

НИКЕЛЬ



Никель, впервые попавший в руки человека, — небесного происхождения: содержащее этот элемент прочное и стойкое к ржавлению метеоритное железо шло не только на талисманы, но и на оружие. А имя к элементу № 28 пришло скорее из преисподней, чем с неба.

Это было в середине XVII в., а может быть и раньше. Старый Ник,

насмешливый и любопытный гном, тогда еще проживавший в горах Саксонии, любил подразнить горняков и нередко подсовывал им вместо полиоценной медной руды похожий на нее минерал, из которого, однако, не удавалось выплавить ни меди, ни металла вообще. По имени этого гнома и был назван элемент, открытый молодым шведским металлургом Акселем Фредериком Кронстедтом в 1751 г. «Купферникель — руда, которая содержит наибольшее количество... описанного полуметалла, — писал Кронстедт, — поэтому я дал ему то же имя, или, для удобства, я назвал его никелем». (Напомним, что полуметаллами называли простые вещества, сходные и с металлами, и с неметаллами, например мышьяк).

Открытие долго оспаривалось: современники полагали, что никель — это не самостоятельный металл, а сплав уже известных металлов с мышьяком и серой. Кронстедт настаивал на индивидуальности никеля, ссылаясь в качестве «вещественных доказательств», в частности, на зеленую окраску его соединений и легкость взаимодействия этого «полуметалла» с серой. Кронстедту приходилось бороться не только с физико-химическими, но и с астрологическими доводами своих оппонентов. «Число металлов превосходит уже число планет, в солнечном круге находящихся, — писал Кронстедт, — поэтому ныне размножения числа металлов опасаться не надлежит».

Но Кронстедт умер в 1765 г., так и не дождавшись признания своего открытия. И даже через 10 лет после его смерти во Французской энциклопедии, вышем своде знаний эпохи, было напечатано: «Кажется, что еще должны быть проведены дальнейшие опыты, чтобы убедить нас, есть ли этот королек «никеля», о котором говорит г. Крон-

Аксель Фредерик Кронстедт (1728—1765) — шведский химик и металлург. В 1751 г. открыл «купферникель» — руду, которая, по словам Кронстедта, «содержит небольшое количество... описанного полуметалла». Под «полуметаллом» подразумевался никель — очень важный в наше время металл



стедт, особый полуметалл или его скорее следует считать соединением железа, мышьяка, висмута, кобальта и даже меди с серой».

В том же 1775 г. соотечественник Кронстедта химик и металлург Т. Бергман опубликовал свои исследования, которые убедили многих в том, что никель действительно новый металл. Но окончательно споры улеглись лишь в начале XIX в., когда несколькими крупными химикам впервые удалось выделить чистый никель. Среди них был Ж. Л. Пруст, автор закона постоянства состава химических соединений; интересно, что важным аргументом в пользу индивидуальности никеля Пруст считал своеобразный сладковатый вкус раствора никелевого купороса, резко отличный от неприятного вкуса медного купороса. Другой французский химик, Л. Ж. Тенар, окончательно выяснил магнитные свойства никеля (на их своеобразии указывал еще Бергман).

Полувековые усилия исследователей были подытожены Иеремией Рихтером, который более известен в истории химии как один из основоположников стехиометрии. Чтобы получить чистый никель, Рихтер после обжига купферникеля NiAs на воздухе (для удаления большей части мышьяка), восстановления углем и растворения королька в кислоте предал 32 перекристаллизации никелевого

купороса и затем из этих кристаллов восстановил чистый металл. Полученный этим «весьма многотрудным путем» никель был описан Рихтером в 1804 г. в статье «Об абсолютно чистом никеле, благородном металле, его получении и особых свойствах».

В историю элемента № 28 статья Рихтера вошла как пророческая: в ней были указаны почти все характерные особенности никеля, сделавшие его одним из главнейших металлов современной техники, — большая сопротивляемость коррозии, жаростойкость, высокая пластичность и ковкость, магнитные свойства. Эти особенности и определили пути, по которым никель был направлен человеком.

Металлический никель...

Первые применения никелю придумали ювелиры. Спокойный светлый блеск никеля (вспомним Маяковского: «Облил булыжники лунный никель») не меркнет на воздухе. К тому же никель сравнительно легко обрабатывается. Поэтому его стали применять для изготовления украшений, предметов утвари и звонкой монеты.

Но и это весьма незначительное поле деятельности элемент № 28 получил не сразу, потому что никель, который выплавляли металлурги, был совсем не похож на благородный металл, описанный Рихтером. Он был хрупок и практически непригоден для обработки.

Позже выяснилось, что ничтожной (по нормам столетней давности) примеси серы — лишь 0,03% — достаточно, чтобы вконец испортить механические свойства никеля; происходит это из-за того, что тончайшая пленка хрупкого сернистого никеля разъединяет зерна металла, нарушает его структуру. Примерно так же действует на свойства этого металла и кислород.

Проблему получения ковкого никеля решило одно открытие. Присадка магния в расплавленный металл перед разливкой освобождает никель от примесей: магний активно связывает, «принимает на себя» серу и кислород. Это открытие было сделано еще в 70-х годах прошлого века, и с тех пор спрос на никель стал расти.

Вскоре выяснилось, что элемент № 28 — не только декоративный металл (хотя никелированием как средством защиты других металлов от коррозии и для декоративных целей пользуются уже около ста лет). Никель ока-

зался и одним из самых перспективных материалов для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать разъедающее действие концентрированных рассолов, горячих щелочей, расплавленных солей, фтора, хлора, брома и других агрессивных сред. Химическую пассивность этот металл сохраняет и при нагреве; жаростойкость проложила никелю дорогу в реактивную технику.

Уникальную совокупность свойств увидели в никеле конструкторы электровакуумных приборов. Не случайно больше трех четвертей всего металла, расходуемого электровакуумной техникой, приходится на чистый никель: из него изготавливают проволочные держатели, вводы, сетки, аноды, экраны, керны для оксидных катодов и ряд других деталей.

Здесь наряду с коррозионной и тепловой стойкостью никеля, его пластичностью и прочностью очень ценится низкая упругость пара: при рабочей температуре около 750° С объем электронной лампы насыщается ничтожным количеством никеля — порядка 10^{-12} г, которое не нарушает глубокого вакуума.

Во многих отношениях замечательны магнитные свойства никеля.

В 1842 г. Дж. П. Джоуль описал увеличение длины стальных прутков при намагничивании. Через 35 лет физики добрались и до химических собратьев железа — кобальта и никеля. И тут оказалось, что кобальтовые прутки тоже удлиняются в магнитном поле, а у никеля этот замечательный эффект не обнаруживается. Еще через несколько лет (в 1882 г.) выяснилось, что никель не только не удлиняется, а, наоборот, даже укорачивается в магнитном поле. Явление было названо магнитострикцией. Сущность его состоит в том, что при наложении внешнего магнитного поля беспорядочно расположенные микромагнитики металла (домены) выстраиваются в одном направлении, деформируя этим кристаллическую решетку. Эффект обратный: приложении механического напряжения к металлу меняет его магнитные характеристики.

Поэтому механические колебания в ферромагнитных материалах затухают гораздо быстрее, чем в неферромагнитных: энергия колебаний расходуется на изменение состояния намагниченности. Понимание природы этого «магнитомеханического затухания» позволило создать не боя-

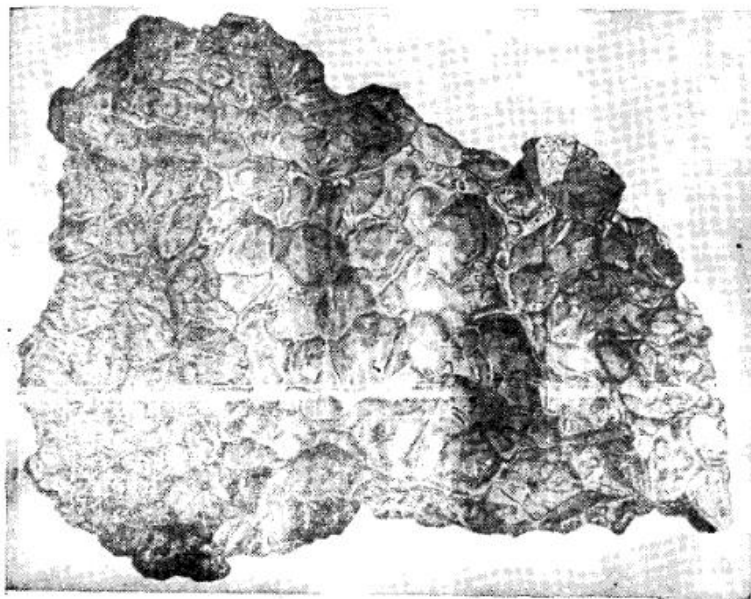
щесся усталости сплавы для лопаток турбин и многих других деталей, подвергающихся вибрации.

