text{M}$ около 2,47 Å отвечают двойным связям: $1\sigma + 1\pi$. Участие мостиковых ацетатных групп в связях $\text{M} - \text{M}$ практически не влияет на длину четверной связи $\text{Re} \equiv \text{Re}$.

Рений в пиридиниевых тетрахлориде и тетрабромиде, а также в моногидрате ацетохлорида рения находится, вероятно, в степени окисления $\text{Re}(\text{III})$, а не $\text{Re}(\text{II})$, как предполагалось.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Г. Б. Сейфер

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗО-ЦИАНИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ ЯГР

Рассматриваются вопросы влияния химической природы катионов внешней координационной сферы на γ -резонансные спектры ферро- и феррицианидов. Работа входит в проводимый совместно с В. И. Гольданским, Р. А. Стуканом и Б. В. Боршаговским цикл исследований методом ЯГР различных железо-цианистых комплексов.

Делается попытка корреляции между химическим сдвигом линий ЯГР и ионными характеристиками внешне-

сферных катионов M^{n+} . У ферро- и феррицианидов наблюдается различный характер зависимости химического сдвига от напряженности поля, создаваемого внешнесферным катионом. Так, для случая ферроцианидных комплексов имеет место закономерное уменьшение величины химического сдвига по мере увеличения напряженности поля, объяснение чему может быть найдено исходя из поляризационных представлений. В то же время у феррицианидов аналогичный характер зависимости наблюдается только для слабо поляризующих ионов. Сильно поляризующие внешнесферные катионы дают четкую картину инверсии знака производной на кривой такой зависимости.

Различие в характере влияния внешнесферных катионов у ферро- и феррицианидов обнаруживается также и для квадрупольного расщепления линий ЯГР. Ферроцианидные комплексы, имеющие наиболее вероятную структуру правильного октаэдра, вообще не дают квадрупольного расщепления. В отличие от них, феррицианиды дают такое расщепление. При этом для слабо поляризующих ионов щелочных и щелочноземельных элементов имеет место увеличение величины ΔE с ростом напряженности поля внешнесферного катиона, а для сильно поляризующих катионов — уменьшение этой величины.

Различие в спектрах ЯГР ферро- и феррицианидных комплексов связано, по-видимому, с различием в заполнении их АО и значительным отличием поляризационных характеристик Fe^{2+} и Fe^{3+} .

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Г. Е. Бабешкина, А. С. Ботельникова, В. Г. Лебедев

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ РЕНИЯ

Значение химии рения для развития неорганической химии и теории химического строения.

Общая характеристика работ Лаборатории химии редких элементов при высоких давлениях по изучению химии рения. Работы В. Г. Тронева, С. М. Бондина и др.

Химия комплексных соединений четырехвалентного рения. Ацидосоединения. Неэлектролиты. Аминные комплексы. Взаимные переходы. Реакции восстановления.

Соединения рения низких валентностей. Комплексные соединения трихлорида и трибромиды рения. Диспропорционирование. Соединения двухвалентного рения. Хлориды, ацетаты, формиаты.

Физико-химические свойства и строение комплексных соединений рения. Кластеры рения в соединениях рения.

Возможные пути практического использования координационных соединений рения.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Н. С. Николаев, А. Т. Садикова

ВЫСШИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И УРАНА

1. Хемосорбция гексафторидов на фторидах других металлов.
2. Комплексные соединения в системах типа $\text{ClF}_3 - \text{MeF}_6 - \text{MF}$.
3. Комплексные соединения, выделенные из растворов гексафторидов.
4. О структуре гепта- и октафторуранатов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

И. Ф. Аленчикова, Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов

ИОННЫЕ ФТОРИДЫ АЛЮМИНИЯ И d-ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ДИЭЛЕКТРИКИ

1. Диэлектрическая проницаемость фторидов алюминия, железа, никеля, меди.
2. Структура; ионность.
3. Процессы образования фторидных пленок на металлах.
4. Прикладное значение.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Т. Н. Дымова

ХИМИЯ ГИДРИДОАЛЮМИНАТОВ

1. Получение гидридоалюминатов щелочных металлов и некоторые их свойства.

Тетрагидридоалюминаты, MAlH_4 . Гексагидридоалюминаты, M_3AlH_6 .

Плавкость гидридоалюминатов щелочных металлов — основа метода их синтеза из элементов в расплавах.

Опыт получения плавленного тетрагидридоалюмината натрия, NaAlH_4 , в заводских условиях. NaAlH_4 высокой степени чистоты.

2. Реакции гидридоалюминатов.

Конверсия гидридоалюминатов в гидридобораты. Взаимодействие MAlH_4 с B_2O_3 в расплавах.

Получение гидридов натрия и калия высокой степени чистоты при пиролизе гидридоалюминатов.

3. Полигидридоалюминаты, $\text{MAlH}_4 \cdot \text{XAlH}_3$.

Гептагидридоалюминат лития, LiAl_2H_7 , как продукт взаимодействия LiAlH_4 с кислотами Льюиса.

4. Гидридоалюминат магния, $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. Пути получения и некоторые свойства.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

М. Е. Кост

ГИДРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гидриды редкоземельных элементов являются одними из наиболее термостойких соединений водорода. Поэтому они представляют определенный практический интерес.

Нами получены гидриды скандия, иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния и иттербия состава MeH_2 и MeH_3 (в случае Sc, Eu и Yb — только MeH_2).

Изучено взаимодействие полученных продуктов с рядом химических агентов, определена термостойкость (MeH_2 устойчивы до 1000° , MeH_3 — до $200-300^\circ$).

Исследованы рентгеновские и ПМР-спектры. Нейтронографически установлено положение атомов водорода в гидридах церия.

На основании полученных данных обсуждается вопрос о характере связи водорода в гидридах переходных металлов.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Н. Н. Мальцева, З. К. Стерлядкина, Л. С. Алексеева

РЕАКЦИЯ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ГИДРИДОБОРАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Простые и комплексные гидриды переходных металлов I большого периода периодической системы элементов остаются недостаточно охарактеризованными. Для их получения используются обменные реакции солей металлов с гидридоборатами щелочных металлов. Исследование этих реакций представляет и самостоятельный интерес.

2. Применение метода физико-химического анализа, заключающегося в проведении полного анализа продуктов реакции при изменении соотношения реагирующих веществ, позволило установить направления реагирования и подобрать условия получения гидридов: гидрида меди CuH — реакцией CuCl_2 с NaBH_4 в воде; гексамминоникелогидридобората $[\text{N}:(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_2$ — реакцией солей никеля с гидридоборатом натрия в водно-аммиачной среде; двойного гидридобората цинка и калия $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Zn}(\text{BH}_4)_4]_2$ — реакцией хлорида цинка с гидридоборатом калия в среде диэтилового эфира.

3. Исследован ряд свойств полученных гидридов (термическая устойчивость, плотность, отношение к действию кислот), определены параметры кристаллических решеток.

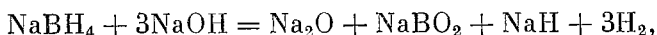
*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. А. Кузнецов, В. И. Михеева

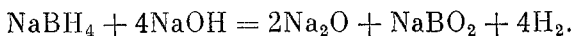
РЕАКЦИИ ГИДРИДОБОРАТА НАТРИЯ С ГИДРООКИСЬЮ НАТРИЯ

1. При попытке построения диаграммы плавкости системы NaOH—NaBH_4 выяснилось, что фазовое равновесие эвтектического типа при $300\text{—}350^\circ$ в этой системе нарушается необратимой реакцией, связанной с бурным выделением водорода.

2. Построением диаграмм состав — свойство (температура превращения, объем водорода, выход водорода в отношении обоих компонентов реакции) показано, что необратимую реакцию можно выразить уравнением



а при избытке гидроокиси натрия —



3. Привлекая данные изучения превращения в системе NaOH—NaBO_2 , можно предположить механизм протекания необратимой реакции, в котором значительная роль отводится образованию продуктов последовательной замены водорода в анионе BH_4^- гидроксильной группой и акцепторным свойствам метабората натрия в отношении окиси натрия.

4. Термический анализ выявляет элементы фазовых диаграмм, образованных продуктами необратимой реакции и избыточными по сравнению со стехиометрией реакции компонентами: образование твердых растворов гидрида натрия в гидроокиси натрия в области до 14% NaBH_4 и эвтектическое равновесие системы $\text{NaBH}_4\text{—NaH}$ при 25—100% NaBH_4 .

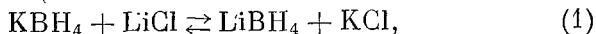
5. Результаты настоящей работы показали возможность распространения метода физико-химического анализа на реакции необратимого типа для выявления сущности протекающих в них превращений.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРИДОБОРАТА КАЛИЯ
С ХЛОРИСТЫМ ЛИТИЕМ

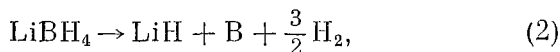
1. За последнее время метод построения диаграммы состояния распространен на системы с участием гидридов: изучен ряд систем эвтектического типа для простых и комплексных гидридов; в системах гидридоборат калия — хлорид калия установлены твердые растворы. Настоящая работа является первой попыткой изучения обменного равновесия с участием гидридов в отсутствие растворителя.

