

УДК 546

50 ЛЕТ РАЗВИТИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
В СОВЕТСКОМ СОЮЗЕ

B. И. Спицын

Великая Октябрьская социалистическая революция открыла невиданные ранее возможности для расцвета науки в нашей стране. За пятьдесят лет была создана широко разветвленная сеть научных учреждений, подготовлены и воспитаны для них многочисленные кадры высококвалифицированных специалистов. Большие успехи достигнуты в плановом развитии науки и координировании ее различных направлений.

Интенсивный рост теоретических и прикладных исследований наряду с общим резким увеличением промышленного потенциала страны создал благоприятные условия для формирования крупных советских научных школ, многие из которых получили в настоящее время всемирное признание.

Именно создание в Советском Союзе прочной, научно обоснованной производственной базы новой техники позволило ему выдержать суровые испытания Великой Отечественной войны с германским фашизмом. По той же причине в послевоенные годы удалось за короткие сроки разрешить такие сложные проблемы, как создание атомной промышленности и ядерной энергетики, конструирование сверхмощных ракет и разработка ракетного горючего для них, организация производства полупроводниковых и лазерных материалов и т. д. Важная роль здесь принадлежала химическим наукам, и в частности неорганической химии.

Неорганическая химия зародилась в России еще двести лет тому назад, когда М. В. Ломоносов выполнил выдающееся по своему научному значению исследование процесса окисления металлов и впервые на основе экспериментальных данных сформулировал закон сохранения материи. В 1869 г. Д. И. Менделеев внес огромный вклад в развитие мировой науки, открыв периодический закон химических элементов, являющийся величайшим обобщением наших знаний в области неорганической химии. На основе периодического закона развивались в дальнейшем работы, связанные с изучением строения атомов, явлений радиоактивности и синтеза новых химических элементов.

В России разрабатывалась теория растворов, проводились исследования платиновых металлов, одним из результатов которых явилось открытие элемента рутения. Изучались силикаты, перекиси, аммиакаты солей, кристаллогидраты, радиоактивные элементы. Было положено начало разработке метода физико-химического анализа, давшего особенно ценные результаты при изучении сплавов и интерметаллических соединений.

Однако, несмотря на высокий научный уровень упомянутых работ, общий объем исследований по неорганической химии в России в дореволюционный период был все же явно недостаточным и территориальные точки, в которых осуществлялись эти исследования, были очень немногочисленны: химическая лаборатория Академии наук, кафедры неорганической химии в университетах и в нескольких высших учебных заведе-

ниях других типов. Ассигнования царского правительства на содержание указанных лабораторий были ничтожны. Никаких специализированных научных институтов не существовало. Число химиков-неоргаников, проводивших научно-исследовательскую работу, не превышало по всей России несколько десятков человек.

Решительные перемены в развитии неорганической химии и всей нашей науки произошли после Великой Октябрьской социалистической революции. В Советской России среди других мероприятий, направленных на укрепление науки, началась организация научно-исследовательских химических институтов. В 1918 г. при Академии наук были созданы Институт физико-химического анализа и Институт по изучению платины и других благородных металлов. Образованная при Высшем Совете Народного Хозяйства Центральная лаборатория превращается в дальнейшем в Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова. Организуются Научный институт по удобрениям, Государственный институт прикладной химии, Институт чистых реактивов, Радиевый институт и целый ряд других научных учреждений. Расширяется научно-исследовательская работа на кафедрах неорганической химии Московского и Ленинградского университетов и многих других высших учебных заведений. Важнейшим центром развития советской неорганической химии явился Институт общей и неорганической химии Академии наук СССР, образованный в 1934 г.

Выполняя поручения правительства, научно-исследовательские институты и кафедры высших учебных заведений развернули обширные исследования по изучению отечественного сырья и методов его переработки, помогли промышленности в организации разнообразных новых производств, обеспечивавших экономическую независимость молодой Советской республики. Изучались редкие химические элементы и на основе выполненных научно-исследовательских работ промышленность организовала производство многих редких металлов и их соединений. Научно-исследовательские учреждения были обеспечены чистыми химическими реактивами, приготовленными на советских заводах.

В годы первых пятилетних планов развития народного хозяйства СССР (1929—1932, 1933—1937 гг.) работа советских ученых химиков была направлена главным образом на оказание непосредственной помощи социалистическому строительству. В этот период химики-неорганики разработали научные основы многих технологических процессов в химической промышленности, металлургии и производстве вяжущих материалов.

Под руководством Н. С. Курнакова были широко обследованы соляные богатства Советского Союза, изучены месторождения солей и соляные озера, разработаны методы технологий природных солей. Особенно важное значение имели работы по изучению залива Кара-Богаз-Гол на Каспийском море, завершившиеся организацией промышленного использования его грандиозных запасов мирабилита. Одновременно были выполнены исследования по обезвоживанию глауберовой соли и по изучению методов ее переработки на другие соединения.

Благодаря трудам Н. С. Курнакова и его сотрудников в СССР были открыты мощные месторождения калийных минералов сначала около Соликамска, а позднее в Урало-Эмбенском районе Западного Казахстана. Были выполнены исследования для разработки методов технологии природных калийных солей — карналлита и сильвинита. За последние годы открытие больших запасов калийных солей в Белоруссии, постройка заводов по их переработке еще более усилили сырьевую и техническую базу советской калийной промышленности.

В результате указанных научно-исследовательских работ и настойчивого изучения природного натриевого и калиевого сырья наша страна была полностью обеспечена соединениями этих элементов. Вместо ввоза калийных удобрений из заграницы, как это было до революции, мы получили возможность экспорттировать их. Одновременно Советский Союз был обеспечен соединениями магния, которые послужили сырьем для производства металлического магния и различных магнезиальных строительных материалов.

Изучение электрохимического процесса получения магния проводилось В. П. Ильинским и П. Ф. Антипиным. Был изучен процесс обезвоживания шестиводного хлористого магния, служащего электролитом для выделения металлического магния. Результаты этих исследований предоставили данные для строительства магниевых заводов.

В период индустриализации СССР одной из важнейших технических задач была организация производства металлического алюминия на базе отечественного сырья. До открытия накануне второй мировой войны высокосортных уральских бокситов советская алюминиевая промышленность ориентировалась на сравнительно бедные тихвинские бокситы.

Под руководством А. А. Яковкина в период 1926—1932 гг. большая группа исследователей разработала метод технологии бокситов, состоявший в их спекании с мелом и содой. Обожженный материал подвергался гидрометаллургической переработке. В результате была впервые с успехом разрешена задача промышленного использования высококремнистых бокситов. Метод Яковкина нашел применение на первенце советской алюминиевой промышленности — Волховском алюминиевом комбинате.

А. Н. Кузнецовым и Е. Н. Жуковским был предложен другой способ технологии низкосортных алюминиевых руд — высокотемпературная обработка смеси боксита, железного скрапа, антрацита и соединений бария. Получаемый шлак алюмината бария использовался для выделения окиси алюминия. Образовавшийся при плавке ферросилиций находит применение в черной металлургии. Описанный метод был внедрен на Днепровском алюминиевом заводе.