Но, пожалуй, еще важнее другая область применения магнитомеханических явлений: стерженек из никеля в переменном магнитном поле достаточной частоты становится источником ультразвука.

Раскачивая такой стерженек в резонансе (для этого подбирают соответствующую длину), достигают колоссальной для ультразвуковой техники амплитуды колебаний — 0,01% от длины стержня.

Никелевые магнитострикторы были применены, между прочим, при никелировании в ультразвуковом поле: благодаря ультразвуку получаются чрезвычайно плотные и блестящие покрытия, причем скорость их нанесения может быть гораздо выше, чем без озвучивания. Так «никель сам себе помогает».

Никель обнаружен в железных метеоритах. «Масса самородного железа в 71 венский фунт весом, которая выпала из воздуха на глазах у нескольких очевидцев в шесть часов пополудни 26 мая 1751 г. близ деревни Грашина в Хорватии и зарылась в землю на три сажени на незадолго до того вспаханном поле»



Ультразвук имеет и множество других применений. Однако никто, по-видимому, не исследовал воздействия быстропеременного магнитного поля на реакции с участием металлического никеля: вызванная магнитострикцией пульсация поверхности должна была бы существенно повлиять на химическое взаимодействие, так что изучение реакции «звучащего» металла может выявить новые неожиданные эффекты.

...и его сплавы

Обратимся теперь к сплавам никеля. Но лучше сказать вернемся: ведь история применения никеля началась со сплавов: одни — железоникелевые — человек получил в готовом виде, другие — медно-никелевые — он научился выплавлять из природных руд, еще не зная, какие металлы в них входят.

А сейчас промышленность использует несколько тысяч сплавов, в которые входит никель, хотя и в наше время сочетания железо — никель и медь — никель, предоставленные нам самой природой, остаются основой подавляющего большинства никельсодержащих сплавов. Но, наверное, самое важное — это не количество и разнообразие этих сплавов, а то, что в них человек сумел усилить и развить нужные нам свойства никеля.

Известно, например, что твердые растворы отличаются большей прочностью и твердостью, чем их компоненты, но сохраняют их пластичность. Поэтому металлические материалы, подлежащие обработке посредствомковки, прокатки, протяжки, штамповки и т. п., создают на основе систем, компоненты которых образуют между собой твердые растворы. Именно таковы сплавы никеля с медью: оба металла полностью смешиваются в любых пропорциях как в жидком состоянии, так и при затвердевании расплава. Отсюда — прекрасные механические свойства медно-никелевых сплавов, известные еще древним металлургам.

Праотец многочисленного рода этих сплавов — «пактонг» (или «пекфонг»), который выплавляли в Китае, возможно до нашей эры, дожил до наших дней. Он состоит из меди, никеля (20%) и цинка, причем цинк играет здесь в основном ту же роль, что и магний при приготовлении ковкого никеля. Этот сплав в небольших количествах на-

чали получать в Европе еще в первой половине XIX в. под названиями аргентан, немецкое серебро, нейзильбер (новое серебро) и массой других, причем почти все эти названия подчеркивали красивый — серебряный — внешний вид сплава. Никель обладает интересной «отбеливающей способностью»: уже 20% его полностью гасят красный цвет меди.

«Новое серебро» успешно конкурировало со старым, завоевав популярность у ювелиров. Применили его и для чеканки монет. В 1850 г. Швейцария выпустила первые монеты из нейзильбера, и вскоре ее примеру последовали почти все страны. Американцы даже называют свои пятицентовые монетки «nickel». Масштабы этого применения медно-никелевых сплавов огромны: столбик из «никелевых» монет, которые изготовлены в мире за 100 с небольшим лет, достиг бы Луны!

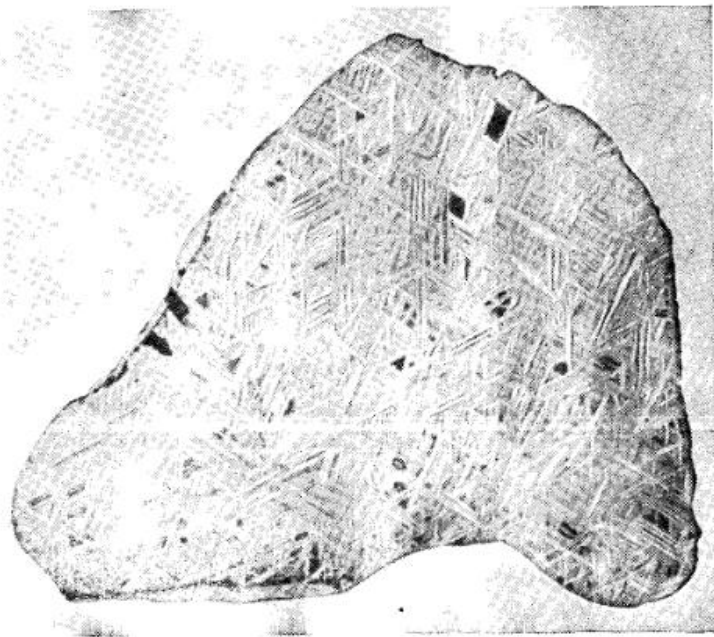
Ныне нейзильбер и родственный ему мельхиор (в мельхиоре нет цинка, но присутствует около 1% марганца) применяются не только и не столько для замены столового серебра, сколько в инженерных целях: мельхиор наиболее стоек (из всех известных сплавов!) против ударной, или струевой, коррозии. Это отличный материал для крапов, клапанов и особенно конденсаторных трубок.

А вот более молодой сплав меди и никеля — дитя случая и находчивости. В начале XX в. возникли осложнения при переработке богатых канадских руд, содержащих вдвое больше никеля, чем меди; разделение этих двух металлов было твердым орешком для металлургов. Полковник Амброс Монель, тогдашний президент Международной никелевой компании, подал смелую мысль — не разделять медь и никель, а выплавлять их совместно в «натуральный сплав». Инженеры осуществили эту идею — и получился знаменитый монель-металл — один из главнейших сплавов химического машиностроения. Сейчас создано много марок монель-металла, различающихся природой и количеством легирующих добавок, но основа во всех случаях прежняя — 60 — 70% никеля и 28—30% меди. Высокая химическая стойкость, блестящие механические свойства и сравнительная дешевизна (его и сейчас выплавляют без предварительного разделения меди и никеля) создали монель-металлу славу среди химиков, судостроителей, текстильщиков, нефтяников и даже парфюмеров.

Если монель-металл — «натуральный сплав» из сульфидных медно-никелевых руд, то ферроникель — естественный продукт плавки окисленных руд никеля. Отличие состоит в том, что в зависимости от условий плавки в этом продукте можно широко менять соотношение никеля и железа (большую часть железа переводят в шлак). Ферроникель различного состава используют затем в качестве полупродукта для получения многих марок стали и других железоникелевых сплавов.