2. По данным термографического изучения при нагревании гидридобората калия с хлористым литием при 140° протекает реакция



ведущая к получению в качестве первых продуктов гидридобората лития и эвтектики KCl—LiCl за счет взаимодействия образовавшегося хлористого калия с еще непрореагировавшим хлористым литием.

3. По мере дальнейшего повышения температуры имеют место превращения: термическое разложение гидридобората лития



ведущее к появлению эвтектики LiH—LiCl , образование твердых растворов на основе систем $\text{KBH}_4\text{—KCl}$ и $\text{LiBH}_4\text{—LiCl}$ и термическое разложение гидридобората калия.

4. Попытки использования обменной реакции (1) для синтеза гидридобората лития путем экстракции продуктов реакции эфиром не дали положительных результатов, по видимому, по причине образования твердых растворов с его участием.

5. Продукты обменного взаимодействия гидридобората калия с хлористым литием с успехом могут применяться для синтеза летучих гидридоборатов металлов путем нагревания с их галогенидами.

6. Работа в целом показала возможность распространения метода физико-химического анализа на реакции обменного типа с участием гидридов, имеющие значение для создания новых методов синтеза комплексных гидридов.

С. М. Архипов, Т. В. Резина

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ЭВТЕКТИКИ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ АЛЮМИНИЯ

Методом термического анализа изучены диаграммы плавкости двойных систем: $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}-\text{AlBr}_3$, $\text{Na}(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{J}-\text{AlJ}_3$. Установлено образование соединений $\text{Me}\Gamma \cdot \text{Al}\Gamma_3$ во всех изученных системах и соединений типа $\text{Me}\Gamma \cdot 2\text{Al}\Gamma_3$ в системах $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Br}-\text{AlBr}_3$ и $\text{CsJ}-\text{AlJ}_3$. Показано, что в системах с участием галогенидов алюминия образуются легкоплавкие эвтектики с температурами плавления: $140-150^\circ$ для хлоридных систем, $85-130^\circ$ для бромидных и $105-165^\circ$ для иодидных систем.

На примере тройной системы $\text{NaJ}-\text{CsJ}-\text{AlJ}_3$ показано, что устойчивость соединений типа $\text{Me}\Gamma \cdot \text{Al}\Gamma_3$ увеличивается от натрия к цезию. Для исследованной системы установлена тройная эвтектика с т. пл. $\sim 100^\circ$. Легкоплавкие эвтектики, образованные галогенидами щелочных металлов и алюминия, могут применяться как растворители для различных соединений, в частности гидридов.

*Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, С. В. Геворкян,
Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюняшян*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ

Физико-химический анализ водосодержащих сложных силикатных систем с применением термографического, кристаллооптического, спектроскопического, рентгеноструктурного и других методов исследования позволил теоретически разработать получение целого ряда ранее неописанных гидросиликатов и организовать производство некоторых из них.

1. Было проведено исследование изотерм растворимости систем: $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{NaOH}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 0,15 и

20°. Разработаны условия выделения гидросиликатов натрия, твердых растворов, впервые получены двойные соли составов $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

2. Исследованы взаимодействия в системе $\text{MeA} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Ga}, \text{Cr}$, а $\text{A} = \text{SO}_4'', \text{Cl}', \text{NO}_3'$, в зависимости от молярного отношения $\text{Me}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$, при различной температуре (20—80°), методами растворимости, измерения плотности, электропроводности, pH растворов и кажущегося объема осадков. Установлено, что при изменении отношения исходных компонентов в этих системах происходит образование целого ряда гидросиликатов: $\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag}_2\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{CdSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{PbSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{PbSi}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ga}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

3. Проведено подробное физико-химическое исследование составов твердых фаз, получены термограммы, ИК-спектры, определены плотности, кривые обезвоживания и коэффициенты преломления. Рассмотрены некоторые вопросы природы воды в гидросиликатах.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

В. Я. Росоловский

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Окислители как соединения с высоким содержанием кислорода и фтора в энергетически активном состоянии. Успехи в создании окислителей определяются быстрым развитием и совершенствованием тонкого неорганического синтеза в области легких элементов.

Существует несколько типов соединений на основе тетраэдрического хлора, отличающихся структурой группы RClO_3 , — ионные перхлораты ($\text{R} = \text{O}$), ковалентные перхлораты ($\text{R} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{OClO}_3$) и перхлорильные соединения ($\text{R} = \text{F}, \text{N}$). К последнему типу относятся перхлориламиды — соли амида хлорной кислоты. Структурной единицей этих веществ служат ионы NClO_3^{2-} или HNClO_3^- .

По стабильности перхлориламиды близки к хлоратам, но чрезвычайно взрывоопасны. Найдена корреляция между структурой перхлориламид-ионов и химическим поведением соответствующих солей.

Некоторые трехвалентные металлы образуют с перхлоратами и нитратами анионные комплексы типа $[\text{Э}(\text{NO}_3)_4]^-$, где $\text{Э} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{V}$. В этих комплексах нитрато- и перхлоратогруппы выступают как бидентатные лиганды, образуя координационные связи с центральным атомом. Синтез солей с подобными анионами осуществлен в среде безводной хлорной кислоты, четырехокси и пятиокси азота. По химическим свойствам эти соединения близки к ковалентным нитратам и перхлоратам.

Пути создания твердых неорганических веществ, содержащих активный фтор. Ионные структуры на основе O_2^+ , ClF_2^+ , NF_2^+ , ClO_2^+ , NF_4^+ , ClO_2^+ и т. п. Некоторые свойства диоксигенильных соединений.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

И. В. Ерицлов

ТЕРМОХИМИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

В Лаборатории окислителей ИОНХ проводится систематическое исследование термодимических свойств производных хлорной кислоты. Исследование проведено в четырех направлениях.

1. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7$.
2. Перхлораты аминов.
3. Безводные перхлораты металлов.
4. Комплексные перхлораты металлов (гидразинаты)

В системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7$ изучены интегральные и дифференциальные теплоты растворения и теплоты образования. Подтверждено наличие соединений HClO_4 , $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующихся в этой системе. Показано, что все эти соединения в жидком состоянии частично диссоциированы. Теплоты смешения Cl_2O_7 с HClO_4 близки к нулю, что указывает на идеальность системы $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{HClO}_4$.

При изучении термодимических свойств ряда перхло-

ратов аминов установлена закономерность в энергиях присоединения хлорной кислоты к аминооснованию, которая может быть использована для оценки теплот образования неизвестных соединений этого класса.

Получение перхлоратов металлов в безводном состоянии связано с большими трудностями, и многие из них еще не выделены. Получены некоторые ранее неизвестные перхлораты и изучены их термохимические свойства. Это позволило произвести расчет энтальпий образования многих перхлоратов, которые в безводном состоянии в настоящее время недоступны.

Изучены теплоты образования некоторых гидразинатов перхлоратов металлов, синтезированных в лаборатории окислителей.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

В. П. Бабаева

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ НИТРИЛА И НИТРОЗИЛА

Соли одноосновных кислот HClO_4 , HSO_3F и HPO_2F_2 с одинаковыми катионами обладают близким строением и похожими свойствами. Теоретический и практический интерес представляют азисоли этих кислот, в частности соли нитрила и нитрозила.

Синтезированы перхлорат и фторсульфонат нитрила и дифторфосфат нитрозила.

Перхлорат нитрила, NO_2ClO_4 , получен различными методами, изучены его свойства. При исследовании растворимости в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{N}_2\text{O}_5$ при 0 и 25° установлено образование ряда соединений на основе перхлората нитрила: NO_2ClO_4 , H_3OClO_4 , $\text{NO}_2\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_2\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Некоторые из указанных соединений выделены и изучены.

Фторсульфонат нитрила, $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$, синтезирован по реакции ангидрида азотной кислоты с безводной фторсульфоновой кислотой. Изучены его химические свойства: поведение при нагревании, реакционная способность. Получен инфракрасный спектр.

Впервые получен дифторфосфат нитрозила NOPO_2F_2 . Разработан метод синтеза NOPO_2F_2 по реакции хлористого нитрила с дифторфосфорной кислотой. Изучены свойства: плотность, поведение при нагревании и др. Получен инфракрасный спектр.

Анализ полученных результатов и имеющихся литературных данных указывает на некоторые закономерности в методах синтеза и свойствах солей нитрила и нитрозила хлорной фторсульфоновой и дифторфосфорной кислот.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

И. В. Никитин

СИНТЕЗ ФТОРИДОВ НЕМЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДЕ

Исследованы реакции фтора с кислородом, азотом и ксеноном в тлеющем разряде в широком интервале скоростей потока смесей реагирующих газов и удельных энергий.

Показано, что в случае синтеза диоксидфторида при низких значениях удельной энергии в разряде достигается стационарная величина степени превращения фтор-кислородной смеси. Повышение удельной энергии приводит к образованию озона вместе с диоксидфторидом.

