

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

**ТРУДЫ АКАДЕМИКА Н. С. КУРНАКОВА И ЕГО ШКОЛЫ
ПО ИЗУЧЕНИЮ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ**

(К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Н. С. КУРНАКОВА)

При чтении трудов Николая Семеновича Курнакова невольно возникает вопрос: неужели все это мог сделать один человек? Наследие Н. С. Курнакова огромно. Он — автор диссертации о соляных варницах, автор второй диссертации о сложных металлических основаниях, автор работ об изоморфизме, о зависимости растворимости солей от содержания в них воды, основатель физико-химического анализа, создатель наиболее совершенного регистрирующего пирометра, основоположник химических исследований Кара-Богаз-Гола, Соликамской соляной толщи и соляных отложений южного Приуралья и Западного Казахстана. Н. С. Курнаков — автор огромного числа работ по исследованию металлических и неметаллических сплавов, создатель оригинального учения о химических диаграммах.

Огромное значение трудов Н. С. Курнакова для науки и народного хозяйства нашей Родины образно охарактеризовал академик Г. М. Кржижановский на одном из заседаний президиума Академии наук СССР в 1936 г.: «говорят «Николай Семенович», а мне в этом слышится «Микула Селянинович» — русский богатырь».

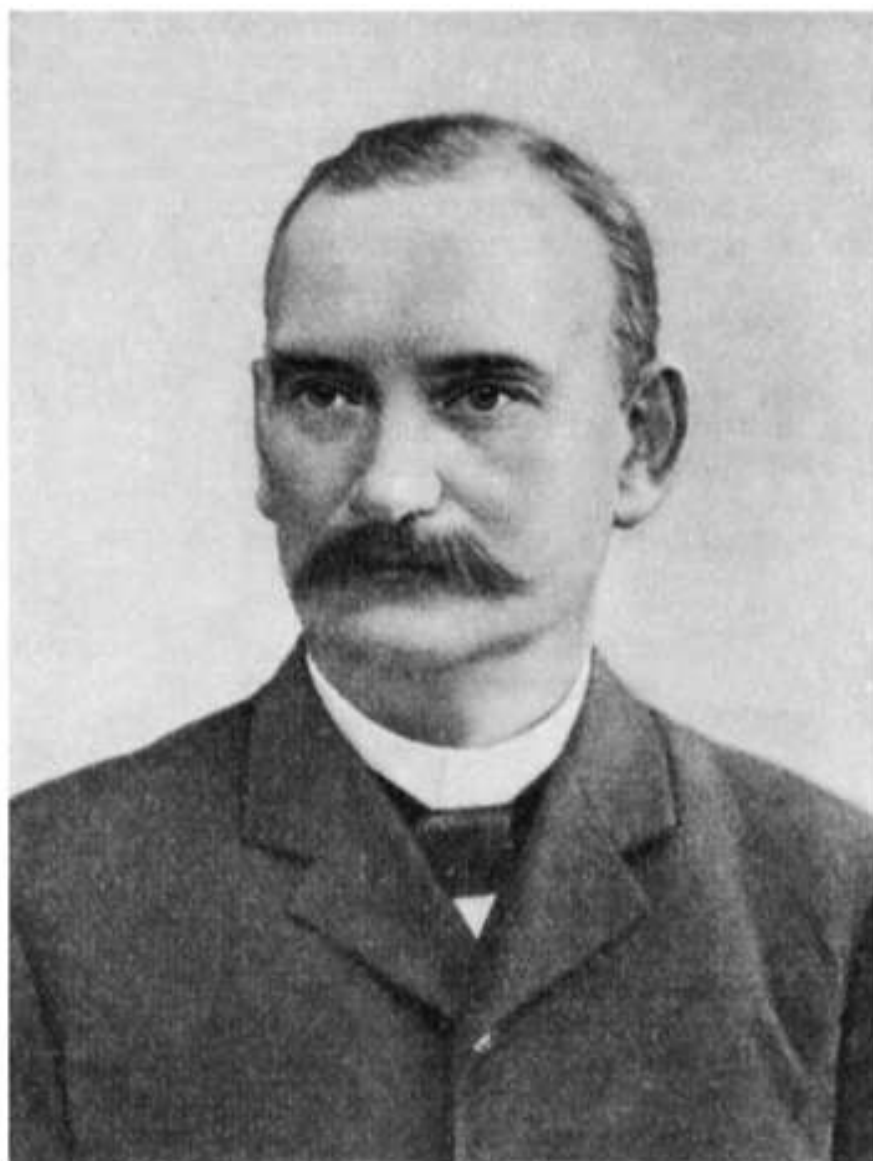
Из многочисленных работ Николая Семеновича Курнакова я выделил для рассмотрения его труды по изучению платины.

Платина привлекала внимание Н. С. Курнакова, так как она была и остается одним из величайших естественных богатств нашей страны. С другой стороны, Н. С. Курнаков заинтересовался платиной и другими металлами платиновой группы потому, что они легко образуют многочисленные комплексные соединения, которые в 80-х годах прошлого столетия оказались в центре внимания многих выдающихся химиков, в том числе и Д. И. Менделеева.

В течение всей своей жизни Н. С. Курнаков не переставал интересоваться металлами платиновой группы, немало сделал для их изучения и для укрепления нашей платиновой промышленности.

**Труды Н. С. Курнакова по комплексным соединениям
платиновых металлов**

Первая крупная работа Н. С. Курнакова, содержащая огромный и глубокий как экспериментальный, так и теоретический материал по химии платиновых металлов «О сложных металлических основаниях», была опубликована в 1893 г. [1]. Она содержит очерк о природе слож-



Николай Семенович Курнаков
(1860—1941)

Фото 1909 г.

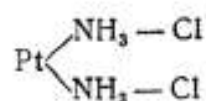
ных металлических оснований, критический разбор существовавших теорий строения этих соединений, всестороннее экспериментальное исследование комплексных соединений платиновых металлов с тиомочевинной и тиацетамидом и исследование строения этих соединений.