Таких сплавов великое множество. Всем хорошо известны конструкционные никелевые и нержавеющей хромоникелевые стали. На них уходит почти половина всего никеля, добываемого человеком. Ипконель — «аристократический родственник» нержавеющей сталей, в котором железа почти не осталось, это сплав (точнее, группа сплавов)

Видманштеттова структура. В 1808 г. директор Промышленного музея в Вене Алоиз фон Видманштеттен, получив от своего друга образцы железных метеоритов, отполировал их и протравил азотной кислотой. Возникли изящные линии травления, отражающие характерную структуру сплава

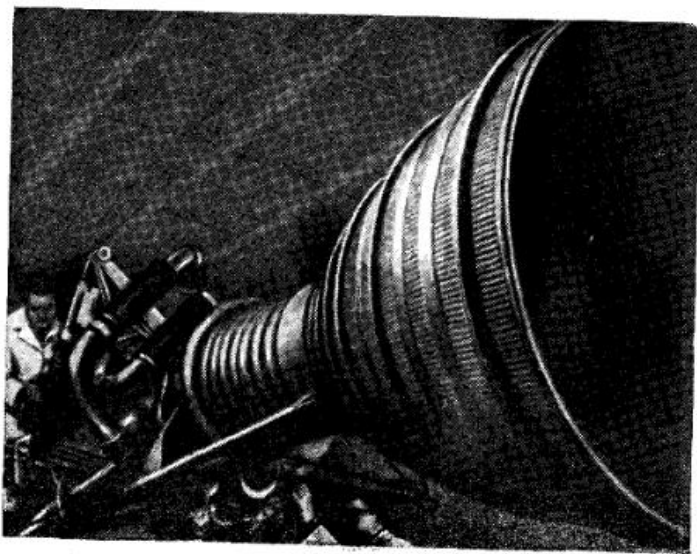


вов) на основе никеля и хрома с добавками титана и других элементов. Инконель стал одним из главных материалов ракетной техники. Нихром (20% Cr, 80% Ni) — важнейший из сплавов сопротивления, основа большинства электронагревательных приборов, от домашних электроплиток до мощных промышленных печей. Менее известны алинвар (45% Ni, 55% Fe; легирующие добавки — Cr, Mo, W), сохраняющий постоянную упругость при различных температурах, и платинит (49% Ni, 51% Fe). Последний не содержит платины, но во многих случаях заменяет ее. Как и платину, его можно впаять в стекло, и спай не треснет, поскольку коэффициенты теплового расширения стекла и платинита совпадают. У инвара (36% Ni, 64% Fe) коэффициент теплового расширения близок к нулю.

Особый класс составляют магнитные сплавы.

Пожалуй, наибольшие заслуги здесь принадлежат пермаллою $FeNi_3$ — сплаву с феноменальной магнитной

Двигатель американской ракеты «Атлас», работающий при 3200° С, выдерживает эту температуру благодаря сотням маленьких никелевых трубок толщиной всего 0,3 мм, образующих стенки камеры сгорания. По этим трубкам проходит жидкое топливо, охлаждающее стенки и само при этом подогревающееся



проницаемостью, перевернувшему технику слабых токов. Сердечники из пермаллоя есть в любом телефонном аппарате, а тонкие пермаллоевые пленки — главный элемент запоминающих устройств вычислительных машин.

Никель глазами химика

«Сей полуметалл сохраняет в огне горючие свои части довольно долго, а если оных и лишится, то посредством малейшего оных частей присоединения опять легко возвращается».

В таких словах — смысл их станет понятен, если читатель вспомнит об эпохе флогистонной химии, — Кронстедт описал трудную окисляемость и легкую восстанавливаемость никеля. Он же подчеркнул и «великое свойство» никеля к сере — то химическое свойство, которому обязаны своим происхождением сульфидные руды никеля.

В трудах последующих поколений ученых химическое лицо никеля проступало все более отчетливо.

Журналы мира ежемесячно публикуют более 100 статей по химии никеля. Сюжеты их весьма разнообразны, но яснее других усматриваются три темы: сплавы, комплексные соединения, катализ.

Сплавы никель образует не только с медью и железом, но почти со всеми металлами периодической системы и даже не только с металлами. Характерная особенность химии никеля — склонность к образованию соединений переменного состава, например в системах Ni—H, Ni—C, Ni—O, Ni—S. Так, с кислородом образуются окислы NiO_x , где x , по-видимому, совершенно непрерывно может меняться от величин меньше единицы (0,97—0,98) приблизительно до 1,7. Эти окислы можно рассматривать как сложные твердые растворы Ni—NiO, NiO—Ni₂O₃ и NiO—NiO₂. Подобные твердые растворы (еще более осложненные присутствием воды) — основа положительных электродов никелевых аккумуляторов. Понимание природы и превращений таких систем очень важно для исследования и применения окислов никеля в качестве катализаторов.

Интересно поведение окислов никеля в стеклах и глазурих: в зависимости от того, какое число атомов кислорода окружает атом (ион) никеля, стекло приобретает цвет от пурпурного до желтого; можно добиться и

того, чтобы стекло пропускало только ультрафиолетовые лучи.

Из всех соединений элемента № 28 наиболее интересны комплексные (или координационные). Их получено, вероятно, не меньше, а даже больше, чем сплавов никеля, и изучают их не менее интенсивно.

«Мода» на комплексные соединения никеля — а ими сейчас занимаются, пожалуй, даже больше, чем подобными соединениями других металлов, — не случайна: обилие типов связи и геометрических структур открывает широкое поле деятельности для теоретиков и в то же время обуславливает возможности многообразных и подчас неожиданных практических применений комплексов никеля. Никельаммиачные комплексы, например, используют при гальваническом никелировании и катодном осаждении сплавов никеля с другими металлами.

Металлоорганические комплексные соединения, в которых никель связан с группами CO, C₅H₅, CN и другими (за исключением карбонила никеля — о нем разговор особый), — пока еще экзотика. Но число их множится, способы получения становятся все разнообразнее, и именно в этой области назрели очень интересные события, тем более что уже получены относительно стабильные комплексы. В них группа связанных друг с другом атомов металла стабилизируется лигандами различной химической природы.

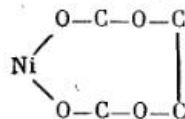
Каталитические свойства никеля были обнаружены еще в 1823 г., но потребовалось почти столетие, чтобы от эпизодических наблюдений химия перешла к систематическому изучению превращений на никелевых катализаторах. Ныне никель — один из столпов каталитической химии. Существуют по крайней мере сотни исследований и патентов, посвященных разработке и изучению различных форм никелевых катализаторов; на изготовление катализаторов расходуется до 10% производимого в мире никеля.

Главная специальность металлического никеля в катализе — разнообразные реакции гидрогенизации. Это один из важнейших классов превращений в органической химии и технологии, основа многих промежуточных процессов в органическом синтезе и нефтехимии; получение твердых жиров из жидких гидрогенизацией последних на никеле даже развилось в особую отрасль промышленности.

В последние годы никель как катализатор проник и в область электрохимических процессов; наибольшие перспективы имеет здесь каталитическое окисление водорода в топливных элементах.

Карбонил никеля

В 80-х годах прошлого века в лаборатории Людвиг Моппа — крупного инженера-химика и промышленника, одного из основателей химической индустрии Англии — шла работа по очистке газов от примеси окиси углерода. Окись углерода пропускали над накалившимся никелем. Случайно заметили, что по окончании опыта, когда никель почти остыл, пламя отходящей окиси углерода из бесцветного сделалось белым. Непонятный факт стал интригующим, когда выяснилось, что это белое пламя на холодном фарфоре оставляет металлический налет. Казалось совершенно невероятным, чтобы такой металл, как никель, давал летучее соединение с окисью углерода. Опыты были повторены еще и еще раз. Когда избыток окиси углерода был поглощен аммиачным раствором хлористой меди и исследователям — Монду, Лангеру и Квинке — удалось сконденсировать в смеси снега с солью первые капли тяжелой бесцветной жидкости, они окончательно уверовали, что никель дает соединение с окисью углерода. Новое вещество — одно из самых интересных соединений элемента № 28 — назвали карбонил никеля. Карбонил никеля потряс воображение химиков мира. Соединение тяжелого металла с газом — жидкое, текучее, летучее, как эфир! Формула NiC₂O₄, не укладывающаяся ни в какие представления о валентности. Карбонилу никеля сначала приписывали формулу



но многим химикам она казалась недостоверной. Менделеев писал: «Мне кажется, что ныне еще одновременно судить о строении столь необыкновенного вещества, как Ni(CO)₄». Лишь когда развились физические методы исследования молекул (рентгеновский, электронографический, спектроскопический), удалось установить, что на са-

мом деле молекула карбонила никеля — тетраэдр с атомом никеля в центре.