Продуктом реакции фтора с азотом в смесях с различным содержанием исходных веществ является трифторид азота. Установлена зависимость степени превращения смеси $\text{F}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$ (по объему) от давления в разряде. При давлении около 30 мм рт. ст. достигнуто постоянное значение степени превращения, не менявшееся с повышением давления до 67 мм рт. ст.

Степень превращения всех изученных фтор-азотных смесей в трифторид азота увеличивается с ростом удельной энергии, достигая в отдельных экспериментах 70%.

В отличие от низкотемпературного синтеза диоксидфторида, охлаждение разрядной трубки до -196° не является необходимым условием синтеза трифторида азота.

Взаимодействие фтора и ксенона, взятых в смеси с отношением $F_2:Xe = 1:1$ (по объему), в тлеющем разряде приводит к образованию дифторида ксенона. Установлен вид зависимости степени превращения исходной смеси от удельной энергии.

Предлагаются механизмы изученных реакций.

Институт новых химических проблем АН СССР

И. И. Вольнов

РАБОТЫ ИОНХ АН СССР В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Обзор исследований, выполненных в лаборатории перекисных соединений ИОНХ за период с 1943 по 1968 г. в области синтеза, изучения свойств и реакционной способности неорганических перекисных соединений.

Характеристика состояния исследований в этой области в СССР и за рубежом.

Перспективы развития этого раздела неорганической химии.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

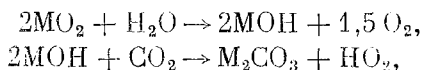
**Т. П. Фирсова, А. Н. Молодкина, Е. Я. Филатов,
Т. Г. Морозова, П. Н. Стасевич**

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕАКЦИИ НАДПЕРЕКИСЕЙ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ И УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

1. Надперекиси щелочных металлов (K и Na) имеют большое практическое значение как основные средства регенерации выдыхаемого воздуха. Исследованием их реакционной способности по отношению к водяному пару и углекислому газу вскрыт ряд общих и частных закономерностей этого процесса.

Установлено, что при температуре, равной 25° и выше,

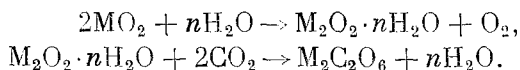
процесс регенерации воздуха описывается следующими основными реакциями:



где $\text{M} = \text{K}$ или Na .

Согласно этим реакциям выделение кислорода является следствием гидролиза надперекиси и поэтому в первую очередь зависит от концентрации водяного пара. Поглощение углекислого газа определяется скоростью образования гидроокиси металла. При этих температурах имеет место полное выделение активного кислорода надперекисей и превращение их в соли угольной кислоты.

2. При температурах ниже 25° процесс регенерации меняет свой механизм. Он складывается из следующих основных реакций:



В этом случае выделяется только надперекисный кислород. Перекисный кислород, составляющий $1/3$ от содержания всего активного кислорода надперекиси, входит в состав новых перекисных соединений — гидратов перекисей и пероксодикарбонатов.

3. Изучены условия образования и наиболее важные физико-химические свойства гидратов перекиси натрия и пероксодикарбонатов натрия и калия, что имеет не только познавательное, но и практическое значение.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

Е. И. Селезнева

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

В течение ряда лет в лаборатории перекисных соединений проводились исследования в области производных пероксодикарбонатов ниобия и тантала щелочных катионов (Li , Na , K , NH_4). В отличие от известных в литературе, нами раз-

работаны новые более рациональные способы синтеза мета- и орто-пероксоединений ниобия и тантала.

1. Получен ряд новых пероксоединений ниобия и тантала различных форм. Установлена закономерность в их образовании. Соединения мета-формы образуются в виде пероксигидратов мета-пероксосолей общего состава $MЭO_4 \cdot nH_2O_2 \cdot mH_2O$; ортопероксоединения — в виде $MЭO_8$, (где $M = Li, Na, K, NH_4$; $Э = Nb, Ta$) с четырьмя атомами активного кислорода в молекуле солей.

2. Выделенные твердые пероксоединения ниобия и тантала идентифицированы различными методами: химическим, рентгенофазовым, термическим и спектроскопическим. Метод пиролиза дал возможность разработать способы получения реактивной чистоты пятиоксидей ниобия и тантала, а также ниобатов и танталатов лития, натрия, калия.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

*Т. А. Добрынина, Б. С. Дзяткевич, Н. А. Аханкина,
А. М. Чернышова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАТОВ ОКИСЕЙ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

1. При взаимодействии гидратов оксидов и некоторых солей щелочных металлов с водными растворами перекиси водорода образуются кристаллосольваты соответствующих перекисей и солей.

2. Для установления состава этих соединений было проведено исследование соответствующих тройных систем: $MOH - H_2O_2 - H_2O$ и $M_2CO_3 - H_2O_2 - H_2O$.

Твердые фазы этих систем были выделены и изучены физико-химическими методами исследования.

3. В системе $LiOH - H_2O_2 - H_2O$ установлено образование следующих соединений: $Li_2O_2 \cdot H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$.

В процессе распада $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ получена фаза гидроперекиси лития ($LiOOH$). Методом ЯМР показано, что это соединение отвечает кристаллопероксигидрату $Li_2O_2 \cdot H_2O_2$.

4. На основании данных исследования перекисных соединений лития были разработаны и внедрены в промышленность в 1953 и 1956 гг. два метода синтеза перекиси лития.

В 1967 г. разработан новый вариант метода синтеза перекиси лития.

5. Исследование тройных систем $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ показало образование пероксигидратов перекисей состава $\text{M}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$. Разработан лабораторный метод синтеза этих соединений и получения из них соответствующих надперекисей с содержанием основного продукта до 90%.

Синтезировано соединение $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$.

6. Исследование тройных систем $\text{Rb}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ показало образование соединений состава $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

7. Существование ряда соединений типа гидратов и пероксигидратов было установлено впервые: $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Cs}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CsF} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

А. В. Ценципер

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ Ca, Sr и Ba

Литературные данные о термической устойчивости перекисных соединений Ca, Sr и Ba, основанные главным образом на результатах дифференциально-термического анализа, не дают достаточного представления об относительной устойчивости этих соединений и тем более о механизме их распада.

Использование кинетического метода, рентгенофазового анализа и парамагнитного резонанса позволило установить следующее.

1. Разложение пергидратов перекисей Ca, Sr и Ba происходит по типу топохимических реакций. Устойчивость этих соединений возрастает, а склонность к превращению MO_2 уменьшается от Ca к Ba. В результате разложения

$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ получают препараты, содержащие значительное количество $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$. Установлено, что кристаллизационная H_2O_2 полностью гетерогенно разлагается и что первичным актом является разрыв водородной связи в пергидрате.

Полученные экспериментальные данные позволили объяснить наблюдаемые закономерности и предложить схему процесса.

2. В отличие от разложения пероксигидратов, скорости разложения октагидратов перекисей остаются постоянными до степени превращения $\sim 40\%$, после чего уменьшаются.

В ряду Ca , Sr , Ba наиболее устойчивым является $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, наименее устойчивым — $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Склонность к гидролизу падает от Ca к Ba .

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

***И. И. Вольнов, С. А. Токарева, Е. Н. Латышева,
В. И. Елиманов, Г. П. Пилипенко***

СИНТЕЗ НАДПЕРЕКИСЕЙ И ОЗОНИДОВ В СРЕДЕ ФРЕОНА

Изучен процесс озонирования KO_2 , Li_2O_2 , MgO_2 и BaO_2 , суспендированных в растворах озона во фреоне-12. Показана возможность синтеза KO_3 чистотой до 80% в одну стадию, минуя процесс экстракции жидким аммиаком и упарки в вакууме.

Впервые синтезированы надперекись лития, LiO_2 , чистотой до 47% , надперекись магния, $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$, чистотой до 80% и озонид бария, $\text{Ba}(\text{O}_3)_2$, содержащий основного продукта до 26% .

Возможность протекания реакций озонирования перекисей лития, магния и бария согласуется со значениями энтальпии и свободной энергии этих реакций, оцененных с помощью метода сравнительного расчета термодинамических величин.

Полученные соединения изучены методом ЭПР и методом рентгенографии для установления их индивидуальности.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

СЕКЦИЯ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Н. П. Лужная

РАЗВИТИЕ РАБОТ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ИОНХ

1. Предпосылки для развития работ по химии полупроводников в ИОНХ — физико-химический анализ, изучение химии редких элементов, кристаллохимические исследования, синтез неорганических соединений.

2. Изучение систем с интерметаллическими соединениями (Г. Г. Уразов, Д. А. Петров, М. С. Миргаловская, Н. Х. Абрикосов, В. И. Михеева), разработка методов получения чистых Se и Te (И. В. Тананаев, В. Г. Тронев), исследование систем с халькогенидами цветных металлов (Г. Г. Уразов, М. А. Соколова, В. Г. Кузнецов).

3. Организация в 1959 г. лаборатории физико-химического анализа полупроводников (Н. П. Лужная, Н. Н. Евсеева), первые работы по изучению систем на основе халькогенидов элементов V группы. Работы по изучению сплавов четверной системы Al—Ga—In—Sb и системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (лаборатория рентгенофазового анализа В. Г. Кузнецова).

4. Возникновение и оформление в ИОНХ собственных направлений по изысканию новых полупроводниковых материалов.