Основной чертой данной работы является широта постановки научных вопросов и всестороннее изучение исследуемых объектов. Синтез новых соединений и их химический анализ не удовлетворяли Н. С. Курнакова: он исследовал их кристаллическую структуру и многие физические и химические свойства — растворимость, показатель преломления, кислотные и основные свойства, отношение к различным реагентам.

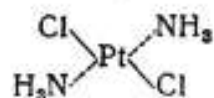
В то время когда Н. С. Курнаков работал над своей диссертацией, в теории строения комплексных соединений еще господствовала теория цецеобразного соединения остатков Бломстранда — Иёргенсена. Новая теория А. Вернера была только что создана и завоевывала свое заслуженное место в науке. Н. С. Курнаков не нашел возможным примкнуть к старой теории, но и не принял целиком новую теорию. В каждой из теорий он находил здоровое ядро и в то же время считал их

недостаточными для объяснения всех известных фактов. Н. С. Курнаков выдвинул свою теорию, которая впоследствии в работах И. И. Черняева нашла отражение в несколько ином преломлении.

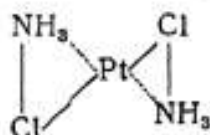
По теории Бломстранда и Иёргенсена при образовании комплексных соединений металл связывается с кислыми остатками через нейтральные остатки. Так, например, формулу соли второго основания Рейзе эти исследователи писали следующим образом:



По Вернеру, центральный атом соединяется непосредственно с кислыми остатками и с нейтральными молекулами:



Н. С. Курнаков считал, что кислый остаток соединяется одновременно и с металлом и с нейтральными молекулами:

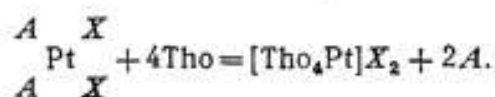


Таким образом, Н. С. Курнаков правильно подметил, что химические функции кислых заместителей зависят не только от металла, но и от тех групп, с которыми связывается металл.

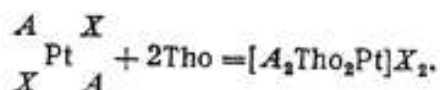
В исследовании Н. С. Курнакова содержатся высказывания, которые в дальнейшем были развиты другими авторами в крупных исследованиях комплексных соединений. Так, мысль об аналогии между сложными и обычными ионами была впоследствии развита Л. А. Чугаевым при изучении пентаминов платины, ионы которых оказались похожими на ионы бария и свинца. Известные работы А. А. Гринберга и его сотрудников в изучении основных и кислотных свойств комплексных соединений имеют своего предшественника в лице Н. С. Курнакова. Исследование показателя преломления комплексных соединений, начатое Н. С. Курнаковым, продолжается ныне в связи с исследованием дипольных моментов.

Весьма существенную часть исследования Н. С. Курнакова составляет разработка проблемы строения сложных оснований. Предметом исследования он выбрал соединения солей платины и палладия с тиомочевинной. В тиомочевине имеются два атома азота и атом серы, которые могут присоединяться к металлу. Н. С. Курнаков привел ряд фактов, доказывающих, что в комплексных соединениях тиомочевинной связь с платиной и палладием осуществляется через серу; атомы азота связываются с кислыми остатками.

В настоящее время для нас представляет большой интерес реакция, открытая Н. С. Курнаковым, при помощи которой можно различать цис- и транс-изомеры соединений платины. Цис-соединения реагируют, по реакции Курнакова, с тиомочевинной следующим образом:



Где A — амин, X — кислотный остаток, Tho — тиомочевина. Транс-изомеры в тех же условиях реагируют иначе:



Это показывает, что цис-соединения обменивают все внутрисферные заместители (адденды) на тиомочевину, в то время как в транс-соединениях замещаются лишь кислые остатки.

Реакцией Н. С. Курнакова пользуются в настоящее время все химики для определения геометрической конфигурации комплексных соединений двухвалентной платины.

Эту реакцию Н. С. Курнаков распространил на тиацетамид (CH_3CSNH_2), который реагирует аналогично тиомочевине.

Работа Н. С. Курнакова «О сложных металлических основаниях» стала классической для химиков-неоргаников и заслуженно пользуется широкой популярностью. Знакомство с ней обязательно для каждого, глубоко изучающего химию комплексных соединений.

Через четыре года после этой работы была напечатана другая очень интересная статья Н. С. Курнакова «О соотношениях между цветом и строением двойных галоидных солей» (1897 г.) [2]. Она посвящена изучению закономерности «повышения» окраски (передвижению от красной к фиолетовой части спектра) при введении в молекулу аммиака и других аддендов. Н. С. Курнаков наряду с другими соединениями синтезировал два ряда новых платиновых соединений:



и



Окраска этих соединений полностью подтвердила указанную закономерность. Окраски аниона и катиона в двойных солях слагаются.

В 1899 г. была напечатана работа Н. С. Курнакова совместно с Н. И. Гвоздаревым «Об этилендиаминовых соединениях палладия» [3]. В этой небольшой работе описываются новые, полученные авторами соединения $\text{PdCl}_2 \cdot en$, где en — этилендиамин ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$), и $\text{PdCl}_2(en \cdot 2\text{HCl})$.

Второе соединение, легко растворимое в воде, разлагается при нагревании, и из раствора выпадают желтые кристаллы первого соединения:



Эта реакция аналогична реакциям хлороплатинитов пиридина и ряда других соединений слабых органических оснований, найденных Андерсеном и Коссой.