Под руководством П. П. Федотьева был изучен процесс электролиза криолито-глиноzemных расплавов, разработана новейшая теория процесса электролиза глиноэма и освоены в заводских условиях методы электролитического получения алюминия. На основе этих работ, начиная с 1932 г., было организовано советское производство алюминия, быстро достигшее весьма значительных размеров и давшее кадры для дальнейшего развития этой весьма важной промышленности.

Большие работы были сделаны по изысканию новых видов цемента. П. П. Будников изучил важные вопросы, относящиеся к явлениям обезвоживания, гидратации, растворения и перекристаллизации сульфата кальция. Им были предложены добавки, которые могут «оживлять» нерастворимый природный ангидрит или прокаленный при температуре 600—750° гипс. На основании указанных исследований, Будников разработал новый вид вяжущего материала — ангидритовый цемент, получивший обширное применение в строительном деле. Будниковым были изучены также реакции, протекающие в процессе схватывания глиноzemистого цемента и предложен новый сорт его — глиноzemистый цемент с добавкой гипса. Указанный цемент имеет большое практическое значение.

Позднее П. А. Ребиндер, Н. В. Михайлов и др. на основе применения методов физико-химической механики к процессам схватывания и твердения цементов предложили новые виды строительных материалов — песчаный бетон и коллоидный цементный клей.

Большие работы были проделаны в Советском Союзе по химии и технологии соединений фосфора. Открытые на Кольском полуострове в 1926 г. огромные запасы апатита наша промышленность встретила недоверчиво, так как обычные приемы переработки природных фосфатов на фосфорные удобрения оказались здесь неприемлемыми. Иностранные фирмы, которым были предоставлены образцы апатитовой руды для опытной переработки, забраковали этот вид сырья. Однако исследования, выполненные в Научном институте по удобрениям под руководством С. И. Вольфовича, позволили установить оптимальные условия переработки апатитов на фосфорные удобрения, и наша страна теперь обеспечена в неограниченном размере сырьем для производства этого важнейшего продукта потребления в сельском хозяйстве.

Были проведены исследования в области химии и технологии редких элементов.

Одной из первых задач, поставленных перед Академией наук, была разработка метода извлечения радия из отечественных урано-ванадиевых руд. Под руководством В. Г. Хлопина эта трудная задача была с успехом разрешена, и в 1921 г. сотрудники Опытного радиевого завода получили препарат бромистого радия — первенец советской промышленности редких элементов. Через несколько лет на базе того же сырья в СССР было организовано производство чистых соединений урана.

В 1922 г. в лаборатории неорганической химии Московского университета начались исследования по химии и технологии вольфрама и молибдена. Несколько лет спустя эти работы, проводившиеся Т. М. Сербиным, Г. А. Меерсоном, В. И. Спицыным и другими, завершились организацией производства вольфрамовой и молибденовой проволоки для нужд электроламповой промышленности. Создание производственной базы тугоплавких редких металлов позволило в дальнейшем развивать получение твердых сплавов на основе карбида вольфрама и получать другие соединения этого элемента. Г. А. Меерсон, И. А. Шлыгина и другие сотрудники Московского Электрозвавода разработали вопросы, связанные с получением металлов ниобия и тантала.

Под руководством Э. В. Брицке, И. В. Шманенкова и К. Х. Тагирова в Институте прикладной минералогии была проведена важная работа по использованию уральских титаномагнетитов. Этот вид сырья, широко распространенный на Урале, не может быть подвергнут обычной металлургической переработке из-за высокого содержания в нем титана, что приводит при доменном процессе к образованию тугоплавких шлаков. Вместе с тем в титаномагнетитах была обнаружена ценная примесь ванадия. Указанная группа исследователей предложила главить титаномагнетиты в доменной печи с добавками поваренной соли, получая при этом более легкоплавкие кальциево-натриевые титанистые шлаки и ванадистый чугун. Для титанистых шлаков была разработана методика их переработки на двуокись титана.

М. П. Павловым был предложен другой метод переработки титаномагнетитов, состоящий в доменной плавке с применением доломита в качестве флюса, что также позволяет понизить температуру плавления титанистых шлаков и получать ванадистый чугун. Таким образом, в результате упорной работы советских исследователей была полностью решена проблема переработки титаномагнетитовых руд.

М. Н. Соболевым, К. А. Большаковым и Н. В. Красильниковым на основе данных лабораторных и полузаводских работ был предложен метод извлечения ванадия из отходов от переработки ванадистых чугунов. Построенный завод ванадиевых соединений сыграл важную роль в период

Великой Отечественной войны 1941—1945 гг., так как полностью обеспечил нашу качественную металлургию феррованадием.

В отношении других, еще более редких элементов также была проделана значительная работа. Исследования Е. С. Буркера и его сотрудников в Украинской ССР были направлены на разработку методов технологии соединений лития, рубидия и цезия и позволили обеспечить потребности страны в препаратах указанных элементов.

В. И. Спицын и Г. Ф. Силина разработали в 1932 г. метод получения металлического бериллия и его соединений из природного сырья и организовали производство бериллия.

Ряд исследований был выполнен по химии редкоземельных элементов И. Н. Заозерским, Д. И. Рябчиковым и другими, что также позволило организовать получение в производственных условиях соединений указанных элементов.

О. А. Суворова и ее сотрудники в Казахской ССР провели ряд исследований в области химии рения, что дало возможность начать производство этого металла из отходов Балхашского медеплавильного завода.

Работы, поставленные в СССР по химии и технологии брома и иода, завершились организацией производства этих элементов из буровых нефтяных вод в размерах, полностью обеспечивающих потребности Советского Союза.

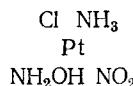
Замечательные исследования по химии платиновых металлов были осуществлены Л. А. Чугаевым, И. И. Черняевым, А. А. Гринбергом, В. Б. Лебединским, Н. К. Пшеницыным и их сотрудниками.

Л. А. Чугаев синтезировал целый ряд представителей нового типа комплексных соединений четырехвалентной платины — ее амидопроизводные. Он работал над гидразиновыми и гидроксиламиновыми соединениями платины, исследование которых впоследствии было развито его учениками. Чугаев изучил также физико-химические свойства аммиачных соединений нитрита двухвалентной платины и синтезировал неизвестный ранее хлоропентаммин.

Л. А. Чугаев очень рано умер (1922 г.), не достигнув даже пятидесятилетнего возраста. Огромной его заслугой является создание научной школы, развернувшей чрезвычайно интересные исследования в области химии платины и ее спутников.

Ученик Чугаева И. И. Черняев открыл в 1925 г. закономерность «трансвлияния» — важнейшее теоретическое обобщение в химии комплексных соединений за последние пятьдесят лет. Черняевым было установлено, что в комплексных соединениях, построенных по типу квадрата или октаэдра, прочность связи данного лиганда с центральным атомом зависит от природы лиганда, находящегося в трансположении. Это влияет на реакции его замещения другими ионами или молекулами, менее поддающиеся трансвлиянию.