а) Синтез и исследование свойств полупроводниковых соединений на основе бора (З. С. Медведева).

б) Исследование двойных систем, составленных халькогенидами редкоземельных элементов (Е. И. Ярембан, В. Г. Кузнецов, А. А. Елисеев).

в) Изучение кинетики кристаллизации халькогенидных стекол и систем на их основе (С. А. Дембовский).

г) Синтез и изучение свойств тройных полупроводниковых соединений и систем с их участием (Н. П. Лужная, Н. Н. Евсеева, Г. Ф. Никольская, И. С. Ковалева, С. А. Дембовский, В. К. Никитина, С. И. Беруль).

д) Постановка исследований физических свойств полупроводниковых соединений в твердом и расплавленном состоянии (Г. Ф. Никольская).

е) Исследование оптических свойств синтезированных соединений и фаз переменного состава (Е. Л. Зорина).

5. Постановка теоретических работ в области химии твердого тела, в частности полупроводниковых веществ, на основе представлений квантовой химии (Я. К. Сыркин, А. Б. Алмазов, А. А. Левин).

6. Организация спектрально-аналитических работ и развитие исследований по разработке и усовершенствованию методик анализа, определению микропримесей в используемых для синтеза веществах, а также основных компонентов полупроводниковых фаз (В. Л. Гинзбург, А. А. Рецикова).

7. Развитие работ по изучению поверхностных явлений и внешнего фотоэффекта на полупроводниках (В. Б. Лазарев).

8. Развитие преимущественно химических методов синтеза и выращивания монокристаллов — химические транспортные реакции, кристаллизация из растворов в расплавах, использование реакций обмена (Н. П. Лужная, З. С. Медведева, Е. И. Ярембаш, С. И. Беруль).

9. Направленный поиск новых соединений и областей их применения в современной технике, установление широких контактов с отраслевыми институтами.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. Б. Лазарев

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ В РАСПЛАВАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕТАЛЛОВ

1. Одной из фундаментальных проблем теории растворов, полупроводниковых растворов в частности, является определение степени различия силовых полей растворите-

ли и добавки, так как многие свойства растворов (например, растворимость, коэффициенты распределения примесей и др.) определяются именно этой величиной.

2. Экспериментальная оценка соотношения между силовыми полями веществ может быть произведена при изучении влияния добавки на поверхностное натяжение растворителя.

3. Изучение концентрационных зависимостей поверхностного натяжения расплавов представляет единственную реальную возможность для определения адсорбции примесей, играющей существенную роль в формировании свойств полупроводников и металлических сплавов.

4. Исследование поверхностного натяжения и определение адсорбции добавок на границе раздела фаз расплав — газ проведены в расплавах: германий — металл, индий — сурьма, галлий — сурьма, кадмий — сурьма, а также в амальгамах.

5. Сопоставление полученных данных с литературными позволило отметить общность характера адсорбционных закономерностей в расплавах металлов и полупроводников и ряд отличий, характерных для последних.

6. Показана возможность использования явления внешнего фотоэффекта для изучения адсорбционных закономерностей на различных границах раздела фаз и приведены экспериментальные результаты, подтверждающие существование тесной связи между поверхностными и фотоэлектрическими явлениями в расплавах и образующихся из них твердых фазах.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

А. А. Левиц

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В ПОЛУПРОВОДНИКАХ НА ПРИМЕРЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. Теория химической связи как подход к электронной теории твердого тела.

2. Полуэмпирический метод сильной связи (эквивалентных орбит).

3. Выбор полуэмпирических параметров.
4. Общий характер химической связи и структура валентной зоны в кристаллах элементов IV группы.
5. Индивидуальные особенности химической связи и структура зоны проводимости в элементах IV группы.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

С. А. Дембовский

ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

1. Получено более 15 новых двойных и тройных халькогенидных соединений в стеклообразном и кристаллическом состоянии, обладающих низкой подвижностью носителей тока. Изучено 8 диаграмм состояния двойных и тройных систем в области стеклообразования.
2. Разработана систематика стеклообразующих полупроводниковых соединений (на примере 15 соединений). Для большинства рассмотренных халькогенидных соединений координационные числа атомов совпадают с их валентностью, поэтому структуры будут хорошо описываться с точки зрения теории направленных валентностей. Существуют три основные группы стекол:
 - а) цепочечно-увязанные, когда цепь образуется путем сочленения структурных полиэдров через две общие вершины; в вершинах располагаются атомы S, Se, Te; центральными атомами структурного полиэдра могут быть элементы 3—5 группы; структурные полиэдры могут быть тригональными ($AsXJ$, $PSeJ$, $TlAsX_2$, где $X = S, Se, Te$) и тетраэдрическими ($GeSeJ_2$).
 - б) тригонально-увязанные, когда сочленение полиэдров идет по трем вершинам; есть два типа: с отсутствием связи $Me-Me$ и со связями $Me-Me$.
 - в) Тетраэдрически-увязанные, когда сочленение полиэдров идет по четырем вершинам.
3. Уточнены критерии стеклообразования Захарясова и Винтер — Клейн для случая халькогенидных стеклооб-

разующих систем. Показано, что координационное число центрального атома всегда ≤ 4 . Высказывается предположение, что сочленение структурных полиэдров может идти также по ребру (в случае связи Me—Me); количество электронов в p -состоянии $3 \leq P_{эл} \leq 4$.

4. Установление систематики позволяет разработать основы направленного синтеза. Получены три новых типа цепочных стекол.

5. Устанавливается взаимосвязь структуры и свойств термических, механических и электрических. Дается объяснение тугоплавкости, прочности и впервые обнаруженных пьезоэлектрических свойств некоторых халькогенидных соединений в кристаллическом состоянии. Установлено, что $T_{пл}^{\circ}K/T_g^{\circ}K \approx 3/2$, где T_g — температура начала интервала размягчения стекла. Высказывается предположение о взаимосвязи характера плавления (конгруэнтность, инконгруэнтность) и ближнего порядка расположения атомов для халькогенидных соединений типа A^IVB^VI ; $A^{IV}B^VI$; $A^{III}B^VI$.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

З. С. Медведева

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ БОРА

1. Двойные соединения бора с элементами V группы — азотом, фосфором и мышьяком. Системы бор — элемент V группы.

2. Моносоединения бора (BN, BP, BAs) — вещества, принадлежащие к семейству алмазоподобных полупроводников.

3. Субсоединения бора ($B_{12}C_3$, $B_{13}P_2$, $B_{12}As_2$ и др.) — изоструктурные аналоги α -ромбоэдрической модификации элементарного бора.

4. Синтез, выращивание монокристаллов и свойства полупроводниковых соединений бора с элементами V группы. Перспективы применения.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Г. Ф. Шикольская, Н. В. Евфиловский

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

1. Свойства полупроводниковых соединений, в частности электропроводность, определяются химизмом их образования, другими словами, природой их химических связей. На основе диаграммы состояния системы легко понять изменение проводимости любого соединения при нагревании. И, наоборот, исходя из политерм проводимости, можно получить представление о характере образования этих соединений.

2. По своему поведению при плавлении соединения целесообразно разделить на две группы: 1) соединения, у которых в расплаве при определенных температурах сохраняется ближний порядок (химическая природа атомов, геометрия их расположения и абсолютные расстояния между ними); 2) соединения, плавящиеся с разложением или претерпевающие какие-либо изменения в твердом состоянии.

3. У соединений первой группы (рассматриваются CdSnAs_2 , Jn_2Se_3 и Bi_2S_3) энергия активации проводимости расплава практически совпадает с шириной запрещенной зоны в области собственной проводимости. Отсюда можно заключить, что ширина запрещенной зоны таких соединений может приближенно характеризоваться энергией активации расплава. Это дает возможность приблизительно оценить ширину запрещенной зоны соединений в случае, когда трудна очистка полупроводниковых веществ, поскольку примеси почти не влияют на проводимость полупроводников в жидком состоянии.

4. Исследование соединений второй группы, энергия активации проводимости расплава которых значительно отличается от ширины запрещенной зоны твердой фазы, представляет интерес в основном для сложных полупроводниковых соединений (обсуждаются CuJnTe_2 , CuGaTe_2). Взаимодействие в тройных системах изучалось мало, и полученные политермы проводимости могут указать на характер образования таких соединений.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

Е. Л. Зорина

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

1. Зависимость края полосы поглощения от толщины образца в стеклообразных полупроводниках, в слоистых монокристаллических полупроводниках и в полупроводниковых пленках.

Объяснение зависимости края полосы поглощения от толщины образца на основании законов поглощения света в веществе.

2. Возможность применения представлений о прямых и не прямых переходах, справедливых для идеальных кристаллов, к стеклообразным полупроводникам для однозначного определения ширины запрещенной зоны. Стеклообразные As_2S_3 , As_2S_5 , $AsSe$.

3. Зависимость края полосы поглощения от толщины образца в монокристаллическом слое $JnSe$. Однозначное определение энергий прямых и не прямых переходов в $JnSe$ на основании теории прямых и не прямых переходов.