Значительно позднее, в 1929 г., была напечатана работа Н. С. Курнакова и И. А. Андреевского «О производных хлористой платотетраминной соли» [4]. Н. С. Курнакова интересовали соединения переменного состава и твердые растворы солей. В этой работе изучалось соединение $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2\cdot 4\text{NH}_3)$, у которого было замечено значительное отклонение от требуемого формулой состава; это объяснялось наличием твердых растворов названного соединения в хлористом платотетраминном

$PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$. Растворимость указанных солей друг в друге в кристаллическом состоянии обусловлена близостью их кристаллических форм. Кристаллографические измерения полученных Н. С. Курнаковым и И. А. Андреевским соединений были произведены А. М. Болдыревой [5]. Эта работа близко примыкает к ряду исследований различного рода соединений переменного состава.

Последняя работа Н. С. Курнакова, касающаяся комплексных соединений платины, выполнена совместно с М. И. Равичем и напечатана в 1935 г. [6] под заглавием «Сингулярная складка в тройной системе: хлористый натрий — хлорная платина — вода». В этой работе исследуются растворимости при различных температурах двух компонентов, образующих химическое соединение. Было установлено, что изотермы полей хлороплатината натрия, алюминиевых квасцов, кислых сульфатов калия, кислой азотноаммониевой соли и основной хромонатриевой соли имеют один и тот же характер. Однако изотермы хлороплатината натрия и других названных солей, изученные при низких температурах, так называемые «ледяные изотермы», — резко различаются. Хлороплатинат натрия образует ясно выраженное сингулярное ребро, в то время как двойные соли не дают сингулярных точек ни на соляных, ни на ледяных изотермах.

Таким образом была установлена особенность в образовании комплексных солей. Впоследствии метод физико-химического анализа, в частности изучение кривых растворимости, нашел широкое применение для изучения комплексообразования (И. В. Тананаев и др.).

Работы Н. С. Курнакова в области химии комплексных соединений, в особенности его ранние работы, предшествовали работам школы Л. А. Чугаева, столь широко развившимся и по праву занявшим первое место в мировой химической науке.

Труды Н. С. Курнакова по изучению сплавов металлов платиновой группы

С начала 900-х годов Н. С. Курнаков приступил к систематическому исследованию металлических сплавов. В сотрудничестве с С. Ф. Жемчужным, а впоследствии со многими своими учениками, Н. С. Курнаков создал большую серию исследований металлических систем. Для этого в 1903 г. Н. С. Курнаков разработал конструкцию нового типа регистрирующего пирометра [7], при помощи которого были проведены термические исследования многочисленных металлических и неметаллических систем. Были также разработаны многие другие методы исследования сплавов: метод твердости, электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления, микроструктуры и другие, были установлены основные закономерности изменения свойств в зависимости от состава двойных металлических систем.

Работы по сплавам проводились в Ленинградском горном институте и в Политехническом институте. В первом была выполнена работа Н. И. Подкопаева [8] по исследованию системы платина — олово; во втором — работа Н. Пушина и П. Лашенко [9] по исследованию системы платина — свинец (обе работы — в 1908 г.). Широкого размаха достигли работы по физико-химическому анализу металлических систем после Великой Октябрьской социалистической революции, когда были организованы Научно-исследовательский институт физико-химического анализа и Институт по изучению платины и других благородных



Сергей Федорович Жемчужный
(1873—1929)

металлов, в котором Н. С. Курнаков возглавлял работы по исследованию сплавов платиновых металлов.

Первыми работами в данной области было исследование системы платина — серебро, выполненное Н. С. Курнаковым совместно с В. А. Немиловым (1926 г.) [10], исследование системы платина — золото, выполненное А. Т. Григорьевым (1928 г.) [11]. В последующие годы эти работы систематически продолжались при непосредственном участии Н. С. Курнакова, а также под его общим руководством его учениками и сотрудниками — В. А. Немиловым, Е. Я. Роде, А. Т. Григорьевым, О. Е. Звягинцевым и др. Были исследованы системы: платина — железо [12], платина — иридий [13], родий — висмут [14], палладий — сурьма [15], платина — медь [16], платина — никель [17], палладий — железо [18], палладий — никель [19], платина — кобальт [20], платина — хром [21], платина — сурьма [22], платина — родий [23], родий — медь [24], палладий — марганец [25], платина — кремний [26], палладий — серебро [27], платина — молибден [28], платина — рутений [29].

Н. С. Курнаков и его сотрудники никогда не ограничивались исследованием системы при помощи одного какого-либо метода, они всегда

изучали возможно большее количество свойств. Помимо термических диаграмм, строились диаграммы твердости, электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления и др. Следует отметить, что для многих названных систем термические диаграммы не могли быть построены из-за тугоплавкости получаемых сплавов. О природе сплавов приходилось судить по диаграмме других свойств.

Исследования перечисленных сплавов показали огромное разнообразие типов диаграмм состояния и диаграмм свойств. Однако можно сказать, что особенно часто повторяющимся свойством этих систем является наличие широких областей твердых растворов. Так, системы платина — железо, платина — иридий, платина — родий, платина — медь, платина — никель и другие дают при затвердевании твердые растворы при всех составах сплавов и их диаграммы ликвидуса являются на всем протяжении плавными кривыми. В других системах области твердых растворов занимают широкие поля на диаграммах свойств.