Так, например, сильное трансвлияние оказывает нитрогруппа, NO_2^- . Изучая гидроксиламиновые производные двухвалентной платины, Черняев установил, что в соединении



атом хлора, находящийся в трансположении к нитрогруппе, особенно легко замещается на различные радикалы и нейтральные молекулы, например, аммиак или пиридин. В *цис*-диаммин-нитрохлориде платины, подвижным является аммиак, находящийся в трансположении к нитрогруппе, а в *транс*-диаммин-нитрохлориде, подвижен атом хлора. По ре-

акции с азотокислым серебром можно заключить, что в *цис*-соединении хлор связан ковалентной связью, а в *транс*-соединении хлор имеет ионный характер.

Различные атомы и молекулы можно расположить в следующий ряд, согласно уменьшению оказываемого ими трансвлияния: R_2S , NO_2^- , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , OH^- ..., RNH_2 , NH_3 , H_2O .

А. Д. Гельман обнаружила сильное трансвлияние ненасыщенных органических молекул типа этилена и ацетилена.

Открытая на соединениях двухвалентной платины закономерность трансвлияния была в дальнейшем с успехом применена для соединений четырехвалентной платины, двухвалентного палладия, трехвалентных родия, иридия и кобальта, а также некоторых других элементов.

Закономерность трансвлияния позволяет предвидеть направление реакций во внутренней сфере координационных структур. Она сыграла поэтому выдающуюся роль в развитии синтезов новых комплексных соединений. В качестве примера можно привести работу И. И. Черняева и О. Н. Андриановой по синтезу геометрических изомеров триаммина $[EnNH_3PtClBrNO_2]Cl$. Поставленная здесь сложная задача завершилась получением трех новых соединений из шести, предвиденных теорией. Проводившиеся синтезы были многостадийными и целиком основывались на использовании закономерности трансвлияния.

Явление трансвлияния позволяет развить дальше идеи А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова о взаимном химическом влиянии атомов, входящих в одну молекулу. Замечательная особенность явления, открытого И. И. Черняевым, состоит в том, что оно проявляется не у соседних атомов, а у лигандов, разделенных центральным атомом.

Б. В. Некрасов предложил теоретическое объяснение трансвлияния на основе учета собственной деформируемости атома комплексообразователя. По его представлениям, природа трансвлияния приближается к эффекту контраполяризации ионов. А. А. Гринберг, произведя теоретический расчет ослабления силы притяжения между ионом двухвалентной платины и ионом хлора, которое должно наблюдаться в случае присоединения второго иона хлора в трансположении к первому, показал, что этот эффект достаточен для возникновения трансвлияния. Таким образом транс-активность лиганда определяется энергией взаимной поляризации лиганда и центрального атома.

Помимо указанных работ, были синтезированы и изучены многочисленные смешанные гексаммины, пентаммины, тетраммины и триаммины четырехвалентной платины (И. И. Черняев и его сотрудники). Получены комплексные соединения платины с органическими веществами — пиридином, нитрилами, изонитрилами и т. д.

А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен впервые синтезировали комплекс четырехвалентной платины с шестью различными внутрисферными заместителями.

В. В. Лебединский синтезировал неизвестные ранее моно-, ди-, три- и тетраммины трехвалентного родия, а также соединения родия с тиомочевиной. А. А. Гринберг получил производные монсамминов палладия, а В. И. Горемыкин — соединения палладия, содержащие гидразин и гидроксиламин. Были синтезированы новые соединения иридия, в частности с тиомочевиной. О. Е. Звягинцев и его сотрудники получили нитрозо-нитраты двухвалентного рутения. Было показано, что из растворов этих веществ рутений не выделяется при помощи различных реагентов, легко осаждающих его в случае других соединений. А. М. Рубинштейн провел большие работы по получению спектрально чистых образцов платины и некоторых ее спутников.

А. А. Гринберг и его сотрудники широко исследовали кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений. Измерение констант диссоциации показало, что за счет перехода молекулы NH_3 в амидогруппу, NH_2 , аммиачные соединения четырехвалентной платины являются слабыми кислотами. Амидоаммины платины за счет реакции с водой вступают в противоположный процесс и проявляют слабоосновные свойства.

Что касается окислительно-восстановительных свойств комплексных ионов, они, как выяснилось, зависят не только от природы центрального атома, но и особенно большой степени от природы аддендов внутренней сферы. Значительная подвижность внутрисферных заместителей для таких соединений, как $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$, $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$ и некоторых других, была доказана А. А. Гринбергом и Ф. М. Филиновым методом изотопного обмена с помощью радиоактивных индикаторов. Напротив, центральные атомы изученных соединений практически не вступали в изотопный обмен с соответствующими ионами из раствора. На основании указанных работ были предложены новые аналитические методы определения иридия и платины.

В результате перечисленных исследований были получены тысячи новых соединений платиновых металлов и разработаны оригинальные пути их синтеза. Развитие химии платиновых металлов позволило предложить усовершенствованные методы разделения и очистки этих элементов. До Великой Октябрьской социалистической революции в России добывалось значительное количество сырой платины, но промышленного аффинажа платины и ее спутников не существовало. На основе работ научной школы Чугаева — Черняева в СССР была создана платиновая промышленность, производящая из отечественного сырья все платиновые металлы и притом высокой степени чистоты.

Большой объем работ по химии комплексных соединений выполнен Я. А. Фиалковым и его сотрудниками в Академии наук Украинской ССР. Объектами исследований являлись главным образом координационные соединения, центральный атом которых имеет неметаллический характер — полигалогениды, полисульфиды, двойные галогениды фосфора, сурьмы и других элементов, производные галогенидов иода с органическими веществами и т. д. Был открыт новый тип комплексных соединений с иодом в качестве катиона. В случае галогенидов фосфора впервые доказано существование тетраацидокатионов $(\text{PCl}_4)^+$ и $(\text{PBr}_4)^+$.

Систематические исследования в области термохимии комплексных соединений выполняются начиная с 1946 г. К. Б. Яцимирским и его сотрудниками. Измерены теплоты образования комплексных соединений кобальта, никеля, меди, цинка и других переходных металлов (аммиакаты, этилендиаминаты, пирофосфаты, оксалаты и др.). С применением уравнения Капустинского и других обобщений впервые были вычислены теплоты образования газообразных комплексных частиц из газообразных компонентов (центрального атома и лигандов). Затем К. Б. Яцимирским был реализован переход от термохимии к полной термодинамической характеристике реакций комплексообразования (изменение энталпии, энтропии, свободной энергии). Были предложены новые методы изучения равновесий для реакций комплексообразования. К ним относится спектрофотометрический метод с образованием в растворе нескольких существующих окрашенных комплексов. Разработан кинетический метод изучения равновесий, основанный на изменении катализической активности при комплексообразовании. Предложены новые методы математической обработки данных о равновесиях. Экспериментально изучены многочисленные равновесия в растворах комплексных соединений.