4. Зависимость края полосы поглощения в монокристаллических и аморфных пленках от толщины пленки. Однозначное определение ширины запрещенной зоны для прямых переходов в полупроводниковых пленках: $LiSbS_2$, $NaSbS_2$, $KSbS_2$, $CsSbS_2$, $LiSbSe_2$, $NaSbSe_2$, $KSbSe_2$, $CsSbSe_2$.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

Н. Х. Абрикосов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Для каждой температуры работы термоэлемента требуется полупроводник с определенной шириной запрещенной зоны. С повышением рабочей температуры термоэлемента оптимальная ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается. Проводится приближенный расчет оптимальной ширины запрещенной зоны полупроводника

для разных температурных интервалов работы термоэлемента. Рассматриваются полупроводниковые соединения, перспективные для различных температур, и делается анализ их химического состава, структуры и свойств.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

М. С. Миргаловская

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $A^{III}B^V$ —ДОНОР (АКЦЕПТОР) И СВЯЗЬ ИХ С ПРОЦЕССАМИ ЛЕГИРОВАНИЯ

Рассматриваются вопросы, относящиеся к исследованию характера распределения примесей в кристаллах некоторых соединений $A^{III}B^V$ (обладающих решеткой сфалерита) в зависимости от степени приближения условий кристаллизации к равновесным. Объектами экспериментальных исследований являлись антимолибиды индия, галлия и алюминия.

1. Проведен анализ данных по исследованию диаграмм состояния систем $A^{III}-B^V-B^{VI}$ (донор) и $A^{III}-B^V-A^{II}$ (акцептор), на основании которого сделаны обобщения, относящиеся к специфике фазовых равновесий в системах этих двух групп, а также к характеру образования твердых растворов на основе соединений. Установлена определенная зависимость концентрации носителей от концентрации легирующей добавки, обусловленная природой соответствующего твердого раствора и составом введенной добавки. Сопоставлены данные по равновесным и эффективным коэффициентам распределения легирующих добавок. Показано, что для примесей, у которых $K_{\text{равн}} < 1$, $K_{\text{эфф}}$ в некоторых случаях может быть больше 1. Высказано предположение, что в этом случае $K_{\text{эфф}}$ зависит не столько от равновесий, имеющих место в соответствующей системе, сколько от процессов, протекающих на границе раздела фаз (расплав — кристалл).

2. Рассмотрено влияние физико-химической природы примесных атомов на характер распределения их в слитке и на процесс формирования его. Установлено влияние кристаллографически полярных направлений роста $\langle 111 \rangle$ на $K_{\text{эфф}}$ примесей, который может меняться для некоторых

примесей при изменении направления роста от значений меньше 1 до значений больше 1. Исследованы закономерности роста из легированных расплавов, неограниченных (равновесных форм) и частично ограниченных (неравновесных форм) кристаллов. Приводятся данные зависимости интенсивности проявления «эффекта грани» от степени поверхностной активности легирующей добавки. Рассматривается зависимость величины R от значений $K_{\text{эфф}}$ поверхностноактивных и поверхностноинактивных примесей для полупроводниковых веществ с решеткой алмаза (Ge, Si) и сфалерита ($A^{III}B^V$). Отмечается принципиальное различие возможной степени приближения условий кристаллизации слитка к условиям, обусловливаемым равновесиями, имеющими место в соответствующих системах для указанных двух групп полупроводниковых веществ.

3. Рассмотрен характер распределения примесей в кристаллах, полученных в условиях неравновесной кристаллизации (слитки с примесным каналом). Установлено, что степень относительной однородности материала в канале и вне его зависит от физико-химической природы основного вещества, легирующей добавки и ее концентрации. Показано, что относительная однородность кристалла в канале в общем случае выше, чем вне канала. Исследованием вольт-амперных характеристик диодов, полученных из тянутых $p-n$ -переходов в слитках с примесным каналом, подтверждено более равномерное распределение примесей в участках слитка в области канала. Показана возможность использования «эффекта грани» для получения более однородных кристаллов соединений $A^{III}Sb$.

4. Рассмотрены взаимодействие примесей разного типа проводимости и влияние этого взаимодействия на характер распределения их вблизи тянутых электронно-дырочных переходов. Установлено, что в процессе создания таких переходов имеет место эпитаксиальное наращивание слоя определенной толщины. Показано, что при переходных областях тянутого перехода характер распределения примесей зависит не только от адсорбционных процессов, протекающих на фронте кристаллизации, но и от диффузии атомов (понов) примеси из расплава в кристалл.

5. Высказывается предположение, что закономерности, установленные для процессов роста и легирования кристаллов соединений $A^{III}Sb$, могут быть, видимо, (с учетом особенностей химической связи) распространены на все

соединения типа $A^{III}B^V$. В результате исследований выявлен ряд особенностей, отличающих процессы роста и легирования соединений $A^{III}B^V$ от процессов роста и легирования элементарных алмазоподобных полупроводников.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

Л. Д. Дудкин

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ α -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены некоторые особенности физико-химического строения полупроводниковых соединений d -переходных элементов, связанных со спецификой электронного строения атомов переходных элементов.

1. Рассмотрено влияние возможного взаимодействия между металлическими атомами на электрофизическую природу соединений. Предложен критерий оценки степени взаимодействия d -электронов металлических атомов. Показана возможность изменения характера взаимодействия при легировании и изменении температуры.

2. Рассмотрена взаимосвязь между характером гибридных связей металлических атомов, концентрацией несвязанных d -электронов и электрофизической природой соединений. Рассмотрены условия участия в гибридизации нестабильных электронных оболочек.

3. Рассмотрены некоторые особенности легирования соединений переходных металлов.

4. Показано влияние несвязанных d -электронов и свободных d -состояний на изменение электрофизических характеристик.

5. Рассмотрены основные принципы построения электронно-валентных схем полупроводниковых соединений переходных металлов и выбор наиболее вероятной электронно-энергетической модели.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

В. С. Земелюв

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ОБЛАСТЯМИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В работе на основании термодинамического анализа коэффициентов распределения компонентов между жидкой и твердой фазами в системах германия с элементами III, IV и V групп, проведенного с использованием современных представлений физики полупроводников, теории растворов и физико-химического анализа, показано, что изучение коэффициентов распределения не только расширяет возможности физико-химического анализа систем с ограниченными областями твердых растворов, но и позволяет решить ряд принципиально важных вопросов теории легирования полупроводников. Исключительная роль во взаимодействии между атомами легирующих компонентов при сложном легировании полупроводников принадлежит изменению концентрации свободных электронов в твердом растворе. Обнаружено наличие взаимодействия между противоположно заряженными ионами атомов III и V групп (акцепторами и донорами), являющимися элементами замещения в германии.

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

А. А. Решикова

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СЛОЖНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. При синтезе сложных полупроводниковых соединений проводится химический анализ на основные компоненты для установления или подтверждения состава. Кроме того, имеются попытки раздельного определения свободных и связанных элементов, а также отдельных фаз.

2. Аналитическая химия полупроводниковых соединений имеет свои особенности, которые заключаются в особенности сочетаний элементов, необходимости более высокой точности определения, малой навеске пробы.

3. Как правило, используются все имеющиеся в распоряжении аналитической химии способы. В одном случае это чисто химические методы объемного или весового анализа. В другом случае — физико-химические методы, такие, как полярография, дифференциальная спектрофотометрия, атомно-абсорбционный анализ, потенциометрия.

4. В аналитической группе лаборатории химии полупроводников ИОНХ АН СССР чаще других используется метод комплексонометрического титрования, который удовлетворяет многим требованиям аналитической химии вообще и полупроводниковых соединений в частности. Это — хорошая точность при малой навеске, достаточно четкие изменения окраски индикаторов при визуальном наблюдении, простота проведения анализа, возможность определения одних элементов без выделения сопутствующих. Наряду с комплексонометрией применяются потенциометрия и иодометрия, классические весовой и бихроматный методы.

5. Разработаны методики определения основных компонентов в следующих системах: Bi-As-S , Bi-As-Se , La(Pr, Sm) - Se , La(Pr, Sm) - Te , B - P , B - As , B - P - As , Tl - Cu - Te .

6. Задачи аналитической химии полупроводниковых соединений состоят в дальнейшей разработке оригинальных методик, расширении использования физико-химических методов, внедрении фазового (вещественного) анализа, привлечении более точных методов для определения стехиометрии.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курчатова АН СССР*

Е. И. Ярембаш

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ — ХАЛЬКОГЕН

Обобщены результаты экспериментального исследования систем: La - S , La - Se , La - Te , Ce - Se , Pr - Se , Pr - Te , Nd - Se , Nd - Te , Sm - Te .

1. Основываясь на оригинальных данных и работах других авторов, можно заключить, что в системах Me - S ,

Me — Se, Me — Te количество индивидов закономерно возрастает.

2. Внешнее геометрическое сходство фазовых диаграмм систем Me — Se и Me — Te находится в контрасте со спецификой физических свойств не только аналогичных по составу соединений определенных РЗМ с различными халькогенами, но и соединений различных РЗМ с определенным халькогеном.