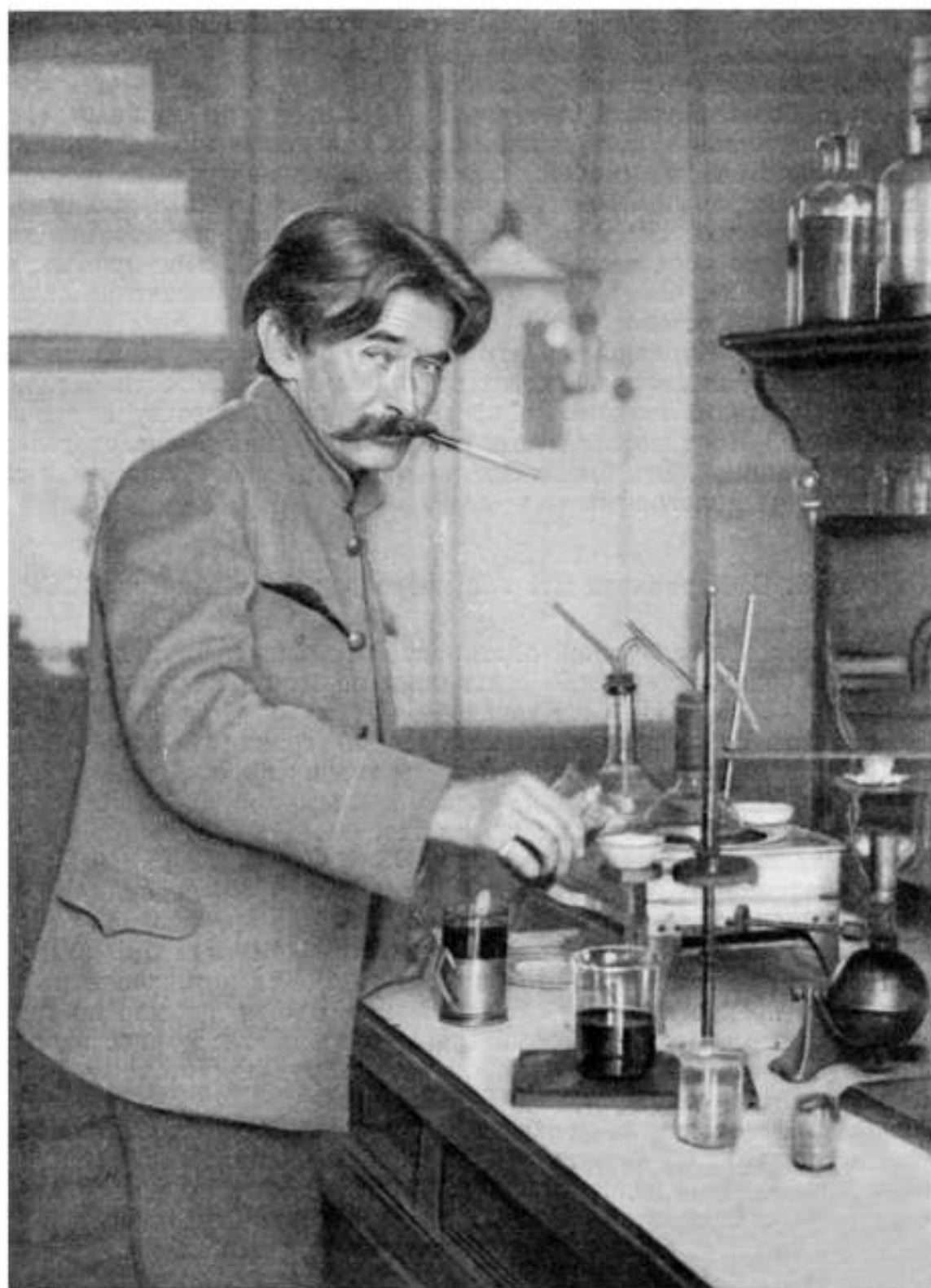
Вторым весьма интересным явлением, широко распространенным во многих системах сплавов, образованных платиновыми металлами, является образование химических соединений при отжиге твердых растворов определенных составов. Так, например, в системе медь — платина литые сплавы дают непрерывный ряд твердых растворов. Но при отжиге при 500° сплавы, содержащие около 50 и 25 атомн. % платины в твердом состоянии, превращаются в новые твердые фазы — химические соединения CuPt и Cu_2Pt .

Аналогичную картину можно наблюдать в системе железо — платина, где при отжиге при 680° сплавы, в которых содержание компонентов приближается к 50 атомным %, образуют химическое соединение FePt .

Подобные явления были установлены также в системе родий — медь и в некоторых других системах. Изучение этих превращений в твердом состоянии представляет большой теоретический интерес, так как связывает явления упорядочения атомов в кристаллической решетке с химическими свойствами сплавов.

Кроме того, исследование превращений в твердом состоянии проливает свет на некоторые, важные в практическом отношении, свойства сплавов. Наконец, наличием интерметаллических соединений объясняются некоторые особенности природного образования — ферроплатины, по составу весьма близкой к соединению FePt .

В 1935 г. после переезда Академии наук СССР в Москву и организации Института общей и неорганической химии путем слияния Института по изучению платины и других благородных металлов, Института физико-химического анализа и Лаборатории общей химии Академии наук СССР была организована специальная лаборатория сплавов благородных металлов. Эту лабораторию возглавлял деятельнейший из сотрудников Н. С. Курнакова в этой области В. А. Немилов. Под его руководством работа по изучению сплавов платиновых металлов продолжалась и после кончины Н. С. Курнакова, до 1950 г., когда В. А. Немилов безвременно скончался. Были изучены не только двойные металлические системы, но также и тройные системы, работы о которых стали публиковаться с 1940 г. Эти исследования, проводившиеся, так же как и ранее, путем изучения некоторых свойств сплавов, представляют собой превосходные монографии. Были изучены системы: платина — медь — никель [29], платина — железо — медь [30], золото — палладий — платина [31], золото — палладий — серебро [32], палладий — никель — хром [33], платина — серебро — палладий [34], палладий — золото — медь [35], палладий — серебро — никель [36], платина — палладий —



Николай Иванович Подкопаев
(1872—1930)

никель [37], платина — палладий — иридий [38]. При этом были изучены двойные системы, входившие в состав тройных, ранее не изученные. К таким системам относятся: палладий — иридий [38] и палладий — медь [39].

Кроме того, были изучены двойные системы: железо — иридий [40], платина — бериллий [41], платина — вольфрам [42], палладий — вольфрам [43], палладий — родий [44].