Природа химических связей в карбониле никеля и сейчас остается интереснейшим объектом и для теоретиков, и для экспериментаторов.

Своеобразны химические свойства карбонила никеля: он не вступает в реакции соединения. (Это и привело к выводу, что его молекула химически насыщена.) Атом никеля в карбониле нульвалентен, он имеет 18-электронную оболочку, как у благородного газа. Но химическая насыщенность карбонила никеля не означает химической инертности — это весьма реакционноспособное вещество. Группы CO в карбониле никеля легко замещаются другими молекулами и радикалами, например PH_3 , PF_3 , CN^- ; таких производных карбонила никеля, хотя бы с одной карбонильной группой, замененной на что-то иное, сейчас синтезировано уже несколько сот.

На подобных реакциях замещения основано каталитическое действие карбонила никеля во многих реакциях органической химии.

Карбонил никеля легко взаимодействует с кислородом, давая окислы никеля и свободную окись углерода; аналогичная реакция протекает с элементарной серой. Смесь паров карбонила никеля с воздухом самопроизвольно вспыхивает, а иногда и взрывается. Если к тому же вспомнить о сильной токсичности карбонила никеля, то можно посочувствовать исследователям, впервые столкнувшимся с этим веществом. В свое время оно было одним из наиболее ядовитых веществ, известных человеку, и состояло в списках боевых отравляющих веществ ряда держав. Теперь карбонил никеля переведен в список просто вредных веществ. Предельно допустимая концентрация его в воздухе производственных помещений $0,0005 \text{ мг/м}^3$.

Задолго до того, как прояснилась природа удивительной молекулы и были изучены ее химические реакции, Монд разгадал практическую ценность открытого в его лаборатории вещества; раз реакция синтеза карбонила никеля обратима, можно, действуя окисью углерода на никельсодержащий материал, «испарять» никель в виде карбонила, а затем, нагревая карбонил, получать чистый металл.

Через несколько лет Монд и Лангер построили металлургический завод нового типа, где пылущие жаром

металлургические печи впервые были заменены химическими реакторами.

На заводе Монда в Южном Уэльсе (он действует и ныне, являясь одним из крупнейших никелевых заводов мира) синтез карбонила никеля ведут при атмосферном давлении, а пары карбонила разлагают на движущихся — чтобы не срастались — горячих никелевых шариках. На них оседает никель из карбонила. Шарик «растет». Позже был найден другой вариант карбонил-процесса, более интенсивный: синтез карбонила никеля происходит при высоком давлении окиси углерода (до 250 атм), а разложение — в горячих полых трубах, установленных вертикально. Сверху в них подают пары или брызги карбонила, а внизу собирают выпавший никелевый «снег» — порошок из сросшихся между собой мельчайших кристаллов никеля, которые возникли при распаде молекул $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

«Карбонильный никель», особенно порошковый, отличается рекордной чистотой; он незаменим в производстве металлокерамики.

Термическое разложение карбонила никеля — способ получения не только металлического никеля как такового, но и никелевых покрытий. Этот способ может быть оформлен весьма элегантно. Например, пить расплавленного стекла выпускается из фильеры в камеру, содержащую пары карбонила никеля, и там покрывается блестящей пленкой. Никелированные стеклянные пипетки — перспективный материал для специального приборостроения и радиотехники. Редкое изящество карбонильного способа получения никеля, пожалуй, лучше всего выражено фразой Кельвина: «Монд дал крылья тяжелым металлам».

*

Подведем итог. Во-первых, никель и его сплавы — важные конструкционные материалы. Во-вторых, огромно значение никеля и его соединений для современной химии и химической технологии. В-третьих, он стал уже и элементом энергетики. Значит, есть все основания назвать никель трижды современным элементом.

ИЗ ГЛУБИНЫ. Наиболее достоверная из гипотез строения Земли утверждает, что ее ядро, как и железные метеориты, состоит из

железоникелевого сплава — 90,85% Fe, 8,5% Ni и 0,6% Co. Оно заключает в себе чудовищную массу никеля — около $17 \cdot 10^{19}$ т — почти весь никель нашей планеты (общее его количество оценивается в $17,4 \cdot 10^{19}$ т).

В тонкую поверхностную кору Земли проникли лишь немногие из его атомов — в среднем один из ста тысяч. Часть этих атомов образовала вместе с медью и серой скопления сернистых минералов. (Несколько миллиардов лет спустя человек обнаружил эти скопления и назвал их сульфидными медно-никелевыми рудами.) Другие атомы никеля до самой поверхности Земли двигались в окружении железа, магния и хрома. Но здесь спутники никеля окислились, и часть их ушла прочь в виде гидроокисей.

Обогащенные никелем невзрачные земляные остатки ныне называются окисленными никелевыми рудами.

ИЗОТОПЫ НИКЕЛЯ. Две трети никеля, содержащегося в земной коре, приходится на долю изотопа ^{58}Ni . В природе найдены пять изотопов этого элемента, все они стабильны. Еще десять изотопов никеля с массовыми числами 53, 54, 55, 56, 57, 59, 63, 65, 66 и 67 получены в разные годы искусственным путем. Самый стабильный из них ^{58}Ni имеет период полураспада 75 тыс. лет.

НИКЕЛЬ И ЖИЗНЬ. В растениях в среднем $5 \cdot 10^{-5}$ весовых процентов никеля, в морских животных — $1,6 \cdot 10^{-4}$, в наземных — $1 \cdot 10^{-6}$, в человеческом организме — $1-2 \cdot 10^{-6}$. О никеле в организмах известно уже немало. Установлено, например, что содержание его в крови человека меняется с возрастом, что у животных-альбиносов количество никеля в организме повышено, наконец, что существуют некоторые растения и микроорганизмы — «концентраторы» никеля, содержащие в тысячи и даже в сотни тысяч раз больше никеля, чем окружающая среда.

Ныне никель считается необходимым микроэлементом, хотя значительный (в 30 раз и более) избыток никеля в почве и растениях может быть причиной заболеваний, в частности заболеваний глаз.

ДВЕ СТОРОНЫ МЕДАЛИ. Некоторые растения под влиянием избытка никеля принимают необычные формы. Поиск таких форм — полезное средство разведки никелевых месторождений. Но избыток никеля в почвах имеет и обратную сторону: так, он является причиной болезни глаз у скота на Южном Урале и заболевания «боанг» у кокосовых пальм на Гавайских островах (пальмы, пораженные «боангом», дают пустые орехи).

ЕЩЕ ОДИН ИСТОЧНИК НИКЕЛЯ. В золе углей Южного Уэльса в Англии — до 78 кг никеля на тонну. Чем не никелевая руда, вдобавок уже добытая из земли, измельченная и доставленная в промышленный центр!

Повышенное содержание никеля в некоторых каменных углях, нефтях, сланцах говорит о возможности концентрации никеля ископаемым органическим веществом. Причины этого явления пока не выяснены.

КОРОЛЕВСКАЯ ПОСУДА. Никелированная посуда сейчас стала привычной. Но еще 100 лет тому назад никель был экзотическим металлом, и утварь из него была доступна только очень богатым людям. В никелевой посуде готовили пищу императору Австрии. В 80-х годах прошлого века никель перестал быть роскошью. Но тут перед никелевой посудой возникло новое препятствие: как раз в это время Франца Иосифа поразила неизвестная болезнь, и причину королевского недуга врачи приписали никелю. Немедленно последовало законодательное запрещение применять никель для изготовления посуды. Лишь через 20 лет после специальных исследований запрет был снят. Никель и ныне заменяет столовое серебро — обычно в виде никелированного медно-никелевого сплава.

ИЗ РОДОСЛОВНОЙ НИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ. В 1799 г. Ж. Л. Пруст обнаружил присутствие никеля в «метеорическом железе» и предположил, что издавна известная стойкость «небесного металла» к ржавлению обусловлена именно примесью никеля. Эта догадка привлекла внимание молодого Фарадея. В 1820 г. Фарадею вместе с ножовым мастером Стодардом действительно удалось выплавить «синтетическое метеорное железо» с повышенной коррозионной стойкостью. Это был первый железоникелевый сплав, искусственно приготовленный человеком. Но сплав этот был ни на что не пригоден: ковкость его была гораздо хуже, чем у железа. Лишь в конце прошлого века, когда металлурги научились готовить ковкий никель, им удалось получить настоящую никелевую сталь. Три процента никеля почти удвоили предел упругости стали, на треть повысили ее механическую прочность и вдобавок улучшили ее коррозионную стойкость.