3. Кристаллоструктурное сходство формульных аналогов халькогенидов РЗМ (совпадение или близость стехиометрии и структурных мотивов) не распространяется на весь ряд РЗМ от La до Lu, т. е. в явном виде не коррелирует с монотонной последовательностью в изменении величин радиусов трехвалентных ионов Me^{3+} . Отклонения от валентности «3+» (Me^{4+} и Me^{2+}) более свойственны РЗМ в их соединениях с кислородом, но не с серой или теллуридом; исключения редки. Приложение классического понятия валентности к сульфидам, селенидам и теллуридам РЗМ неоправданно, поскольку в большинстве они представляют собой, по-видимому, бертоллидные фазы. Монохалькогениды MeX и соединения типа Me_3X_4 РЗМ цериевой подгруппы — тугоплавкие вещества, проявляющие свойства полуметаллов. Полуторные Me_2X_3 и полихалькогениды (Me_4X_7 , MeX_2 , Me_3X_7 , Me_2Te_5 , Me_4Te_{11} и $MeTe_3$) являются полупроводниками.

5. Результаты рентгенографического исследования системы Se — Te свидетельствуют о существовании гомологических рядов халькогенидов РЗМ с общей формулой Me_nTe_{2n-2} . В полихалькогенидах РЗМ возможна своеобразная «концентрационная» политипия.

6. Многообразие халькогенидов РЗМ объяснено формированием обратных донорно-акцепторных связей между атомами фалькогенов и РЗМ; эти связи наиболее типичны для теллуридов. Тенденция к организации дативных связей уменьшается по мере увеличения порядкового номера РЗМ, в связи с общим уменьшением акцепторной емкости f - и d -орбиталей. Последняя зависит не только от степени заполненности f - и d -уровней, но и от величины эффективного заряда атомного остова РЗМ.

В. Г. Бузнецов, А. А. Елисеев

О КРИСТАЛЛОХИМИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рентгеноструктурные исследования, проведенные нами на монокристаллах и поликристаллах, синтезированных Е. И. Ярембашем с сотрудниками, и литературные данные позволяют произвести классификацию известных халькогенидов РЗМ по 31 структурному типу, включающему координационные, каркасные, цепочечные и слоистые структуры с большими координационными числами для РЗМ — 6, 7, 8, 9, а для халькогена — 4, 6, 12, 13. Возникновение разных структурных типов определяется сложной зависимостью от состава, отношения радиусов аниона и катиона, различий строения электронных оболочек РЗМ и халькогена, определяющих характер связи и энергию образования различных структур и условий получения (полиморфные формы).

Все простейшие халькогениды MX_{1+y} , где $\text{M} = \text{PMЗ}$, $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ (не получен только PmX и LuX), имеют координационный структурный тип NaCl .

С увеличением числа атомов халькогена в соединении образуются:

а) каркасные структуры типа Th_3P_4 , характерные для халькогенидов переменного состава M_{3-y}X_4 при $y \leq 0,33$, с вакансиями в позициях металла, легких РМЗ от La до Dy, в случае сульфидов и селенидов, и до Sm в случае теллуридов; структуры типа Sc_2S_3 , характерные для фаз M_{2+y}X_3 , селенидов и теллуридов некоторых тяжелых РМЗ от Dy до Lu, Sc_2S_3 , Y_2Se_3 , Y_2Te_3 ; вероятно, ряда типов полиморфных модификаций: $\alpha\text{-M}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-M}_2\text{S}_3$, $\delta\text{-Dy}_2\text{S}_3$ и др.;

б) цепочечные структуры типа Sb_2S_3 , характерные для Gd_2Se_3 , Dy_2Se_3 , $\alpha\text{-Nd}_2\text{Te}_3$, Gd_2Te_3 .

в) слоистые структуры типа $\text{Cu}_2\text{Sb}(\text{Fe}_2\text{As})$, характерные для дителлуридов MTe_{2-x} , $\text{M} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$, типа LaSe_2 — для диселенидов La, Se, Nd; типа ErSe_2 — для диселенидов Sm, Gd, Dy, Ho, Er; типа Nd_2Te_5 — для теллуридов от La до Dy; типа NdTe_3 — для трителлуридов от La до Tu и Y.

К слоистым структурам, вероятно, относятся также типы PrS_2 , $\text{La}_4\text{Se}(\text{Te})_7$, $\text{La}_3\text{Se}(\text{Te})_7$, $\text{La}_4\text{Te}_{11}$, характерные для легких РМЗ от La до Nd и YS_2 , где Y — тяжелые РМЗ, но их структуры пока не установлены.

Межатомные расстояния и периоды ячеек в изоструктурных рядах халькогенидов РЗМ уменьшаются с ростом атомного номера РЗМ в связи с лантанидным сжатием, причем в соединениях МХ сжатие усиливается для РЗМ иттриевой подгруппы. Отклонения для халькогенидов Sm, Eu и Yb объясняется их двухвалентным состоянием.

Длины связей М—Х и Х—Х в совокупности с данными для электрических и магнитных свойств халькогенидов РЗМ указывают на смешанный характер связей: преимущественно ионнометаллический в МХ и ионно-ковалентный в остальных соединениях.

Для халькогенидов РЗМ выявлена зависимость некоторых свойств от структуры и валентного состояния. Электропроводность уменьшается, а термо-э.д.с. растет с увеличением как катионных, так и анионных вакансий в твердых растворах; в результате наблюдается переход от металлической к полупроводниковой проводимости. В ряду фаз МХ со структурой NaCl металлический характер электропроводности изменяется на полупроводниковый для SmX, EuX и YbX в связи с двухвалентным состоянием РЗМ в этих соединениях и уменьшением металлической составляющей связи.

Предельное отношение Х:М в полихалькогенидах РЗМ для сульфидов равно 2:1, селенидов 7:3, а для теллуридов — 3:1.

Большое число фаз переменного состава в системах РЗМ—Х, обилие структурных типов с большими координационными числами указывают на участие в связях d и f -орбит РЗМ.

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР*

В. Е. Миронов

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ АЗОТА

Поисками новых тугоплавких материалов, интересных по своим электрическим, магнитным и другим параметрам, начато изучение двойных соединений редкоземель-

ных металлов с элементами подгруппы азота, так называемых нитридов.

Лучше всего исследованы нитриды РЗМ состава 1 : 1, принадлежащие к структурному типу хлористого натрия. Особенности электронного строения этих соединений позволяют ожидать проявления полупроводниковых свойств у нитридов и фосфидов РЗМ.

Синтез нитридов осуществляется непосредственно из элементов или косвенно, через их соединения. Получение монокристаллов тугоплавких соединений осуществляется через газовую фазу, в том числе с использованием веществ-транспортеров. Монокристаллы более низкоплавких соединений (антимонидов, висмутидов) выращивают из расплава.

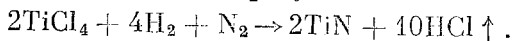
Исследование систем РЗМ — азот, РЗМ — фосфор практически не проведено. Некоторые из полученных нами данных сравниваются с известными для соединений актинидов. Приводятся характеристика изученных свойств моionoнитридов редкоземельных металлов и возможные области их практического использования.

Институт неорганической химии СО АН СССР

***М. И. Айзазов, И. А. Домашнев, Т. В. Резникова,
И. М. Бирсва***

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДА, БОРИДА И НИТРОБОРИДА ТИТАНА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

1. Показана возможность получения нитрида титана из газовой фазы в области гомогенности при восстановлении тетрахлорида водородом в присутствии азота по реакции



2. Установлено, что на состав получаемого осадка не влияет соотношение реагентов в зоне реакции. Фазы переменного состава на основе TiN получаются при изменении температуры реакции. В температурном интервале 1100—1600° С были получены TiN_{0,6}; TiN_{0,6}; TiN_{0,7}; Ti_{0,74}; TiN_{0,8}; TiN_{0,96}. Содержание кислорода порядка 10⁻³ %.

3. Выяснены условия образования фаз переменного состава. Показано наличие двух видов азота в TiN — амми-

ачного и слабосвязанного N^0 . Исследованы тепловые и электрофизические характеристики в температурном интервале $77-1600^\circ K$.

4. Показана возможность получения борида титана при совместном восстановлении $TiCl_4$ и BCl_3 в температурном интервале $900-1600^\circ$.

5. Установлено, что соотношение хлоридов в зоне реакции при атмосферном давлении не влияет на состав получаемого борида титана. В температурном интервале $900-1600^\circ$ бориды титана обнаружены в области гомогенности TiB_2 .

6. Исследована возможность получения нитроборида титана при совместном восстановлении $TiCl_4$ и BCl_3 в присутствии азота. На основании рентгенофазового исследования пикнометрической плотности показано образование непрерывного ряда твердых растворов в системе $Ti-B-N$.

7. Показана перспективность исследования кристаллизации под давлением с целью достижения концентрационного смещения получаемых составов (предварительные результаты).

Институт новых химических проблем АН СССР

Л. А. Егоров

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $InAs - InP$ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

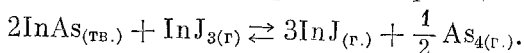
1. В системе $InAs-InP$ образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения во всем интервале концентраций. Перспективным методом получения монокристаллов твердых растворов является метод химических транспортных реакций.