Накопив большой экспериментальный материал по тройным системам, В. А. Немиллов с сотрудниками обобщил полученные данные. Он отметил отличительные особенности в тройных диаграммах состав — свойство от диаграммы двойных систем. Так, например, в тройных системах механические смеси, образованные твердыми растворами, дают изменения свойств в разрезах в форме кривых линий, а не прямых, как в двойных системах. Отмечены и другие особенности изменения свойств в зависимости от состава.

Работы Н. С. Курнакова и его школы по сплавам металлов платиновой группы далеко превосходят по значимости, строгости методики, всестороннего охвата изучаемого предмета и по количеству изученного материала все, что сделано в этой области другими исследователями, у нас и за границей. Эти блестящие работы составляют гордость и славу советской металлографии.

Работы Н. С. Курнакова для платиновой промышленности СССР

Жалкое положение русской платиновой промышленности до Великой Октябрьской социалистической революции не могло не волновать патриота своей родины Н. С. Курнакова. Почти вся добывавшаяся на Урале платина за бесценок продавалась за границу в сыром виде; свыше 90% капиталов, вложенных в эту промышленность, принадлежало иностранцам; и это в то время, когда уральская платина составляла более 90% мировой добычи этого металла.

Против такого положения выступал Н. С. Курнаков. В 1910 г. при Горном департаменте Министерства торговли и промышленности было созвано совещание для разработки мероприятий по организации очистки (аффинажа) платины в России. Председателем комиссии был назначен проф. Н. С. Курнаков. Однако комиссия уже в самом начале работы должна была прекратить свое существование. Это произошло по требованию германского посла, который заявил, что работы комиссии противоречат русско-германскому торговому договору, по которому Россия не могла запретить вывоз сырья [45, 46].

Только после окончания срока действия указанного договора царское правительство, вняв многократным заявлениям разных лиц и промышленных организаций о недопустимости и невыгодности полной зависимости русской платиновой промышленности от иностранцев, издало 20 декабря 1913 г. закон о вывозных пошлинах на сырую платину. Через год, во время войны, был запрещен вывоз сырой платины за границу частными лицами и была разрешена постройка аффинажного завода в Екатеринбурге.

Метод получения чистой платины из сырой платины для строящегося завода разрабатывали в лаборатории Н. С. Курнакова его ученики Н. И. Подкопаев и Н. Н. Барабошкин. Последний был строителем завода и затем его руководителем.

В 1918 г. при Академии наук был основан Институт по изучению платины и других благородных металлов. Его основателем и директором



Владимир Александрович Немиллов
(1891—1950)

был проф. Л. А. Чугаев. В работе Института деятельное участие принял также Н. С. Курнаков, руководивший работами по металлографии. В 1922 г. Л. А. Чугаев скончался, и директором института был избран Н. С. Курнаков.

Еще Л. А. Чугаев начал переговоры с трестом «Уралплатина» о работе Института для промышленности. В ноябре 1922 г. переговоры завершились договором, на основе которого были начаты систематические научно-исследовательские работы по аффинажу и анализу платиновых металлов. Организаторский талант Н. С. Курнакова проявился здесь во всем блеске. В то время аффинажный завод выпускал только платину. Остальные металлы платиновой группы: палладий, родий, иридий, рутений и осмий оставались в отходах производства — «платиновых остатках». Методы переработки остатков не были известны: иностранные аффинеры держали их в секрете. Необходимо было продолжить работу, начатую Н. И. Подкопаевым и Н. Н. Барабошкиным, и распространить ее на все металлы платиновой группы. Н. С. Курнаков привлек для работ по аффинажу сотрудников Института платины:

С. Ф. Жемчужного, Н. И. Подкопаева, И. И. Черняева, В. В. Лебединского, С. Е. Красикова, Э. Х. Фрицмана, Н. К. Пшеницына и других и организовал из них аффинажную комиссию под своим председательством. Секретарем комиссии во все время ее существования (1922—1935 гг.) был Н. К. Пшеницын. В качестве представителя «Уралплатины» в Институт платины был командирован инженер О. Е. Звягинцев. Для выполнения отдельных заданий комиссии Н. С. Курнаков привлекал также В. П. Ильинского, К. Ф. Белоглазова и др.

В результате работы аффинажной комиссии Платинового института в течение 12 лет была разработана технология получения в чистом виде всех металлов платиновой группы и был усовершенствован метод получения самой платины. Параллельно с комиссией работала научно-исследовательская лаборатория аффинажного завода, разработавшая заводские способы получения палладия и иридия на основе известных методов Вильма и У. Гиббса. Комиссия и заводская лаборатория вводили новые, более совершенные методы аффинажа. Так, например, метод получения платины, о котором говорилось выше, основанный на работах К. Клауса, был заменен новым оригинальным и быстрым методом И. И. Черняева, через некоторое время и этот метод самим автором был значительно усовершенствован. Метод выделения чистого родия, основанный на получении пентаминовой соли Клауса, был детально и тщательно разработан В. В. Лебединским и в течение ряда лет применялся на заводе. Однако в 1928 г. В. В. Лебединский предложил другой, более совершенный метод получения родия при помощи открытой им триаминовой соли родия.

Способ получения иридия Гиббса — Барабошкина, применявшийся в 1923—1928 гг., был заменен новым оригинальным методом, разработанным Н. К. Пшеницыным, С. Е. Красиковым и В. В. Лебединским. Благодаря упорной работе аффинажной комиссии и тесной связи ее с заводом советская платиновая промышленность получила к началу 30-х годов возможность выпускать все металлы платиновой группы в чистом виде. Чистота этих металлов не уступала, а в некоторых случаях значительно превосходила чистоту металлов, выпускаемых иностранными фирмами [47].