ПО ПРИНЦИПУ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА. Что такое железобетон — известно всем. Теперь представьте себе, что вместо смеси цемента с гравием взят никель, а арматурой служат распределенные в нем частицы тугоплавкого вещества, например окиси магния, алюминия или тория, или карбида вольфрама, титана, хрома. Такие

гибридные материалы сочетают химическую стойкость никеля с очень высокой жаропрочностью. Способы получения их различные. Есть, например, такой: смешивают тонкий порошок никеля с порошком «арматуры» и спекают эту смесь. Поступают и иначе: продувают кислородом расплав никеля и алюминия; алюминий переходит в Al_2O_3 , а более стойкий к окислению никель сохраняется в металлическом состоянии. Этот же способ, «вывернутый наизнанку», выглядит так: расплав смеси окислов никеля и магния продувают водородом — восстанавливается только никель. Найден и совсем иной принцип — никелирование частиц «арматуры». Никелирование можно вести из газовой фазы, разлагая карбонил никеля на нагретых частицах. Полученный порошкообразный металл прессуют в заготовки изделий, а затем спекают. При этом исключается трудоемкий процесс механической обработки.

НИКЕЛЬ В ПОМАДЕ. Любому студент-химик знает, что образование алого осадка при добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору анализируемой смеси — лучшая реакция для качественного и количественного определения никеля. Но диметилглиоксимат никеля нужен не только аналитикам. Красивая глубокая окраска этого комплексного соединения привлекла внимание парфюмеров: диметилглиоксимат никеля вводят в состав губной помады. Некоторые из подобных диметилглиоксимату никеля соединений — основа очень светостойких красок.

НИКЕЛЬ И МАЛАЯ ЭНЕРГЕТИКА. Собственно говоря, «малая энергетика» не такая уж малая. Если сложить мощности всех химических источников тока, установленных в самолетах и транзисторных приемниках, автомобилях и электробритвах, тракторах и карманных фонариках, электрокарах и искусственных спутниках, то, наверное, полученная сумма будет соизмерима с многозначными числами, которыми выражается мощность крупнейших ГЭС и ГРЭС. Роль никеля в конструкциях малой энергетики ведущая.

Самые распространенные «минусы» в химических источниках тока — это цинк, кадмий, железо, а самые распространенные «плюсы» — окислы серебра, свинца, марганца, никеля. Соединения никеля используются в производстве щелочных аккумуляторов. Кстати, железоникелевый аккумулятор изобретен в 1900 г. Томасом Альвой Эдисоном.

Положительные электроды на основе окислов никеля имеют достаточно большой положительный заряд, они стойки в электролите, хорошо обрабатываются, сравнительно недороги, служат

долго и не требуют особого ухода. Этот комплекс свойств и сделал никелевые электроды самыми распространенными. У некоторых батарей, в частности цинково-серебряных, удельные характеристики лучше, чем у железоникелевых или кадмийникелевых. Но никель намного дешевле серебра, к тому же дорогие батареи служат намного меньше.

Окислоникелевые электроды для щелочных аккумуляторов делают из пасты, в состав которой входят гидрат окиси никеля и графитовый порошок. Иногда функции токопроводящей добавки вместо графита выполняют тонкие никелевые лепестки, равномерно распределенные в гидроксиде никеля. Эту активную массу набивают в различные по конструкции токопроводящие пластины.

В последние годы получил распространение другой способ производства никелевых электродов. Пластины прессуют из очень тонкого порошка окислов никеля с необходимыми добавками. Вторая стадия производства — спекание массы в атмосфере водорода. Этим способом получают пористые электроды с очень развитой поверхностью, а чем больше поверхность, тем больше ток. Аккумуляторы с электродами, изготовленными этим методом, мощнее, надежнее, легче, но и дороже. Поэтому их применяют в наиболее ответственных объектах — радиоэлектронных схемах, источниках тока в космических аппаратах и т. д.

Никелевые электроды, изготовленные из тончайших порошков, используются и в топливных элементах. Здесь особое значение приобретают каталитические свойства никеля и его соединений. Никель — прекрасный катализатор сложных процессов, протекающих в этих источниках тока. Кстати, в топливных элементах никель и его соединения могут пойти на изготовление и «плюса» и «минуса». Разница лишь в добавках.

ТРИ ЦИТАТЫ. «Это металлическое вещество не нашло каких-либо применений, и главное внимание химиков, которые его исследовали, было направлено на получение его в чистом состоянии, что, однако, до сих пор не достигнуто».

У. Никольсон. Основания химии. Лондон. 1796.

«Если открыты будут богатые месторождения никеля, то этому металлу предстоит обширное практическое применение как в чистом состоянии, так и в форме сплавов».

Д. И. Менделеев. Основы химии. СПб., 1869.

«Среди главнейших в современной технике металлов никелю принадлежит одно из первых мест».

И. И. Корнилов. Никель и его сплавы. М., 1958.

МЕДЬ



Элемент № 29. Жизненно важный элемент. Главный металл электротехники. Один из самых важных, самых древних и самых популярных металлов. Популярных не только в среде инженеров — конструкторов, электриков и машиностроителей, но и у людей гуманитарных профессий — историков, скульпторов, литераторов.

Прочность

Тот, кто носит медный щит, тот имеет медный лоб.

Л. Соловьев. Похождения Насреддина

С помощью этой немудреной притянутой хитрый Ходжа разделался с прохвостом-ростовщиком, а сам избежал расправы меднолобых стражников. Но допустим, что Ходжа Насреддин хорошо знал свойства меди и свою «дразнилку» адресовал не меднолобым стражникам, а оружейникам. Иначе говоря, имело ли смысл из такого металла, как медь, делать щиты?

В любом техническом справочнике находим прочностные характеристики литой меди: предел прочности 17 кг/мм^2 (при нормальной температуре), предел текучести* (при 500°C — жесткие, но вполне реальные условия работы многих изделий из меди) $2,2 \text{ кг/мм}^2$. Много это или мало? Предел текучести обычной стали в этих условиях достигает 100 кг/мм^2 . Противодействие ударным нагрузкам (а именно такие нагрузки в основном достаются щитам) у меди также меньше, чем у многих других металлов и сплавов. Не отличается она и особой твердостью: медь, правда, тверже, чем золото и серебро, но в полтора раза мягче железа (соответственно 3,0 и 4,5 по 10-балльной шкале).

У вас не создалось впечатления, что эти цифры, обрети они вдруг дар речи, повторили бы вслед за Ходжой Насреддином: «Тот, кто носит медный щит, тот имеет...»? Но не поддадимся «объективности» голых цифр. Ведь все они взяты из технической литературы XX столетия, а время

* Предел текучести — напряжение, при котором материал продолжает деформироваться без увеличения нагрузки.

медных щитов, как и бронзовых пушек, миновало достаточно давно.

Оружейников древности и даже средневековья прочностные характеристики меди вполне устраивали. Во-первых, нагрузка, которую испытывал щит при ударе копьём или секирой, куда меньше пробивной силы винтовочного выстрела. Во-вторых, у древних металлургов не было другого материала, прочного, как медь, и доступного, как медь. Не случайно античный бог-кузнец Гефест выковал непобедимому Ахиллесу медный щит. Именно медный!

Как конструкционный материал медь широко используется и сейчас, но главную ценность приобрели уже не механические, а тепловые и электрические характеристики меди. По способности проводить тепло и электричество медь уступает только драгоценному серебру. У алюминия, электросопротивление почти вдвое больше, чем у меди; а у железа — почти в шесть раз.

Но из меди делают не только проволоку и токопроводящие детали аппаратуры. Ее широко используют в химическом машиностроении при изготовлении вакуум-аппаратов, перегонных котлов, холодильников, змеевиков. Из меди и ее сплавов, как и прежде, делают орудия труда и инструмент. В любом цехе, где работают с взрывоопасными или легковоспламеняющимися веществами, можно встретить молотки, стамески, отвертки из медных сплавов. Конечно, стальной инструмент прочнее, долговечнее, дешевле, но он «искрит». Поэтому предпочитают чаще менять инструмент, больше тратить на его приобретение, но уменьшить пожаро- и взрывоопасность.