2. Перенос и рост кристаллов твердых растворов осуществлялись в вакуумированных ампулах в двухтемпературных печах. В качестве переносчика применялся под в количестве $1-5 \text{ мг/см}^3$. Выращены монокристаллы $InAs_{1-x}P_x$ размером до 10 мм . Контроль состава осуществлялся по результатам химического и рентгенофазового анализов. Рентгенографически показано, что уменьшение параметра элементарной ячейки от $6,060 \text{ \AA}$ для $InAs$ до $5,850 \text{ \AA}$ для InP хорошо согласуется с правилом Вегарда.

3. Изучена зависимость скорости переноса твердых растворов системы InAs—InP от состава. Полученная линейная зависимость может служить доказательством определенной последовательности протекания основных и промежуточных реакций процесса транспорта.

4. Исследованы зависимости микротвердости, плотности, электропроводности (образцы *n*-типа проводимости) от состава твердых растворов. Экстремальных значений микротвердости и плотности не обнаружено.

5. Изучено гетерогенное равновесие в системе InAs—I₂ при помощи кварцевого манометра Бурдона от 20 до 930°. Показано, что преобладающее равновесие в системе InAs—I₂ характеризуется уравнением реакции:



Приведены некоторые результаты по исследованию равновесия в системах InAs_{1-x}P_x—I₂.

Институт новых химических проблем АН СССР

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные заседания

<i>И. В. Тананаев.</i> Исследования ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР в области химии редких элементов	3
<i>А. В. Бабаева.</i> Развитие химии комплексных соединений платиновых металлов в школе Л. А. Чугаева — И. И. Черняева	4
<i>Е. М. Савицкий.</i> Работы школы Н. С. Курнакова по металлургическим сплавам	4
<i>И. Н. Лепешков.</i> Роль школы Н. С. Курнакова в выявлении и физико-химическом исследовании природных солей	6
<i>В. И. Михеева.</i> Металлиды и гидриды	7
<i>Г. Б. Бокий.</i> Мнимые соединения как основа систематики соединений переменного состава	9

Секция строения простых и комплексных неорганических соединений

<i>М. А. Порай-Кошиц.</i> Некоторые вопросы кристаллохимии комплексных соединений	10
<i>В. И. Белова.</i> Магнитная восприимчивость комплексных соединений некоторых переходных элементов	11
<i>О. Н. Адрианова, И. Ш. Гладкая, И. Ф. Голованова, Т. И. Федотова.</i> Об оптической активности комплексных соединений платины (IV)	11
<i>Л. Н. Эссен.</i> Синтез геометрических изомеров комплексных соединений платины с фенилэтиленом во внутренней сфере	12
<i>Г. В. Дербишер, Н. П. Филатова, А. В. Бабаева.</i> Комплексные нитросоединения платины (II) с серусодержащими лигандами	13
<i>Г. А. Кукина.</i> Рентгеноструктурное исследование этиленовых и π -аллильных соединений платины и палладия	14
	125

Ю. Я. Харитонов, И. К. Дымина, Т. Н. Леонова. Инфракрасные спектры поглощения комплексов платины с аминами	14
М. Е. Дяткина. Состояние расчетов молекулярных орбит сложных неорганических соединений	16
Е. Ф. Шубочкина, М. А. Сейфер. О возможном механизме реакции внутрисферного замещения в диацетотетраминах Rh(III) и Pt(IV)	17
Р. И. Рудый, А. В. Бабаева. Кинетика и механизм реакций диацетодиаминов платины (II) с нитритом калия	18
Г. С. Муравейская, И. И. Антокольская, В. С. Орлова. Геометрическая конфигурация и механизм окислительно-восстановительных реакций нитродиаминов платины с галловодородными и серной кислотами	18
М. И. Гельфман, Н. М. Карпинская, Н. В. Киселева, Н. К. Пухова, В. В. Разумовский, Д. Б. Смоленская. Кислотные свойства и устойчивость комплексов платины (II) с трансактивными лигандами	19
В. Е. Горбунов, В. А. Палкин. Микрокалориметр для измерения теплоемкости в интервале 12—300° К. Теплоемкость <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров дихлородиамминплатины	20
С. И. Гинзбург, Н. Н. Чалисова, М. И. Юзько, Г. М. Сафронкова. Комплексные соединения платиновых металлов с кислородсодержащими неорганическими кислотами и их каталитические свойства	21
Н. А. Езерская. Этилендиаминтетраацетаты платиновых металлов и их использование в аналитической химии	22
В. И. Нефедов, В. А. Фомичев. Электронное строение некоторых кислородсодержащих соединений (по рентгено-спектральным данным)	24
А. С. Анцышкина. Стереохимия формиатных и ацетатных соединений переходных металлов	25
Ю. С. Варшавский, Н. В. Иванникова, Н. В. Киселева, М. М. Сингх, Н. Н. Князева, Т. Г. Черкасова, Н. А. Бузина, В. А. Губанов. О некоторых новых соединениях Rh (I)	26
Г. М. Ларин, А. В. Бабаева, Г. С. Муравейская. Необычные валентные состояния никеля и платины	27
Е. А. Никитина. Современное состояние вопроса о строении гетерополисоединений и координационная теория	28
Р. Н. Щелоков, В. И. Беломестных, И. М. Орлова. Исследование реакций замещения в соединениях уранила тетраацидо-типа	28

<i>Г. В. Элмерт, Г. Т. Болотова.</i> Взаимодействие трибутилфосфиноксида с четырехвалентным ураном в солянокислых и сернокислых средах	29
<i>Ю. Н. Михайлов, В. Г. Кузнецов.</i> Кристаллохимия комплексных галогенидов уранила	30
<i>Л. И. Баранова, В. М. Езучевская, Я. К. Сыркин.</i> Диэлектрическая поляризация кристаллогидратов и клатратов	32

Секция физико-химического анализа солей

<i>М. И. Равич.</i> Условия существования водных растворов солей при повышенных температурах и давлениях	33
<i>А. В. Николаев.</i> Физико-химический анализ экстракционных процессов	34
<i>В. Я. Аносов.</i> Явления высаливания в тройных невязимых системах по данным диаграмм растворимости	35
<i>Л. С. Иткина.</i> Фазовые равновесия в водно-щелочных системах	36
<i>Ф. Е. Боровая.</i> Условия существования водных растворов карбонатов калия и натрия при повышенных температурах	37
<i>Ф. М. Перельман.</i> Применение геометрических методов при исследовании многокомпонентных систем	38
<i>М. Г. Валяшко.</i> Физико-химический анализ и геохимия	39
<i>Г. С. Седельников, Д. В. Буйневич.</i> Физико-химическое исследование и использование солевых богатств Кара-Богаз-Гола	41
<i>О. К. Янагьева.</i> О некоторых свойствах многокомпонентных систем морского типа, исследованных в политермических условиях	42
<i>Э. Б. Штернина.</i> Растворяющее действие водных солевых растворов	43
<i>И. С. Рассонская.</i> Термический анализ солевых кристаллогидратов	44
<i>И. К. Воскресенская.</i> Исследования ИОНХа в области термодинамики расплавленных солей	45
<i>А. Г. Бергман.</i> Комплексообразование в расплавах фосфатов, боратов и других неорганических полимеров	45
<i>В. А. Соколов.</i> О фазовых переходах индивидуальных солей	47
<i>И. С. Домбровская.</i> Конверсия солей в многокомпонентных взаимных безводных системах	47
<i>С. Н. Беруль.</i> Смешанные соли, образующиеся в системах	

из метафосфатов щелочных металлов и высокоплавких окислов	48
<i>И. С. Морозов.</i> Физико-химические основы хлорной металлургии редких металлов	49
<i>В. И. Евдокимов.</i> Физико-химические основы процесса восстановления хлоридов	51
<i>И. Г. Дружинин.</i> О некоторых закономерностях химического взаимодействия карбамидов с кислотами и солями	53
<i>А. Н. Хлапова, Е. С. Ковалева.</i> Термографические и рентгенографические данные о системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaCl}$	54

**Секция физико-химического
анализа металлов и сплавов**

<i>Н. В. Агеев.</i> Сингулярные точки металлических фаз	56
<i>В. П. Шишочкин.</i> Твердость как метод физико-химического анализа	56
<i>Е. С. Макаров.</i> Об изоморфной взаимозаменяемости атомов в кристаллах твердых растворов	58
<i>В. И. Михеева.</i> Исследование сплавов легких металлов в ИОНХе	58
<i>Л. Н. Гусева.</i> Упрочнение металлов при образовании твердых растворов замещения	58
<i>М. С. Модель.</i> Исследование твердых растворов на основе тугоплавких металлов в области малых концентраций добавок	60
<i>Е. М. Савицкий.</i> Физико-химический анализ сплавов тугоплавких и редких металлов	60
<i>В. В. Барон.</i> Исследование диаграмм состояния систем с участием ванадия и ниобия	63
<i>В. Ф. Терехова.</i> Исследование систем редкоземельных металлов	63
<i>М. А. Тылкина.</i> Взаимодействие ренния с элементами периодической системы	64
<i>В. П. Полякова.</i> Физико-химический анализ сплавов благородных металлов	65
<i>И. И. Корнилов.</i> Развитие исследований химии металлических сплавов в ИОНХ АН СССР за 50 лет	65
<i>Л. И. Пряжина.</i> Исследование диаграмм состояния систем на основе никеля	66
<i>П. Б. Будберг.</i> Исследование диаграмм состояния систем на основе титана	67