В последнее время широкое развитие получили исследования электронных спектров и применение их для изучения особенностей строения комплексных соединений (симметрия внутренней сферы, химическая связь, тонкие особенности строения внутренней сферы). Применительно к комплексным соединениям редкоземельных элементов эти исследования проведены К. Б. Яцимирским, Н. К. Давиденко и Н. А. Костроминой. Истолкование, корреляция и обобщение термодинамических, кинетических и спиральных характеристик комплексных соединений выполнены на основе использования современных теоретических представлений (теория кристаллического поля, метод молекулярных орбиталей и др.).

Исследования большой научной ценности выполнены в области химии радиоактивных элементов В. Г. Хлопиным и его учениками. Основным направлением работ Хлопина было изучение законов сортирования радиоэлементов, находящихся в состоянии крайне разбавленных растворов, с кристаллическими или аморфными осадками, выделяющимися из растворов. Хлопин установил, что захват радиоэлемента кристаллическим осадком имеет место только в том случае, если его соединение изоморфно с веществом осадка. В этом случае микрокомпонент распределяется между кристаллами и раствором, как растворенное вещество между двумя несмешивающимися между собой растворителями. Существенную роль играет процесс перекристаллизации твердой фазы для достижения ее однородности и установления равновесия в системе по макрокомпоненту. Изучение более 30 систем, содержащих в качестве микрокомпонентов радий, полоний, радий D (изотоп свинца) и другие радиоэлементы, показало строгое подчинение их закону распределения. Роль макрокомпонента играли соли бария, свинца, урана, церия и др.

Советская радиевая промышленность широко использовала практические выводы из научных трудов школы Хлопина. Были значительно усовершенствованы способы разделения радия и бария и созданы новые приемы технологии радиоактивных веществ.

Изложенные работы позволили сделать также следующий вывод: применимость закона Хлопина к распределению микрокомпонента в системе, содержащей кристаллы и раствор макрокомпонента, является доказательством того, что в данном случае микрокомпонент изоморфен с макрокомпонентом и замещает его в кристаллической решетке. Поэтому применение радиоактивных индикаторов открыло новые пути изучения явлений изоморфизма.

В частности, этим методом возможно устанавливать наличие нестойких или присутствующих в ничтожно малых количествах соединений, изучать их состав и строение. Таким путем В. Г. Хлопин и А. Г. Самарцева установили, что полоний дает двухвалентные соединения, сокристаллизующиеся с теллуридом натрия Na_2Te . В окислительной среде методом сокристаллизации с теллуратом свинца PbTeO_4 были обнаружены полонат-ионы, соответствующие неизвестному ранее шестивалентному полонию.

Метод «изоморфной сокристаллизации» с применением радиоактивных индикаторов был использован В. Г. Хлопиным и Б. А. Никитиным для изучения явлений так называемого изоморфизма второго рода, когда изоморфное замещение имеет место при одинаковом химическом типе строения веществ, но независимо от их химической аналогии. Сюда относится изоморфизм сульфата бария и перманганата калия (BaSO_4 , KMnO_4), хромата бария и фторобората калия (BaCrO_4 , KBF_4), бромида натрия и сульфида свинца (NaBr , PbS) и т. п. На примерах систем, содержащих перхлорат рубидия и сульфат радия (RbClO_4 , BaSO_4), Хло-

тин и Никитин показали, что при концентрациях порядка $10^{-6}\%$ свинец и радий не входят в кристаллическую решетку перхлоратов. Таким образом, для изоморфных замещений второго рода было установлено существование нижней границы смешиваемости. В то же время изученные перхлораты могли захватывать сульфаты радия или свинца, если последние находились в концентрациях, достаточных для построения собственной кристаллической решетки. Из этого следует вывод большого научного значения: в случае истинного изоморфизма замещение происходит ион за ион, атом за атом или молекула за молекулу; в случае же изоморфизма второго рода замещение производится целыми участками кристаллической решетки величиной от одной элементарной ячейки до сравнительно большого числа их.

Б. А. Никитин применил принцип изоморфной сокристаллизации для изучения возможных соединений инертных газов. Он установил, что гидрат сернистого газа $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ниже своей эвтектической точки ($-2,6^\circ$) поглощает радон даже при ничтожной концентрации последнего. Процесс подчиняется закону распределения. Таким образом, можно было считать доказанным, что радон образует гидрат, изоморфный с гидратом сернистого газа и отвечающий по составу формуле $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Аналогичное явление наблюдалось и в случае других инертных газов — аргона и неона. Коэффициенты распределения между газообразной фазой и твердым гидратом $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для изученных инертных газов были различны. Производя выделение гидрата сернистого газа в несколько приемов и регулируя температуру, оказалось возможным фракционированно разделять этим химическим методом инертные газы.

В дальнейшем Б. А. Никитин аналогичным путем показал существование соединений инертных газов с толуолом, фенолом и параклорфенолом, например $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{Rn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Rn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$. В качестве носителей применялись молекулярные соединения $\text{HBr} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{S} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{S} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ и другие. Таким образом было установлено, что способность инертных газов к химическому взаимодействию не ограничивается только образованием гидратов, но распространяется и на многие органические соединения. Б. А. Никитин подсчитал, что прочность полученных им соединений инертных газов приближается к прочности молекулярных соединений. Атомы инертных газов ведут себя в них как молекулы химических соединений.

Одно из важных направлений повышения эффективности разделения элементов методом сокристаллизации заключается в использовании комплексообразователей. Этот путь, указанный В. Г. Хлопиным, получил развитие в работах Н. Б. Михеева и Л. М. Михеевой. Ими предложены уравнения, позволяющие рассчитывать полноту разделения элементов в условиях равновесной и неравновесной сокристаллизации. Было показано, что электронейтральные комплексы лишь в малой степени могут участвовать в процессе сокристаллизации ионных солей. Эти исследования представляют собой развитие термодинамической теории сокристаллизации, разработанной учеником В. Г. Хлопина — А. П. Ратнером.

Трудность достижения равновесия между смешанными кристаллами и раствором создает препятствие для осуществления мультиплекативных схем разделения элементов. В. И. Спицын, Н. Б. Михеев и А. Херманн разработали электрохимический метод принудительной перекристаллизации малорастворимых солей и осуществили процесс «вымывания» примеси, сокристаллизованной с осадком.

Теоретические основы процессов ионной адсорбции на осадках разрабатывались А. П. Ратнером и В. Г. Хлопиным совместно с В. И. Гребенщиковой и М. С. Меркуловой.

Изучению неравновесной сокристаллизации, которая часто встречается на практике, посвящены в последние годы работы М. С. Меркуловой и И. В. Мелихова. Ими выявлены отдельные стадии процесса, которые, в зависимости от условий проведения сокристаллизации, могут лимитировать этот процесс.