Параллельно с аффинажной комиссией Н. С. Курнаков организовал в 1922 г. вторую комиссию — аналитическую, назначением которой была разработка методов химического анализа руд, сырой платины, полупродуктов и продуктов аффинажа. В качестве председателя комиссии Н. С. Курнаков пригласил Б. Г. Карпова, заведующего лабораторией Геологического комитета. В состав комиссии, кроме председателя, входили: Н. С. Курнаков, Н. И. Подкопаев, С. Ф. Жемчужный, А. Т. Григорьев, В. В. Лебединский (секретарь), И. И. Черняев и О. Е. Звягинцев. Привлекались иногда и другие лица, например М. М. Стукалова, С. Е. Красиков.

Наиболее трудной задачей, которую должна была разрешить аналитическая комиссия, была разработка методик анализа сырой платины и нерастворимых остатков. Эта задача была разрешена в первую очередь. Необходимо было также контролировать заводские методы анализа, для чего следовало разработать методы анализа аффинированных металлов и полупродуктов аффинажа. В течение 1922—1934 гг. комиссия предложила множество различных методик, в основном обеспечивших производство.

Труды комиссии печатались в Известиях Института платины [48, 49] и вышли отдельной книгой (в 1926 г.).



Николай Николаевич Барабошкин
(1880—1935)

В 1926 г. в Институте платины начала проводиться работа по изучению химически чистых и выпускаемых заводами платиновых металлов и их сплавов. Н. С. Курнаков организовал третью комиссию — металлографическую, объединявшую эти работы. В нее вошли Н. С. Курнаков (председатель), В. А. Немилов, С. Ф. Жемчужный, А. Т. Григорьев, Е. Я. Роде и др. В результате работы этой комиссии были подробно исследованы состав и свойства чистых платиновых металлов, торговых сортов советской и заграничной платины и ее сплавов и даны рекомендации по стандартизации металлов.

Исследования показали, что торговые сорта заграничной, особенно немецкой, платины и ее сплавов весьма часто имели не соответствующий маркам состав и невысокие качества. Труды металлографической комиссии частично опубликованы в Известиях Института платины [50].

Таким образом, благодаря организаторскому таланту и умелому руководству Н. С. Курнакова, Институт платины охватил все стороны платино-аффинажного дела в СССР и создал прочную основу для развития платино-аффинажного производства и рационального применения

Работы Н. С. Курнакова и его школы по изучению платиновых минералов и руд

Не только искусственные сплавы платины интересовали Н. С. Курнакова. Его внимание привлекали также естественные образования, подобные сплавам: самородная платина, осмистый иридий и другие минералы. Первой работой в этом направлении, выполненной в лаборатории Н. С. Курнакова в Политехническом институте, было исследование самородной платины, проведенное С. Ф. Жемчужным и напечатанное в 1920 г. [51]. Оно является поистине замечательным и послужило образцом для очень многих минералогических работ.

С. Ф. Жемчужный должен был установить, образовались ли платиновые самородки, найденные на Урале, путем затвердевания расплавленной массы или они выкристаллизовались из водных растворов. Он изучил 16 самородков различных уральских месторождений, исследовал их химический состав, микроструктуру, удельный вес и твердость по Бринелю в естественном и отожженном состоянии. На основании тщательного изучения микроструктуры самородков С. Ф. Жемчужный считал, что «по структуре своей они (самородки) не отличаются от металлических сплавов, компоненты которых способны к образованию ряда твердых растворов, различных концентраций». «Исследование твердости обнаружило значительное ее увеличение по сравнению с чистой платиной.

Столь сильное возрастание твердости, наблюдаемое обычно в сплавах в случае образования твердых растворов, точно так же приводит к заключению, что самородная платина представляет твердый раствор металлов платиновой группы и железа (отчасти меди и никеля)». Присутствие внутри платиновых зерен хорошо окристаллизованного осмистого иридия тоже указывает на то, что осмистый иридий выделяется из расплавленного состояния перед началом кристаллизации основной платиновой массы. К тому же выводу склоняет наблюдателя и наличие внутри платиновых самородков газовых включений. Они могли выделиться из расплавленной массы, в которой были растворены, в момент затвердевания и не успели уйти из нее. Это явление часто наблюдается в металлах при переходе их из жидкого состояния в твердое. «Совокупность всех этих данных является несомненным доказательством того, что платина выделилась из расплавленного состояния в период остывания магмы, в которой она была растворена».

Выводы этого прекрасного исследования были впоследствии подтверждены С. Ф. Жемчужным при изучении им золотых самородков [52]. Самородное золото, в отличие от платины, оказалось иным, чем сплавы золота, и несомненно кристаллизовалось из водных растворов.

Работу С. Ф. Жемчужного по изучению самородной платины продолжали ученик Н. С. Курнакова, ныне член-корреспондент Академии наук СССР, А. Г. Бетехтин [53] и Б. Г. Карпов [54]. Они установили, что самородная платина некоторых месторождений не однородна по своей толще: наружные слои ее обогащены железом и медью. Это объясняется явлениями «цементации» платины медью и железом извне, подобно тому, как железо науглероживается, «цементируется» при нагревании в угольном порошке. А. Г. Бетехтин установил особые разновидности платины, названные им купроплатиной и никелистой платиной.

Другой распространенный минерал платиновой группы — осмистый иридий — был исследован по заданию Н. С. Курнакова О. Е. Звягинцевым [55]. Было установлено, что осмистый иридий различных место-

рождений представляет твердый раствор иридия и других металлов в осмии с сохранением гексагональной кристаллической решетки последнего. В 1932 г. была открыта новая разновидность осмистого иридия — рутениевый сысертскит [56] в Забайкалье и изучены образчики осмистого иридия с Северного Кавказа [57]. Рентгеновские исследования всех образцов осмистого иридия были проведены Б. К. Бруновским [58].