<i>В. С. Михеев.</i> Исследование диаграмм состояния и состав — механические свойства сплавов титановых систем на основе α -твердого раствора Ti — Al, Ti — Zr	68
<i>Н. М. Матвеева.</i> Исследование диаграмм равновесия металлических систем	69
<i>А. Т. Григорьев.</i> Диаграммы состояния и свойства тройных систем циркония	70
<i>О. С. Иванов.</i> Физико-химический анализ в изучении сплавов урана	70
<i>Т. А. Бадаева.</i> Физико-химический анализ сплавов тория	71

Секция химии редких элементов

<i>Е. И. Сперанская.</i> Физико-химическое изучение фазовых равновесий в двойных системах из оксидов	72
<i>Э. Н. Дейчман.</i> О комплексных фторидах индия	73
<i>И. А. Козьмин, Э. В. Попова.</i> Кристаллическая структура пиперазинового комплекса сульфида молибдена	73
<i>Е. Я. Роде, Г. В. Лысанова, Л. Э. Гохман.</i> Молибдаты редкоземельных элементов и их взаимодействие с молибдатами щелочных металлов	74
<i>Е. Г. Ипполитов.</i> Химия ионных фторидов как материалов для квантовых генераторов и специальной оптики	76
<i>И. И. Башилова.</i> Соединения одно- и трехвалентного таллия с некоторыми элементами шестой группы периодической системы	77
<i>И. В. Тананаев, В. К. Горохов, Н. К. Большакова.</i> Физико-химические исследования средних селенатов алюминия, галлия и продуктов их взаимодействия с селенатами щелочных металлов	78
<i>Е. Я. Роде, В. Н. Карпов, М. М. Иванова, Г. М. Балагина, М. П. Соколова.</i> Вольфраматы редких земель и их взаимодействие с различными оксидами	80
<i>И. В. Тананаев, В. П. Орловский, Г. М. Сафронов, В. П. Ренко, В. И. Пахомов, А. Н. Володина.</i> Кристаллизация ортофосфатов лантана и других редкоземельных элементов методом химических транспортных реакций	81
<i>Г. М. Сафронов, В. М. Скориков, В. Н. Батог, Е. И. Сперанская, В. И. Пахомов, Г. Д. Миткина, Ю. И. Красилов.</i> Выращивание кристаллов на основе оксидов висмута для управления пучком ОКГ	82

<i>О. Я. Самойлов.</i> Вопросы теории гидратации ионов в водных растворах	82
<i>О. Н. Гиляров, Б. Н. Куликовский, В. Г. Лебедев, Л. К. Шубочкин.</i> Жидкие неорганические лазеры на основе неводных сред	33
<i>М. Н. Буслаева, К. Т. Дудникова, Т. А. Носова, В. Г. Цветков.</i> Термохимическое исследование явления высаливания	84
<i>Е. М. Феднева, Ю. А. Буслаев, В. И. Алпатова, В. И. Пахомов, А. Н. Жуков.</i> Получение оксидборидов ниобия и тантала и изучение их свойств	84
<i>Ю. А. Буслаев, А. А. Кузнецова, Ю. Г. Подзолко.</i> Сольволиз оксихлоридов вольфрама (VI) жидким аммиаком и алифатическими аминами	86
<i>В. И. Яшикчев, В. В. Гончаров, В. Г. Маркова.</i> Исследование самодиффузии анионов вода и хлора в водных растворах хлоридов щелочных металлов	88
<i>В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин.</i> О связях металл — металл в соединениях рения	88
<i>Г. В. Сейфер.</i> Исследование железо-цианпстых комплексов методом ЯГР	90
<i>Г. К. Бабешкина, А. С. Котельникова, В. Г. Лебедев.</i> Исследования в области химии рения	91
<i>Н. С. Николаев, А. Т. Садикова.</i> Высшие координационные соединения гексафторидов молибдена, вольфрама и урана	92
<i>И. Ф. Аленчикова, Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов.</i> Ионные фториды алюминия и <i>d</i> -переходных элементов как диэлектрики	92

Секция неорганического синтеза

<i>Т. Н. Дымова.</i> Химия гидридоалюминатов	93
<i>М. Е. Кост.</i> Гидриды редкоземельных элементов	93
<i>Н. П. Мальцева, З. К. Стерлядкина, Л. С. Алексеева.</i> Реакция солей переходных металлов с гидридоборатами щелочных металлов	94
<i>В. А. Кузнецов, В. И. Михеева.</i> Реакция гидридобората натрия с гидроокисью натрия	95
<i>С. В. Запольский, В. П. Михеева.</i> Взаимодействие гидридобората калия с хлористым литием	96
<i>С. М. Архипов, Т. В. Ревзина.</i> Легкоплавкие эвтектики в	

системах с участием галогенидов алюминия	97
<i>Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, С. В. Геворкян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян.</i> Физико-химический анализ в синтезе гидросиликатов	97
<i>В. Я. Росоловский.</i> Достижения в области химии окислителей	98
<i>Н. В. Кривцов.</i> Термохимия производных хлорной кислоты	99
<i>В. П. Бабаева.</i> Синтез и исследование некоторых солей нитрила и нитрозила	100
<i>И. В. Никитин.</i> Синтез фторидов неметаллов в электроразряде	101
<i>И. П. Вольнов.</i> Работы ИОНХ АН СССР в области химии перекисных соединений	102
<i>Т. П. Фирсова, А. Н. Молодкина, Е. Я. Филатов, Т. Г. Морозова, Н. Н. Стасевич.</i> Низкотемпературные реакции пёрперекисей с водяным паром и углекислым газом	102
<u><i>К. И. Селезнева.</i></u> Синтез и физико-химическое изучение свойств перекисных соединений ниобия и тантала	103
<i>Т. А. Добрынина, В. С. Дзяткевич, Н. А. Ахапкина, А. М. Чернышова.</i> Исследование взаимодействия гидратов окисей и солей щелочных металлов с перекисью водорода	104
<i>А. Б. Ценципер.</i> Кинетика разложения перекисей Са, Sr и Ва	105
<i>И. И. Вольнов, С. А. Токарева, Е. И. Лагышева, В. И. Климанов, Г. П. Пилипенко.</i> Синтез надперекисей и озонидов в среде фреона	106

Секция химии полупроводников

<i>Н. П. Лужная.</i> Развитие работ в области химии полупроводников в ИОНХ	107
<i>В. Б. Лазарев.</i> Поверхностное натяжение и адсорбция в расплавах полупроводников и металлов	108
<i>А. А. Левин.</i> Химическая связь и структура энергетических зон в полупроводниках на примере элементов IV группы	109
<i>С. А. Дембовский.</i> Особенности стеклообразования в халькогенидных системах. Структура и свойства	110
<i>З. С. Медведева.</i> Высокотемпературные полупроводники на основе бора	111
<i>Г. Ф. Никольская, И. В. Евфимовский.</i> Некоторые закономерности изменения проводимости полупроводниковых соединений при плавлении	112
<i>Е. Л. Зорина.</i> Некоторые вопросы поглощения света в полупроводниках	113

<i>Н. Х. Абрикосов.</i> Физико-химические основы получения термоэлектрических материалов	113
<i>М. С. Миргаловская.</i> Фазовые равновесия в системах $A^{III}B^V$ — донор (акцентор) и связь их с процессами легирования	114
<i>Л. Д. Дудкин.</i> Некоторые особенности физико-химического строения полупроводниковых соединений <i>d</i> -переходных металлов	116
<i>В. С. Земсков.</i> Полупроводниковые системы с ограниченными областями твердых растворов	117
<i>А. А. Решикова.</i> Методы определения основных компонентов в сложных полупроводниковых соединениях	117
<i>Е. И. Ярембаш.</i> Диаграммы состояния и свойства фаз в системах редкоземельный металл — халькоген	118
<i>В. Г. Кузнецов, А. А. Елисеев.</i> О кристаллохимии халькогенидов редкоземельных металлов	120
<i>К. Е. Миронов.</i> Соединения редкоземельных металлов с элементами подгруппы азота	121
<i>М. И. Айвазов, И. А. Домашнев, Т. В. Резчикова, И. М. Кирева.</i> Получение нитрида, бориды и нитроборида титана из газовой фазы	122
<i>Л. А. Егоров.</i> Кристаллизация твердых растворов системы $InAs - InP$ из газовой фазы	123

Научная конференция по неорганической химии,
посвященная 50-летию института

(1918—1968)

(Тезисы докладов)

Утверждено к печати Институтом общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Сдано в набор 4/IV 1968 г. Подписано к печати 29/IV-1968 г.
Формат 84×108 1/32. Бумага № 1. Усл. печ. л. 6,93. Уч.-изд. л. 6,1.
Тираж 1100 экз. Т-97523 Тип. зак. 345 Бесплатно

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10