Гильзы патронов и артиллерийских снарядов обычно желтого цвета. Они сделаны из латуни — сплава меди с цинком. (В качестве легирующих добавок в латунь могут входить алюминий, железо, свинец, марганец и другие элементы). Почему конструкторы предпочли латунь более дешевым черным сплавам и легкому алюминию? Латунь хорошо обрабатывается давлением и обладает высокой вязкостью. Отсюда — хорошая сопротивляемость ударным нагрузкам, создаваемым пороховыми газами.

Большинство артиллерийских латунных гильз используется неоднократно. Не знаю, как сейчас, а в годы войны в любом артиллерийском дивизионе был человек (обычно офицер), ответственный за своевременный сбор стреляных гильз и отправку их на перезарядку.

В гильзовой латуни 68% меди.

Высокая стойкость против разъедающего действия соленой воды характерна для так называемых морских латуней. Это латуни с добавкой олова.

Знаменитый коррозионно-стойкий сплав томпак — это тоже латунь, но доля меди в нем больше, чем в любом другом сплаве этой группы — от 88 до 97%.

Еще одно важное свойство латуни: она, как правило, дешевле бронзы — другой важнейшей группы сплавов на основе меди.

Первоначально бронзой называли только сплавы меди с оловом. Но олово — дорогой металл, и, кроме того, сочетание Cu — Sn не позволяет получить всех свойств, которые хотелось бы придать сплавам на основе меди. Сейчас существуют бронзы вообще без олова — алюминиевые, кремнистые, марганцовистые и т. д.

Бронзы

Мне наплевать на бронзы многогудье...
В. Маяковский

Но бронза — это не обязательно памятники. Без бронзовых вкладышей, втулок, сальников, клапанов не обходится ни один химический аппарат. Применение бронз во всех областях машиностроения из года в год расширяется. Из бронзы делают также инструмент, которым работают во взрывоопасных цехах.

Современные бронзы многообразны по составу и свойствам. Обычные оловянистые бронзы содержат до 33% Sn. В так называемую художественную бронзу, тысячелетиями применяемую для скульптурного литья, входит около 5% олова, до 10% цинка и около 3% свинца. В «автомобильных» и «подшипниковых» бронзах олова больше — 10—12%.

Несколько слов о «безоловянных» бронзах.

Алюминиевые бронзы. 5—11% Al превращают мягкую медь в материал для изготовления пружин, а бронза АНЖ10-4-4 (10% Al, 4% Ni, 4% Fe) применяется для ответственных деталей авиационных двигателей и турбин.

Свинцовые бронзы содержат 27—33% Pb. Подшипники из такой бронзы работают на предельно больших скоростях.

Кремнистые бронзы (до 5% Si) служат заменителями оловянистых и отличаются относительной дешевизной.

А бериллиевые бронзы (до 2,3% Be) едва ли не самые прочные из всех цветных сплавов.

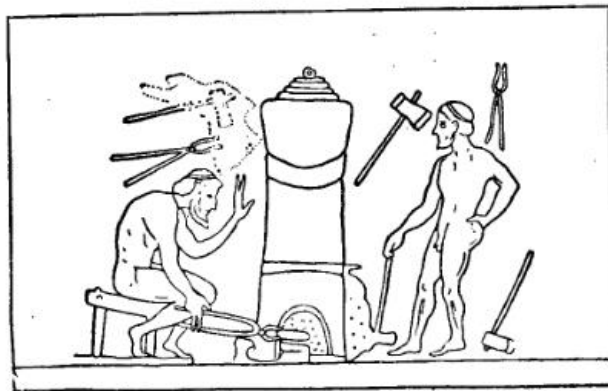
История

*Прежде служили оружием руки
могучие, когти,
Зубы, камень, обломки ветвей
от деревьев и пламя.
После того была найдена медь...*
Луcretий Кар. О природе вещей

Семь металлов принято называть доисторическими. Золото, серебро, медь, железо, олово, свинец и ртуть были известны людям с древнейших времен. Роль меди в становлении человеческой культуры особенно важна. Каменный век сменился медным, медный — бронзовым. Не везде этот процесс происходил одновременно. Коренное население Америки переходило от каменного века к медному в XVI в. н. э., всего 400 лет назад! А в древнем Египте медный век наступил в IV тысячелетии до н. э.: 2 млн. 300 тыс. каменных глыб, из которых примерно 5000 лет назад была сложена 147-метровая пирамида Хеопса, добыты и обтесаны медным инструментом...

Подобно золоту и серебру, медь иногда образует самородки. Видимо, из них около 10 тыс. лет назад были изготовлены первые металлические орудия труда. Распространению меди способствовали такие ее свойства, как

Плавильная печь. Рисунок на греческой чернофигурной вазе VI в. до н. э.



способность к холодной ковке и относительная простота выплавки из богатых руд.

Медный век длился около тысячи лет — вдвое меньше, чем бронзовый. Характерно, что в Греции культура меди зародилась позже, чем в Египте, а бронзовый век наступил раньше. Руда, из которой выплавляли медь египтяне, не содержала олова. Грекам в этом отношении повезло больше. Они добывали «оловянный камень» иногда там же где и медную руду. Открытие бронзы произошло, по-видимому, случайно, однако большие твердость и плотность, а также относительная легкоплавкость (добавка 15% Sn снижает температуру плавления меди с 1083 до 960°С) позволили бронзе быстро вытеснить медь из многих производственных сфер.

Искусство выплавки и обработки меди и бронзы от греков унаследовали римляне. Они получали медь из покоренных стран, в первую очередь из Галлии и Испании, продолжали начатую греками добычу медной руды на Крите и Кипре. Кстати, с названием последнего острова связывают латинское имя меди — «купрум». А оловянный камень римляне вывозили с Касситеридских островов (так тогда называли острова Британии); основной минерал олова и сейчас называется касситеритом. Во II—I вв. до н. э. оружие римлян делалось уже в основном из железа, но в производстве предметов домашнего обихода все еще преобладали бронза и медь.

Бронза и медь сыграли выдающуюся роль не только в становлении материальной культуры большинства народов, но и в изобразительном искусстве. В этом качестве они прошли через века. И в наши дни отливают бронзовые скульптуры, делают барельефы и гравюры на меди. Подробно об этом рассказывать, вероятно, не стоит. Произведения изобразительного искусства лучше смотреть, нежели рассуждать о них.

Металлургия

Все-таки в употреблении вошла раньше медь, чем железо, так как была она мягче, при том изобильней гораздо.
Луcreция Кар. О природе вещей

Металлургам прошлого можно позавидовать. Медь действительно была «изобильней гораздо». Еще в XIX в. рентабельными считались только те медные руды, в которых

содержание элемента № 29 достигало 6—9%. А сейчас руда с 5% меди признается очень богатой, большинство же используемых руд содержит лишь 2—3% Cu. В ряде стран перерабатываются руды, в составе которых только полпроцента меди! Это, естественно, усложнило технологию производства этого металла.

Получение меди — многоступенчатый процесс.

В первую очередь руду дробят, а затем подвергают флотации. Во флотационных машинах измельченная руда смешивается с водой, в которую заранее введены специальные добавки — флотоагенты. Сюда же подается воздух. Образуется пенящаяся пульпа. Зерна минералов, содержащие металлы и плохо смачиваемые водой, прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, а пустая порода оседает на дно. Умелым подбором реагентов можно еще при флотации частично отделить собственно медную руду от соединений других металлов. Так, добавка цианидов и цинкового купороса уменьшает флотиремость (от английского float — «плавать») сернистого цинка — частого спутника меди в сульфидных рудах. Добавка извести позволяет «утопить» часть железосодержащего пирита. Сульфиды железа присутствуют в большинстве медных руд.

Первая в СССР обогатительная фабрика для флотации медной руды была построена в 1929 г. в Казахстане.

«Проект медеплавильных печей Полевского завода»
(по рисунку 1760 г.)



В результате флотационного обогащения получается концентрат, который поступает в медеплавильные печи.