В. И. Спицын и В. В. Громов установили, что радиоактивное излучение препаратов влияет на процесс сокристаллизации. Высокая радиоактивность осадка приводит к более интенсивной перекристаллизации, что ускоряет достижение равновесия в системе.

Одновременно с исследованием процессов сокристаллизации изучались различные виды ионо-обменной адсорбции в приложении к разделению радиоактивных элементов.

Используя различные сорбенты (стекло, активированный уголь, ионы и т. д.), И. Е. Стариц определил состояние различных многовалентных элементов в разбавленных растворах.

Б. П. Никольский и В. И. Парамонова использовали метод ионного обмена для исследования состава и устойчивости комплексных соединений радиоактивных элементов и изотопов. Их работы являются одними из первых в этой области.

В. И. Спицын и В. В. Громов показали, что радиоактивное излучение осадков влияет на их сорбционные свойства. Величина адсорбции основных и кислотных красителей на осадке сульфата бария, содержащего радий или же радиоактивный изотоп S^{35} , зависит от величины и характера радиоактивного излучения присутствующего изотопа, что непосредственным образом связано с электрическими зарядами, возникающими на поверхности твердой фазы в зависимости от эмиссии альфа- или бета-частиц.

Большие успехи, достигнутые в области разработки теории процессов сокристаллизации и адсорбции, нашли широкое использование в технологии получения радиоактивных изотопов.

Советскими учеными было выполнено большое число экспериментальных и теоретических исследований, схватывающих химию элементов всех групп периодической системы. В кратком обзоре можно отметить только некоторые из них.

Систематическое исследование гидридов металлов было начато в нашей стране работами И. И. Жукова, который показал, что они делятся на несколько классов — индивидуальные химические соединения и твердые растворы водорода в металлах или индивидуальных гидридах.

Получение гидридов некоторых тугоплавких редких металлов (титана, ванадия, ниобия и тантала) взаимодействием окиси соответствующего элемента при высокой температуре с гидридом кальция изучали Г. А. Мирсон и его сотрудники.

И. А. Казарновский с сотрудниками на основании исследования гидридов щелочных и щелочноземельных элементов рассчитали радиус отрицательного иона водорода и величину сродства атома водорода к электрону.

Гидриды бора, а также легких и переходных металлов с начала 50-х годов изучали В. И. Михеева и ее сотрудники. Были синтезированы устойчивые молекулярные соединения диборана с пиридином, анилином и другими аминами. Установлены оптимальные условия получения гидридов щелочных металлов и магния, а также гидрогалогенидов типа $MgClH$ и т. п. Разработан метод синтеза комплексных борогидридов и алюмогидридов различных металлов реакциями обмена в водных или органических растворах, а также в солевых расплавах. Таким путем получены борогидриды кальция, магния и алюминия, алюмогидриды магния, церия и других металлов.

Вскоре после открытия тяжелого изотопа водорода исследования с применением дейтерия были поставлены А. И. Бродским на Украине, организовавшем еще в 1934 г. лабораторное производство тяжелой воды. Бродский и его сотрудники разработали интерферометрическую методику количественного определения дейтерия и выполнили ряд весьма интересных исследований по изучению изотопного обмена водорода в различных неорганических и органических соединениях. А. И. Шатенштейн разработал методы синтеза многих дейтеросоединений и провел обширные исследования водородного обмена в неводных растворителях между различными классами веществ с помощью дейтеропроизводных.

В области редких щелочных элементов следует отметить работы В. Е. Плющева. Им предложены новые методы извлечения лития и цезия из природного сырья. Исследование полигалогенидов, а также двойных соединений с хлоридами сурьмы, висмута и олова, позволило улучшить способы разделения рубидия и цезия. Посредством твердофазных реакций получены смешанные соединения рубидия, цезия и редкоземельных элементов — различные цирконаты, ниобаты, танталаты и др.

Значительное развитие получила химия берилля. А. В. Новоселова, О. И. Воробьева, К. Н. Семененко и др. синтезировали целый ряд новых комплексных фтористых соединений берилля и установили физико-химические условия их образования. Обнаружены неизвестные ранее кристаллические модификации фтористого берилля, фторобериллата натрия и других соединений. Получены новые данные о структурных и химических аналогиях между фторобериллатами и сульфатами щелочных и щелочноземельных элементов.

Тот же коллектив исследователей изучал свойства нитрата и сульфата берилля — состав кристаллогидратов, термическую устойчивость этих соединений и т. д. Синтезированы и изучены свойства и строение некоторых соединений берилля ковалентного характера: окисоли — сксиформиат, оксиацетат, оксипропионат, оксибензоат и их соединения с различными органическими и неорганическими молекулами; аллоксипроизводные, соединения с аммиаком и аминами, с двуокисью азота и сернистым газом. Исследованы свойства и строение соединений хлористого берилля с различными неорганическими и органическими молекулами и характер взаимодействия их в неводных растворителях.

Изучая природные рассолы, содержащие бор, А. В. Николаев провел обстоятельное изучение боратов кальция, магния, натрия и калия. Им было открыто весьма интересное явление, получившее название боратовой перегруппировки: при нагревании водного бората, после эндотермического процесса обезвоживания, наблюдается резко выраженный экзотермический эффект, приводящий к саморазогреванию бората на 50—100° выше температуры печного пространства. Боратовая перегруппировка является результатом закристаллизования первоначально образующегося аморфного безводного бората.

В интересной области исследования амфотерности элементов подгруппы галлия выполнены работы Б. Н. Иванова-Эмина и его сотрудников. Показано, что кислотные свойства наблюдаются у окислов всех элементов данной подгруппы, но они резко уменьшаются в ряду галлий — индий — таллий, и это соответствует правилам, вытекающим из периодического закона Д. И. Менделеева. Впервые был синтезирован устойчивый только в сильнощелочной среде гексагидроксоиннат натрия, $\text{Na}_3\text{In}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Э. Н. Дейчман выполнила ряд исследований по химии простых и комплексных соединений индия. Ею получены сульфагоиндиевые кислоты, $\text{H}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ и другие, синтезированы комплексные сульфаты, окса-

латы и смешанные сульфатооксалаты, а также комплексные фторсульфатные и фосфатные соединения индия.

В дореволюционный период выдающиеся исследования по химии редкоземельных элементов проводил русский химик Н. А. Орлов. Его последняя работа, связанная с выделением посредством дробной кристаллизации препаратов наиболее труднодоступных элементов этой группы — гольмия, диспрозия и других, была опубликована уже в советское время.

Постановка научно-исследовательских работ по редкоземельным элементам в нашей стране долго задерживалась из-за отсутствия подходящего сырья для их извлечения. В 30-х годах большое внимание привлекли к себе редкоземельные минералы Кольского полуострова и среди них, в первую очередь, ловчорит-титано-фторо-силикат кальция и редкоземельных элементов. И. Н. Заозерский и П. И. Процеров предложили для него кислотный способ разложения, а Е. С. Бурксер и Г. П. Александров — метод хлорирования. Это дало первые советские препараты редких земель.