В 1934 г. О. Е. Звягинцев [59] открыл новый минерал ауросмирид, содержащий металлы платиновой группы. В отличие от осмистого иридия он обладает кубической кристаллической решеткой иридия и является твердым раствором осмия и золота в иридии. В 1938 г. тот же автор [60] установил наличие в нерастворимых остатках от аффинажа сырой уральской платины другого минерала с кубической решеткой, содержащего: 65,4% Ir, 31,2% Os, 1,8% Rh. Этот осмистый иридий представляет твердый раствор осмия и родия в иридии с кристаллической решеткой куба с центрированными гранями, характерной для иридия.

Все эти работы пролили свет на природу и генезис платиновых минералов и установили широкое распространение среди них твердых растворов.

В 1923 г. было обнаружено наличие платины и палладия в медно-никелевых сульфидных рудах некоторых советских месторождений. Первые анализы этих руд проводились параллельно в Геологическом комитете Б. Г. Карповым и в лаборатории Н. С. Курнакова в Ленинградском горном институте Н. И. Подкопаевым при участии О. Е. Звягинцева. Н. С. Курнаков с пристальным интересом следил за этими работами, а также за исследованиями по металлургии этих руд, проводимыми проф. Н. П. Асеевым в Ленинградском горном институте.

Исследования этих руд после 1926 г. были прекращены и возобновились лишь в 1937 г. Н. С. Курнаков поддержал обращение промышленных организаций в Институт общей и неорганической химии Академии наук СССР с просьбой помочь в разработке технологии получения платиновых металлов из сульфидных медно-никелевых руд. Однако, вследствие преклонных лет, Н. С. Курнаков уже не мог принимать непосредственного участия в этом важном деле. Работа была завершена сотрудниками платинового отдела указанного института совместно с работниками промышленности, когда Н. С. Курнакова уже не было в живых.

* * *

Все работы Н. С. Курнакова по платине характеризует основная черта его творчества: объединение разработки глубоких теоретических вопросов с практически важными исследованиями. Так было в работах по соляным равновесиям в водных растворах, давших чрезвычайно ценные теоретические выводы и одновременно приведших к использованию соляных водоемов Кара-Богаз-Гола, соляных и содовых озер и др. Так было при изучении легких сплавов, сплавов высокого сопротивления и многих других объектов.

То же самое необходимо отметить и в исследовании платиновых металлов. Теоретически весьма существенные работы Н. С. Курнакова по комплексным соединениям представляют крупные достижения в познании строения молекул и для понимания природы химической связи. В то же время они дали ощутительный толчок развитию аффинажного

дела в России. Развитие работ Н. С. Курнакова и его школы по изучению двойных и тройных систем сплавов платиновых металлов привело к крупным обобщениям в области теории металлических сплавов.

Эти работы также дали практические результаты, так как они позволили предложить новые сплавы для техники, разъяснили некоторые явления, происходящие при обработке технических сплавов, позволили рационально экономить драгоценные металлы, применяемые для различных целей и т. д.

Наконец, теоретически интересные геохимические работы учеников и сотрудников Н. С. Курнакова привели к практически важным выводам о правильном выборе технологии переработки сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков. О сложных металлических основаниях. Диссертация, представленная в Совет Горного института для получения звания профессора по кафедре химии. ЖРХО, 25, 565, 693 (1893), Горный журн. 4, 406 (1893). См. также Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, т. I, стр. 7 (1938).
2. Н. С. Курнаков. О соотношении между цветом и строением двойных галоидных солей. ЖРХО, 29, 643, 706 (1897), см. также Собр. избр. работ, т. I, стр. 119 (1938).
3. Н. С. Курнаков и Н. И. Гвоздарев. Об этилендиаминовых соединениях палладия. ЖРХО, 31, 691 (1899). Переиздано в Собр. избр. работ, т. I, стр. 148 (1938).
4. Н. С. Курнаков и И. А. Андреевский. О производных хлористой платотетраминной соли. Изв. Ин-та по изуч. платины и других благородных металлов, вып. 7, 161 (1929).
5. А. М. Болдырева. Исследование кристаллов диаминовых и тетраминовых дихлоридов палладия и платины. Там же, 170 (1929).
6. Н. С. Курнаков и М. И. Равич. Сингулярная складка в тройной системе: хлористый натрий—хлорная платина—вода. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 7, 211 (1935). Перепечатано в Собр. избр. работ, т. I, стр. 493 (1938).
7. Н. С. Курнаков. Новая форма регистрирующего пирометра. ЖРХО, 36, 541 (1904). Изв. СПб. Политехнич. ин-та, 1, 183 (1904). Перепечатано в Собр. избр. работ, т. I, стр. 171 (1938).
8. Н. И. Подкопаев. Сплавы платины с оловом. Зап. Горного ин-та, 1, 223, (1908); ЖРХО, 40, 249 (1908).
9. Н. Пушин и П. Лашенко. О сплавах платины со свинцом. Изв. СПб. Политехн. ин-та, 10, 267 (1908); ЖРХО, 41, 23 (1909).
10. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Твердость, микроструктура и электропроводность сплавов платины с серебром. Изв. Ин-та по изуч. платины, вып. 4, 306 (1926). Перепечатано в Собр. избр. работ, т. 2, стр. 294 (1939).
11. А. Т. Григорьев. О сплавах платины с золотом. Изв. Ин-та по изуч. платины, вып. 6, 184 (1928).
12. В. А. Немилов. Твердость, микроструктура и температурный коэффициент электросопротивления сплавов платины с железом. Там же, вып. 7, 1 (1929).
13. В. А. Немилов. О сплавах платины с иридием. Там же, вып. 7, 13 (1929).
14. Е. Я. Роде. О сплавах родия с висмутом. Там же, вып. 7, 21 (1929).
15. А. Т. Григорьев. О сплавах палладия с сурьмой. Там же, вып. 7, 32 (1929).
16. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. О сплавах платины с медью. Там же, вып. 8, 5 (1931). Перепечатано в Собр. избр. работ, ч. 2, стр. 302 (1939).
17. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. О сплавах платины с никелем. Там же, вып. 8, 17 (1931). Перепечатано в Собр. избр. работ, ч. 2, стр. 312 (1939).
18. А. Т. Григорьев. Сплавы палладия с железом. Там же, вып. 8, 25 (1931).
19. А. Т. Григорьев. О сплавах палладия с никелем. Там же, вып. 9, 13 (1932).
20. В. А. Немилов. О сплавах платины с кобальтом. Там же, вып. 9, 23 (1932).
21. В. А. Немилов. О сплавах платины с хромом. Там же, вып. 11, 125 (1933).
22. В. А. Немилов и Н. М. Воронов. О сплавах платины с сурьмой. Там же, вып. 12, 17 (1935).