Наиболее распространены сейчас отражательные печи. Это крупные горизонтальные агрегаты, занимающие большую площадь. Шихту загружают в печь, на откосы, идущие вдоль ее боковых стен. Газообразное, жидкое или пылевидное топливо подается не в шихту, а в пространство над ней, и тепло, образующееся при сгорании, как бы отражается от стен печи; температура в отражательной печи около 1200°C .

При плавке здесь образуется не медь, а так называемый штейн, состоящий в основном из трех элементов — меди, железа и серы.

Естественно, образуется и шлак. Расплавы штейна и шлака не смешиваются, более легкий шлак плавает на поверхности штейна.

Кварцевый флюс вводится в состав шихты для того, чтобы уменьшить содержание железа в штейне. Окисленное железо сплавляется с кварцем и частично переходит в шлак. Кроме того, чтобы увеличить содержание в штейне меди, концентрат предварительно подвергают окислительному обжигу.

Но несмотря на все ухищрения, количество меди в штейне редко превышает 30%. Поэтому следующая стадия производства — превращение штейна в черновую медь. Этот процесс происходит в конвертерах наподобие бессемеровских, похожих, правда, не на грушу, а на бочонок, уложенный на бок. Поскольку количество примесей, которые надо выжечь в конвертере, очень велико, процесс идет долго; шлак, образующийся при этом, приходится неоднократно сливать.

Подогревать конвертер не нужно: штейн в него заливается в расплавленном состоянии, а реакции окисления железа и серы сопровождаются выделением больших количеств тепла. Поэтому в конвертер подаются лишь воздух и — через горловину — измельченный кварц.

Сначала выжигается железо. Как металл менее благородный, оно окисляется кислородом воздуха раньше, чем медь. Его окислы реагируют с кварцем, и образуется шлак — силикаты железа.

Затем начинается окисление связанной с медью серы. Температура в конвертере все время находится примерно на одном уровне — около 1200°C . Продувку конвертера

воздухом прекращают, когда в нем остается так называемая черновая медь, содержащая 98—99% основного металла; остальное приходится главным образом на железо, серу, никель, мышьяк, сурьму, серебро и золото.

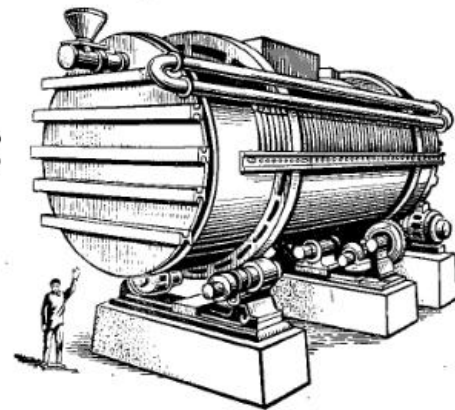
Мышьяк, сурьма, сера и железо — примеси вредные. Они отрицательно влияют на самое важное свойство меди — электропроводность. Их необходимо удалить. А золото, серебро и дефицитный никель слишком ценны сами по себе. Поэтому черновую медь подвергают рафинированию — огневому и электролитическому. Первая в России электролитическая медь была получена в конце 80-х годов прошлого века.

В ванну с электролитом помещается катод — тонкий лист из чистой меди. Анодом служит толстая литая плита из черновой меди. Анод растворяется в электролите, и ионы меди разряжаются на катоде. В электролите содержится серная кислота, которая переводит в раствор такие примеси, как никель, железо, цинк. Но так как в ряду напряжений они расположены значительно левее меди, на катоде они не осаждаются — остаются в растворе. А золото, серебро и теллур в раствор не переходят и при разрушении анода осаждаются на дно ванны в виде шлама.

Знаменательно, что все затраты на рафинирование обычно окунаются извлеченными из черновой меди драгоценными металлами.

В рафинированной меди сумма примесей не превышает 0,1%.

Горизонтальный конвертер для продувки медного штейна



В живом организме

*У меня в руках довольно силы,
В волосах есть золото и медь..*

С. Есенин

Насчет волос не ручаюсь, а вот в печени медь есть определенно и в довольно значительных количествах — 0,0004 мг на 100 г веса. Есть она и в крови: в организме взрослого человека примерно 0,001 мг/л. Медь участвует в процессах кроветворения и ферментативного окисления. Она входит в состав нескольких ферментов — лактазы, оксидазы и др.

В организме некоторых низших животных относительное содержание меди выше. Гемоцианин — пигмент крови моллюсков и ракообразных — содержит 0,15—0,26% Cu.

Медь нужна и растениям. Это один из важнейших микроэлементов, участвующий в процессе фотосинтеза и влияющий на усвоение растениями азота. Недостаточно меди в почве — растения хуже плодоносят или вообще становятся бесплодными. Медные удобрения содействуют синтезу белков, жиров и витаминов; кроме того, они повышают морозоустойчивость многих сельскохозяйственных культур.

Обычно медь вносят в почву в виде самой распространенной ее соли — медного купороса — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Это синеголубое кристаллическое вещество получают из отходов меди, обрабатывая их подогретой серной кислотой при свободном доступе кислорода.

В сельском хозяйстве медный купорос используется и в других целях. В его растворах протравливают семена перед посевом. Как и многие другие соли меди, купорос ядовит, особенно для низших организмов. Раствор купороса уничтожает споры плесневых грибов на семенах.

Из других соединений меди особой популярностью пользуется малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, применяемый как поделочный камень.

Но малахит используется и как сырье для производства меди. Потому что больше, чем красивые украшения, человечеству нужна медь — главный металл электротехники.

МЕДЬ В ЗЕМНОЙ КОРЕ. Содержание меди в земной коре сравнительно невелико — 0,007%. Это в 1000 раз меньше, чем алюминия, в 600 раз меньше, чем железа. Однако медь входит в состав 200 минералов. Многие из них отличаются яркой и красивой окра-

ской. Борнит Cu_5FeS_4 и азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$ синего цвета, халькопирит CuFeS_2 золотистого, а темно-зеленые громадные вазы из малахита $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и убранство знаменитого «малахитового зала» помнит каждый, кто хоть раз побывал в ленинградском Эрмитаже. Главные источники меди — сульфидные руды и медистые песчаники.

БОГАТСТВО АФРИКИ. В молодых африканских государствах сосредоточены огромные залежи медистых песчаников — песчаников со значительными вкраплениями соединений меди. Разведанные запасы меди в этих странах значительно больше, чем в Чили — традиционном экспортере медной руды.

РУССКАЯ МЕДЬ. Первые в России медеплавильные производства были созданы, по-видимому, в XIII в. Из документов известно, что еще в 1213 г. недалеко от Архангельска было найдено Цильменское месторождение медной руды.

В 1479 г. в Москве уже существовала «пушечная изба» и делались бронзовые пушки разных калибров.

В XVI—XVII вв. Россия испытывала острую нужду в металлах и особенно в меди. «Для сыску медных руды» русские умельцы отправлялись на север, за Волгу, на Урал. В 1652 г. казанский воевода доносил царю: «Медных руды... сыскано много и заводы... к медному делу заводим». И действительно заводили. Известно, что за 12 лет, начиная с 1652 г., «в присылке было из Казани к Москве чистая медь 4614 пуд 6 гривенок».

Но металла все равно не хватало. Не случайно Ломоносов писал, что металлы «...до трудов Петровых почти все получаемы были от окрестных народов, так что и военное оружие иногда у самих неприятелей нужда заставляла перекупать через другие руки дорогою ценой».

Петр I многое сделал для развития русской металлургии. К концу его царствования (в 1724 г.) только на Урале было 11 плавильных и 4 «переплавных» печей, выпускавших медь. Началась добыча цветных металлов и на Алтае.

А в 1760 г. в России было уже больше 50 медеплавильных заводов. Ежегодная вылавка меди достигла 180 тыс. пудов, или около 3 тыс. т. К середине XIX в. она еще удвоилась. В это время производство меди было сосредоточено в основном на Урале, Кавказе и в Казахстане.

МЕДНЫЕ ДЕНЬГИ. Петр I не раз высказывал мысль о необходимости замены серебряной разменной монеты на медную. При его жизни этот переход и был осуществлен. В 1700 г. появились мед-

ные «деньга» — 1/2 копейки, «подушка» — 1/4 копейки и «полу-подушка» — 1/8 копейки. Первая медная копейка отчеканена в 1704 г.