В период индустриализации наша промышленность начала широко использовать хибинские апатиты как сырье для производства суперфосфата. Апатитовый концентрат содержит более 1% редких земель цериевой группы, что представляет интерес вследствие большого масштаба производства фосфорных удобрений. С. И. Вольфович и А. И. Логинова предложили метод выделения редких земель из апатита при его кислотной переработке на концентрированные удобрения. Фракционированное осаждение раствора известью позволяет выделить редкоземельный концентрат.

Получение соединений редкоземельных элементов позволило поставить исследования с ними и начать их практическое применение. Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева изучили комплексные соединения редких земель с органическими кислотами и аминами. Редкоземельный элемент во всех случаях проявлял координационное число, равное шести. Наиболее прочные соединения получены с трикарбониловой, аконитовой, нитрилотриуксусной и лимонной кислотами. Для последней был установлен состав комплексных производных — $Me_3^I [Me^{III} (C_6H_5O_7)_2]$, где Me^{III} — редкоземельный элемент. Антипирин, пирамидон и пиридин в качестве внутрисферных заместителей около редкоземельного элемента дали комплексные соединения средней прочности. В ряду лантанидов с уменьшением ионных радиусов способность к комплексообразованию увеличивалась.

Дальнейшие исследования по разделению редкоземельных элементов и получению их соединений в чистом виде развивались в двух направлениях — хроматографическом и экстракционном. В обоих случаях важную роль играет комплексообразование.

Л. И. Мартыненко с сотрудниками впервые использовала этилендиаминтетрауксусную кислоту как элюирирующий агент при ионообменной хроматографии редкоземельных элементов. Таким путем были получены первые спектрально чистые препараты всех редких земель и предоставлены исследовательским организациям.

Для теоретического обоснования оптимальных условий ионообменного разделения смесей редких земель той же группой исследователей было проведено систематическое изучение состава и свойств комплексных соединений, образуемых лантанидами (Ln) с этилендиаминтетрауксусной кислотой, нитрилотриуксусной кислотой, иминодиуксусной кислотой. Оказалось, что, как правило, в разделении участвуют смеси комплексных соединений. Например, при использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4A образуются комплексы типа $[LnA]^-$ и

$[\text{Ln}_2\text{A}]^{2+}$, а в случае нитрилотриуксусной кислоты H_3X получаются комплексы $[\text{LnX}]$ и $[\text{LnX}_2]^{3-}$. Во многих случаях разница в количестве комплексов разного состава имеет большее значение для хроматографического разделения некоторой пары редкоземельных элементов, чем различие в устойчивости комплексов данного состава для той же пары.

Исследование взаимодействия в твердофазных системах при высокой температуре показало, что окислы редкоземельных элементов способны образовать с окислами щелочных и щелочноземельных металлов соединения, изоморфные с аналогичными ферритами. Таким образом, явление амфотерности, известное ранее в этом семействе только для скандия, распространено теперь на все редкоземельные элементы (Л. И. Мартыненко, Л. М. Ковба и др.).

Л. Н. Комиссарова с сотрудниками выполнила ряд исследований по химии скандия. Изучены сульфаты и нитраты этого элемента, их окиси-соли и комплексные производные. Синтезированы новые комплексы, образуемые карбонатом скандия, а также соли кислот фосфора различной валентности (фосфиты, гипофосфит и ряд фосфатов). Полученные результаты были использованы для улучшения методов выделения скандия из природного сырья.

Н. Е. Брежнева, В. И. Левин, Г. В. Корпусов и др. изучили закономерности экстракционного разделения редкоземельных элементов с помощью фосфорорганических соединений. Работа первоначально была связана с получением в радиохимически и химически чистом состоянии прометия и радиоактивных изотопов редкоземельных элементов, содержащихся в отходах атомной промышленности — продуктах деления урана. Одновременно был изучен механизм экстракции многовалентных ионов органическими растворителями и установлена прямая связь между строением молекул фосфорорганических экстрагентов с их экстрагирующей способностью. Полученные результаты нашли также применение в процессах разделения стабильных редкоземельных элементов. Внедрение метода экстракционного разделения дало возможность получать в большом масштабе редкоземельные элементы, в частности иттрий, чистотой 99,9999%, что нашло применение в промышленности.

Среди неорганических соединений углерода важную роль играют карбиды. Многие из них вследствие своей твердости и высокой температуры плавления приобрели огромное практическое значение.

Г. А. Меерсон и его сотрудники изучили условия образования карбидов тугоплавких редких металлов. При восстановлении окислов, например — двуокиси титана, углем образуются одновременно в виде твердого раствора соединения TiC , TiO и TiN (последнее — за счет остаточного воздуха). Задача получения чистых карбидов оказывается весьма трудной. Восстановление двуокиси титана углем облегчается применением атмосферы водорода. По-видимому, образующиеся углеводороды являются переносчиками углерода. При проведении реакции восстановления в вакууме из смеси двуокиси титана с углем образуется твердый раствор металлического титана в карбиде. Вероятно, что явления, описанные для реакции образования карбида титана, имеют место и в случае других карбидов.

Переходя к химии кремния, следует отметить выдающиеся исследования И. В. Гребенщикова в области стекол. Известно, что в состав обычных силикатных стекол входят дисиликат натрия, довольно легко растворимый в воде, и силикат кальция, который быстро разрушается при действии кислот. Между тем, стекло, содержащее указанные соединения, проявляет необычайно высокую устойчивость по отношению к воде, кислотам и другим химическим реагентам. Согласно исследованиям

Гребенщикова, все силикатные стекла весьма энергично и быстро (в течение нескольких секунд) реагируют с водой, образуя на своей поверхности вследствие гидролиза силикатов тонкую коллоидную пленку кремнекислоты, защищающую стекло от дальнейшего разрушения. Толщина этой пленки была измерена различными методами и оказалась весьма малой (10—60 Å).

Исходя из свойств поверхностной пленки кремнекислоты, Гребенщикова осветил роль химических процессов при полировке стекла. Оказалось, что не твердость стекла, а его химическая устойчивость в первую очередь влияет на скорость процессов шлифования и полировки. Изменение температуры, введение в раствор веществ, адсорбируемых защитной пленкой кремнекислоты, замена воды другими жидкостями — все эти факторы сильно влияют на толщину и свойства защитной пленки, а следовательно, и на процесс полирования стекла.

Целый ряд силикатных систем был подвергнут тщательному изучению с помощью современных физических и физико-химических методов. На основе проведенной исследовательской работы под руководством И. В. Гребенщикова и Н. Н. Качалова в СССР в конце 20-х годов было организовано производство первоклассного оптического стекла.

За последнее время Н. А. Торопов и его сотрудники изучили силикатные системы, содержащие редкие земли и другие тугоплавкие окислы.