23. В. А. Немилов и Н. М. Воронов. О сплавах платины с родием. Там же, вып. 12, 27 (1935).
24. О. Е. Звягинцев и Б. К. Бруновский. О сплавах родия с медью. Там же, вып. 12, 37 (1935).
25. А. Т. Григорьев. О сплавах палладия с марганцем. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 7, 75 (1935).
26. Н. М. Воронов. Физико-химическое исследование системы платина—кремний. Изв. Сектора платины, вып. 13, 145 (1936).
27. Е. Я. Роде. О сплавах палладия с серебром. Там же, вып. 13, 167 (1936).
28. В. А. Немилов и Н. М. Воронов. Сплавы платины с молибденом. Там же, вып. 14, 157 (1937).
29. В. А. Немилов и Т. А. Видусова. Исследования в области тройной системы: платина—медь—никель. Там же, вып. 17, 111 (1940).
30. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. Исследование системы платина—железо—медь. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 14, 263 (1941).
31. В. А. Немилов, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пуцкына. Исследование системы золото—палладий—платина. Изв. Сектора платины, вып. 20, 176 (1947).
32. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Т. А. Видусова. Исследование системы золото—палладий—серебро. Там же, вып. 20, 225 (1947).
33. В. А. Немилов, Т. А. Видусова и В. К. Никитина. Исследование сплавов системы палладий—никель—хром. Там же, вып. 22, 175 (1949).
34. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Исследование системы платина—серебро—палладий. Там же, вып. 23, 104 (1949).
35. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Исследование системы палладий—золото—медь. Там же, вып. 24, 35 (1949).
36. В. А. Немилов и Т. А. Струнина. Исследование системы палладий—серебро—никель. Там же, вып. 24, 15 (1949).
37. В. А. Немилов и Т. А. Видусова. Исследование системы платина—палладий—никель. Там же, вып. 24, 5 (1949).
38. В. А. Немилов и Т. А. Видусова. Исследование системы платина—палладий—иридий. Там же, вып. 25, 145 (1950).
39. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. О сплавах палладия с медью. Там же, вып. 24, 46 (1949).
40. В. А. Немилов и Т. А. Видусова. Твердость и микроструктура сплавов железа с иридием. Там же, вып. 20, 240 (1947).
41. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. О сплавах платины с бериллием. Там же, вып. 21, 239 (1948).
42. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. О сплавах платины с вольфрамом. Там же, вып. 21, 234 (1948).
43. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. О сплавах палладия с вольфрамом. Там же, вып. 23, 101 (1949).
44. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. О сплавах палладия с родием. Там же, вып. 25, 138 (1950).
45. О. Е. Звягинцев. К столетию русской платины. Изв. Ин-та по изуч. платины, вып. 5, 5 (1927).
46. Н. С. Курнаков. К столетию русской платины (Извлечение из протоколов заседаний Платинового института). Там же, вып. 5, 362 (1927).
47. Н. С. Курнаков и Н. И. Подкопаев. О работе Платинового института по изучению металлов платиновой группы (содержание доклада V Менделеевскому съезду по чистой и прикладной химии, посвященному памяти А. М. Бутлерова, Казань, 18 июня 1928 г.). Там же, вып. 7, 328 (1929).
48. Труды аналитической комиссии Платинового института. Там же, вып. 4 (1926).
49. Труды аналитической комиссии Платинового института. Там же, вып. 9, 91 (1932).
50. Труды металлографической комиссии Платинового института. Там же, вып. 9, 118 (1932).
51. С. Ф. Жемчужный. Исследование структуры самородной платины. Пгр., 1920, Материалы для изучения естественных производительных сил России, издаваемые Комиссией при Российской Академии наук, № 38.
52. С. Ф. Жемчужный. Физико-химическое исследование золотых самородков. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 2, вып. 1 (1922).
53. А. Г. Бетехтин. Платина. Ломоносовский ин-т Академии наук СССР, 1935.
54. Б. Г. Карпов. Результаты последовательного травления самородной Тагильской платины слабой царской водкой (Протоколы заседания аналитической комиссии Платинового института 26 апреля 1926 г.). Изв. Ин-та по изуч. платины, вып. 5, 363 (1927).

55. О. Е. Звягинцев. Об осмистом иридии. Изв. Ин-та по изуч. платины, ст. 1-я, вып. 9, 31 (1932).
56. О. Е. Звягинцев и Б. К. Бруновский. Об осмистом иридии, ст. 2-я. Там же, вып. 9, 49 (1932).
57. О. Е. Звягинцев. Осмистый иридий с реки Б. Лабы. Сб. «Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности», стр. 807 (1936).
58. О. Е. Звягинцев и Б. К. Бруновский. Об осмистом иридии, ст. 3-я. Изв. Ин-та по изуч. платины, вып. 12, 5 (1935).
59. О. Е. Звягинцев. Новый минерал, содержащий металлы платиновой группы. Докл. АН СССР, 4, № 3, 176 (1934).
60. О. Е. Звягинцев. Об осмистом иридии, ст. 5-я. Осмистый иридий с кубической кристаллической решеткой. Докл. АН СССР, 18, № 4—5, 295 (1938).