Большой объем исследований выполнен Е. И. Гладышевским и его сотрудниками в области силицидов и германидов различных металлов. Изучались двойные и тройные системы, содержащие ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, титан, редкоземельные элементы и многие другие металлы. Только в немногих случаях состав полученных соединений определяется непосредственно основными валентностями компонентов, а главным образом он зависит от геометрических, электрохимических факторов и степени делокализации электронов. В качестве примеров полученных соединений можно указать La_3Si_2 , Lu_5Ge_3 , VCoSi , CaAl_2Si_2 , $\text{Mo}_5\text{Co}_3\text{Ge}_2$ и др. При образовании силицидов и германидов важную роль играет образование ковалентносвязанных цепей Si—Si и Ge—Ge .

Развивались работы по химии циркония и гафния. Л. Н. Комиссарова, Ю. В. Грановский и др. исследовали процессы экстракционного разделения этих элементов с помощью трибутилфосфата, применяя методы математического планирования экспериментов. В той же лаборатории изучены твердофазные реакции взаимодействия двуокиси гафния с окислами редкоземельных элементов.

Н. А. Година и др. изучали взаимодействие двуокиси циркония с редкоземельными элементами и двуокиси гафния с щелочноземельными элементами, что позволило уточнить диаграмму состояния в указанных системах.

Ю. В. Ходаков экспериментально показал несостоительность всех ранее предлагавшихся схем гидратации фосфорного ангидрида, как не учитывающих образования в этом процессе промежуточных продуктов — высших полифосфорных кислот: тетраполикислоты $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ и триполикислоты $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Установленный механизм гидратации фосфорного ангидрида соответствует теории пространственной структуры ангидридов кислородных кислот, разработанной Ю. В. Ходаковым.

А. В. Лапицкий опубликовал ряд исследований по химии ниобатов и танталатов. В частности, им детально изучены процессы обезвоживания и термическая устойчивость этих соединений в зависимости от природы входящих в их состав катионов.

Значительно расширились наши сведения о перекисных соединениях. И. А. Казарновский и его сотрудники изучили новый класс кислородных соединений щелочных элементов — озониды, получаемые действием озона на соответствующие гидроокиси. Продукты подобных реакций были известны и ранее, однако выделить в чистом виде получаемые здесь вещества удалось только благодаря примененному оригинальному способу — **экстракции жидким аммиаком**. Проведено детальное химическое исследование озонида калия, исследована его структура с помощью рентгеновских и магнитных методов, измерена теплота образования. Показано, что озонид калия имеет строение, отражаемое формулой KO_3^+ . Изучение изотопного обмена кислорода между KO_3 и водой, обогащенной H_2O^{18} , позволило получить новые данные о реакционной способности свободного гидроксильного радикала. На основе этих исследований разработан механизм реакции озона с щелочами.

Соединения серы, селена и теллура широко изучались, поскольку они представляют большой интерес в качестве полупроводниковых материалов. А. В. Новоселова с сотрудниками синтезировала и исследовала электрические свойства двойных и некоторых тройных халькогенидов титана, циркония, ванадия, ниобия, tantalа и других металлических элементов. Среди халькогенидов общей формулы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_{\text{VI}}$ обнаружены полупроводники и диэлектрики. Переход от диэлектриков к полупроводникам сопровождается изменением структурного типа. Изучена термическая устойчивость ряда селенидов и теллуридов. В связи с разработкой научных основ синтеза полупроводниковых соединений изучены диаграммы состояния систем Ge-S , Ge-Se и другие.

Важные исследования выполнены по синтезу различных арсенидов и антимонидов Н. А. Горюновой.

В области химии кислородных соединений серы нужно упомянуть интересные производные сульфаминной кислоты, синтезированные А. В. Кирсановым: хлорангидрид трихлорфосфазосерной кислоты — $\text{CISO}_2\text{NPCl}_3$, хлористый сульфанур — $(\text{NSOCl})_3$ и др.

В. И. Спицын и его сотрудники выполнили ряд исследований по химии вольфрама и молибдена. Установлен состав изополивольфраматов и изополимолибдатов, образуемых различными металлическими элементами. Детальное изучение процессов обезвоживания многих аквополи- и гетерополисоединений показало важную конституционную роль воды в этих веществах. Одновременно с помощью меченых атомов установлена высокая подвижность ее молекул в указанных соединениях. Изучен изотопный и ионный обмен между анионами различных гетерополикислот. Применение одновременно двух радиоактивных индикаторов (P^{32} и W^{185}) позволило установить с помощью метода самодиффузии, что взаимодействие между анионами двух кислот, способных образовать гетерополисоединение (например, HPO_4^{2-} и WO_4^{2-}), начинается уже в щелочной области и, по-видимому, происходит за счет водородных связей. Предложена новая координационная трактовка структур аквополи- и гетерополисоединений на основе оксониевых группировок и водородных связей, принимая в качестве лигандов внутренней сферы молекулы соответствующих кислот, например H_2MoO_4 , H_2WO_4 .

Е. А. Никитина разрабатывала вопросы синтеза гетерополисоединений. Ею предложен безэфирный метод получения фосфорномолибденовой, кремнемолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот прямым взаимодействием соответствующих реагентов, например фосфорной кислоты и трехокиси молибдена.

А. И. Кокорин с сотрудниками изучал три- и тетрагетерополикислоты и получил ряд новых их представителей — фосфорномолибденованадиевые

вую, кремнемолибденовольфрамовую, фосфорномолибденовольфрамована-
диевую и другие подобные кислоты.

З. Ф. Шахова и Р. К. Моторкина исследовали гетерополисоединения германия и некоторых редкоземельных элементов. С помощью различных методов они показали тождественность структур восстановленных и невосстановленных форм германовольфрамовой и германомолибденовой кислот.

В. И. Спицын, В. Ф. Чуваев и В. Я. Кабанов применили метод протонного магнитного резонанса к решению проблемы основности гетерополикислот. Согласно воззрениям Миолати — Розенгейма, центральный атом в них проявляет всегда координационное число 6, и поэтому, например, для фосфорномолибденовой кислоты предполагалась высокая основность, равная 7: $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)]_6$. Рентгеноструктурные исследования Кеггина и других авторов приводили к заключению об обычном координационном числе фосфора и кремния в гетерополикислотах, равном 4. Тогда основность гетерополикислот должна быть более низкой, например для фосфорномолибденовой кислоты соответствовать формуле $\text{H}_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$. Химические исследования, как правило, не подтверждали образования солей высокого замещения. Однако вопрос оставался дискуссионным.

Метод ядерного магнитного резонанса дает возможность различать состояния атомов водорода в соединениях, соответствуют ли они H^+ , OH^- , H_3O^+ или H_2O . Применение этого метода позволило однозначно установить, что число ионов водорода в обычных гетерополикислотах соответствует низкой основности, вытекающей для них из рентгеноструктурных измерений. Таким образом, гипотеза о существовании солей высокого замещения для гетерополикислот должна быть отвергнута.

Простые и комплексные фториды на протяжении ряда лет изучались И. В. Тананаевым и его сотрудниками. Ими впервые получены кислые фториды натрия и лития. Синтезированы неизвестные ранее в свободном состоянии гексафторалюминиевые кислоты — $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, названные криолитовыми кислотами. Этой же группой исследователей изучены многие двойные фториды металлов. Природный криолит оказался имеющим состав $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$, а не $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, как это считалось ранее. Получены интересные данные относительно ступенчатой электролитической диссоциации фторидов многовалентных элементов.

И. В. Тананаев и его сотрудники изучили также с применением различных физико-химических методов ферроцианиды тяжелых металлов и двойные соли, образуемые ими с ферроцианидами щелочных элементов. Впервые выделены двойные ферроцианиды калия — никеля, калия — кобальта, цезия — кобальта и ряд других. Установлен состав двойных ферроцианидов индия и галлия с калием — $\text{KIn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{KGa}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Этот тип соединений оказался характерным для трехвалентных металлов и обычно образуется вместо нормальных ферроцианидов. Аналогичные результаты получены для ферроцианидов лантана. Предложен ферроцианидный метод разделения иттрия от церия и лантана. Применение радиоактивного изотопа серебра, Ag^{110} , позволило изучить реакции замещения ионами серебра щелочного и тяжелого металла в некоторых простых и смешанных ферроцианидах и охарактеризовать, таким образом, относительную прочность связи металлов внешней сферы с ионами ферроцианида.

Следует добавить еще, что советские неорганики уделяли много внимания развитию химии малоизученных радиоактивных элементов. В. И. Спицын и А. Ф. Кузина разработали метод выделения долгоживу-

щего изотопа технеция Tc^{99} из облученного нейтронами молибдена. Указанными авторами синтезированы различные соединения технеция и изучены их свойства. В той же лаборатории Р. А. Дьячкова изучила процессы выделения протактиния из отходов от переработки урановых руд и получила первые в нашей стране весовые количества этого элемента. Изучены формы нахождения протактиния в водных растворах различной кислотности.

После организации в СССР атомной промышленности исследователи получили возможность изучать химию плутония и других трансурановых элементов. В. В. Фомин с сотрудниками показал, что кроме описанного в литературе фторида $NaPuF_5$ существуют соединения M_2PuF_6 , где $M=Na, NH_4$. При измерении давления пара трехбромистого плутония в парах брома было установлено образование тетрабромида плутония, неустойчивого при низкой температуре. Подробно исследовано разложение оксалатов плутония под действием собственного излучения, что сопровождается превращением оксалатов в карбонаты и восстановлением плутония. Такое изменение препаратов хорошо объясняет их значительную растворимость в кислотах после хранения в течение некоторого времени. Были получены и исследованы другие простые и комплексные соединения плутония.

А. Д. Гельман, А. И. Москвин, В. П. Зайцева, М. П. Мефодьева и др. провели исследование комплексообразования нептуния, плутония, америция и кюрия в водных растворах с различными лигандами. Определены константы устойчивости комплексных ионов. Изучена кинетика взаимных переходов нептуния и плутония в азоткислых растворах, выяснено влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные реакции этих элементов.

Большое число простых и комплексных соединений нептуния и плутония выделено этими авторами и охарактеризовано в твердом состоянии. В качестве примеров можно указать $Me_4Np(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$, $NpO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$, соединения пятивалентного плутония — $NH_4PuO_2F_2$, $NH_4PuO_2CO_3 \cdot 3H_2O$, $NH_4PuO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2PuO_2CO_3OH \cdot nH_2O$, $NH_4[PuO_2C_2O_4] \cdot 6H_2O$. Получены чистые концентрированные растворы трехвалентного урана, из которых выделены некоторые комплексные соединения в твердом виде.

В. М. Вдовенко с сотрудниками выполнил ряд исследований, посвященных комплексообразованию урана и плутония в связи с экстракционными методами их разделения. Изучались нитратные, сульфатные, хлоридные и другие комплексы. В качестве органических сред применялись трибутилфосфат, диэтиловый и дибутиловый эфиры, различные амины. Методами ИК спектров и протонного магнитного резонанса установлено строение некоторых соединений урана и плутония.

Традиционным направлением в советской неорганической химии является изучение металлических сплавов и образующихся в них химических соединений.

Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов и их сотрудники приготовили много новых сплавов на основе магния и алюминия и установили их строение, что позволило организовать производство важнейших материалов для авиационной промышленности и других отраслей народного хозяйства.

Исследования жаропрочных сплавов на основе железа и хрома, выполненные И. И. Корниловым, дали возможность производить новые ценные материалы для техники высоких температур. В. А. Немилов получил целый ряд не изученных ранее сплавов палладия. Е. М. Савицкий изучил свойства сплавов на основе редкоземельных металлов. В связи с проблемой легких сплавов А. В. Новоселова, Н. Д. Нагорская и др. впервые

изучили диаграмму плавкости системы Be—Mg—Al, а также исследовали характер кристаллизации в сплавах, богатых бериллием, некоторых систем (Be—Nb; Be—Re).

Ряд важных исследований был проведен А. Ф. Капустинским по энергетике химических реакций в зависимости от положения элементов в периодической системе. Им были подвергнуты систематическому исследованию термодинамические свойства сульфидов различных металлов. А. Ф. Капустинский дал удобное упрощенное уравнение для подсчета энергии кристаллической решетки как функции от валентности и величин радиусов образующих ее ионов.

Ценный вклад в термодинамику неорганических соединений, и в частности, галогенидов и окислов редких элементов, внес своими работами С. А. Шукарев.

Теоретические основы химической связи в неорганических соединениях разрабатывали Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина. С позиций квантовой механики были изучены взаимодействия атомов с электронами развиты теория направленных валентностей и теория валентных состояний атомов в молекулах. Систематические исследования валентных состояний как переходных, так и непереходных элементов позволили сделать ряд существенных для неорганической химии выводов. В частности, изучено электронное строение тетраэдрических оксианионов переходных металлов. Квантовохимические расчеты энергий неорганических соединений позволили сделать предсказания о ковалентном характере связи в кристаллах, что весьма существенно для понимания полупроводниковых свойств некоторых неорганических веществ.

* * *

За 50 лет существования Советского государства неорганическая химия в нашей стране выросла вместе со всей химической наукой. Как видно из этого по необходимости краткого обзора, достигнуты большие успехи во многих важных направлениях развития современной неорганической химии. Однако стоящая перед нами грандиозная задача строительства коммунизма первым рабочим государством мира еще более увеличивает необходимость широкого использования науки как непосредственной производительной силы общества. Потенциальные возможности неорганической химии в этом отношении необычайно велики: неорганические полимеры, лазерные кристаллы, тугоплавкие и сверхтвёрдые изделия, вещества для сверхпроводимости и многие другие ценные материалы могут быть даны только неорганической химией.

Юбилейная дата нашей родины вдохновляет советских химиков-неоргаников на новые научные дерзания и свершения!