В 1766 г. на Алтае был организован новый Кольванский монетный двор. Неразумно было возить из Сибири медь, а в Сибирь монеты, отчеканенные из этой самой меди. В Кольвани стали чеканить новые монеты из меди достоинством в 1, 5 и 10 копеек. На реверсе — оборотной стороне их — была надпись: «Сибирская монета» и герб Сибири — два соболя. За 15 лет, с 1766 по 1781 г. на Кольванском монетном дворе таких монет было отчеканено почти на 4 млн. рублей.

Современные медные монеты делаются из алюминиевой бронзы — сплав меди с 4,5—5,5% алюминия.

ПЕЧЬ ИЗ «СВЯТЫХ» КИРПИЧЕЙ. В 1919 г. геолог Н. Н. Урванцев обнаружил в Норильске остатки медеплавильной печи. Выяснилось, что она построена еще в 1872 г. купцом Сотниковым. О том, что на Таймыре есть руда, во второй половине прошлого века уже знали, но строительные материалы, особенно кирпич, обходились там очень дорого.

Предприимчивый купец добился от губернатора разрешения на строительство в Дудинке деревянной церкви. В губернаторской канцелярии, естественно, не знали про то, что в Дудинке уже есть церковь, но не деревянная, а каменная. Сотников получил лес и действительно построил из него церковь, а старую — разобрал и из «святых» кирпичей выстроил медеплавильную печь. На ней было выплавлено несколько сот пудов меди.

Так на 69-й параллели появилось первое металлургическое предприятие, которое можно считать «прадедушкой» известного всему миру Норильского горно-металлургического комбината.

ПЕРВАЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ. Первый в России цех электролитического рафинирования меди был построен на Калакентском заводе (Азербайджан).

«Делаются довольно удачные опыты получения чистой меди путем электролиза прямо из купферштейна; почисловые данные, а также подробности производства заводоуправление держит в тайне. На Калакентском заводе, где есть запас живой силы воды, делаются теперь грандиозные приготовления для электролиза, причем динамоэлектромашин Вернера Сименса будет приводиться в движение при помощи турбины».

Так сообщал об этом старейший в России научный «Горный журнал» в 1887 г.

«ДРАЗНЯТ» МЕДЬ. Электролитическому рафинированию меди обычно предшествует огневое. Его проводят в небольшой печи, отапливаемой нефтью, газом или угольной пылью. В печь вдувается воздух, который окисляет небольшую часть металла до закиси Cu_2O . Многие примеси, имеющие больше, чем медь, сродство к кислороду (железо, кобальт, сера, мышьяк), после расплавления металла отнимают кислород у закиси меди и всплывают на поверхность в виде шлака.

Но вместо старых примесей появляется новая — часть закиси меди остается непрореагировавшей, и чтобы удалить ее, медь «дразнят». Делается это так: в ванну с расплавленным металлом опускают свежеспиленное бревно. Ванна начинает бурлить. Кроме паров воды из бревна выделяются и продукты сухой перегонки древесины. Некоторые из них (водород, окись углерода) реагируют с закисью меди и восстанавливают ее. Одновременно из расплава удаляется растворенный в металле сернистый газ.

На многих заводах вместо древесины в процессе «дразнения» используют мазут или природный газ.

КРАСНАЯ И ЧЕРНАЯ. С кислородом медь реагирует очень легко, образуя два окисла — закись Cu_2O красного цвета и окись CuO черного цвета. Но также легко медь и восстанавливается. Это трудно проследить по тому, как меняет цвет медная пластинка при переносе из восстановительной зоны пламени в окислительную и обратно. На этом свойстве основано применение меди в качестве катализатора при производстве некоторых органических соединений. Медь служит переносчиком кислорода.

БЕЗ ВОДЫ — НИКАК. Сульфат меди существует обычно в виде кристаллогидратов, его молекула связана с несколькими молекулами воды. В медном купоросе, например, на одну молекулу CuSO_4 приходится пять молекул H_2O . Четыре из них при нагревании довольно легко отщепляются, но пятая удерживается очень крепко; чтобы оторвать ее, нужны очень высокие температуры. Безводный сульфат в отличие от кристаллогидратов имеет не синюю, а белую окраску. Он очень активно присоединяет воду и, естественно, при этом меняет цвет. Его применяют как реактив на присутствие воды в органических жидкостях. Если бензин, например, содержит хотя бы немного растворенной воды, то при добавлении безводного CuSO_4 последний моментально синееет.

МЕДНЫЕ «УСЫ». Известно, что практическая прочность всех металлов во много раз меньше теоретической. Причиной тому дислокации — нарушения в кристаллической структуре металлов.

Медь не исключение среди них. Не будь дислокаций, прочность меди измерялась бы сотнями (!) килограммов на квадратный миллиметр. И это не голая теория. Уже получены медные «усы» — витевидные кристаллы, практически лишенные дислокаций: их прочность на растяжение около 300 кг/мм². Правда, диаметр этих кристаллов значительно меньше миллиметра — всего 1,25 мкм.

Медные «усы» получают так. В специальную печь помещают ванночку с химически чистым монохлоридом меди CuCl. Туда же подается тщательно очищенный водород. В печи поддерживается строго постоянная температура порядка 600° С. Происходит реакция $2\text{CuCl} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$. Образующийся хлористый водород отводится в другой сосуд, где улавливается водой. Направленному росту кристалла способствует электрическое поле.

С увеличением размеров удельная прочность витевидных кристаллов значительно уменьшается. Но несколько лет назад советским ученым И. А. Одиногу и И. М. Копьевой удалось получить «усы» диаметром около 100 мкм из сплава железа и меди при восстановлении смеси FeCl₂ и CuCl.

ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ. Они почти одинаковы — медь не принадлежит к числу металлов, спрос на которые бывает меньше предложения. По масштабам производства медь в наши дни уступает лишь железу и алюминию. В 1980 г. в капиталистических и развивающихся странах было выплавлено 6,9 млн. т меди — по сравнению с предыдущим годом ее производство сократилось на 6%.

ЧЕТЫРНАДЦАТЬ ИЗОТОПОВ. Сейчас известно 14 изотопов меди с массовыми числами от 57 до 70. Стабильных из них только два — медь-63 и медь-65. Лишь они и существуют в природе в соотношении 69,1 : 30,9. Из радиоактивных изотопов меди самый долгоживущий — изотоп с массовым числом 64 и периодом полураспада 12,8 часа.

ЦИНК



Рассказ об элементе № 30 — цинке — мы вопреки традиции начнем не с истории его открытия, а с самого важного его применения. Это тем более оправданно, что история цинка не отличается точностью дат. А по значению это несомненно один из важнейших цветных металлов.

Свидетельством первостепенной важности цинка выступает его относительная дешевизна. На мировом рынке дешевле его лишь железо и свинец. Даже алюминий и медь, которые производятся в больших количествах, чем цинк, — дороже его. Малая стоимость цинка — результат, во-первых, больших масштабов, а во-вторых, относительной простоты его производства. О том, как получают цинк, расскажем чуть позже. Здесь же лишь укажем, что в 1980 г. в капиталистических и развивающихся странах было выплавлено 4,5 млн. т цинка. По масштабам производства он занимал законное свое третье место среди цветных металлов.

Цинк и сталь

Как бы громко ни называли наше время: «век полимеров», «век полупроводников», «атомный век» и так далее, по сути дела мы не вышли еще из века железного. Этот металл по-прежнему остается основой промышленности. По выплавке чугуна и стали и сейчас судят о мощи государства. А чугун и сталь подвержены коррозии, и, несмотря на значительные успехи, достигнутые человечеством в борьбе с «рыжим врагом», коррозия ежегодно губит десятки миллионов тонн металла.

Нанесение на поверхность стали и чугуна тонких пленок коррозионно-стойких металлов — важнейшее средство защиты от коррозии. А на первом месте среди всех металлопокрытий — и по важности, и по масштабам — стоят покрытия цинковые. На защиту стали идет 40% мирового производства цинка!

Оцинкованные ведра, оцинкованная жесть на крышах домов — вещи настолько привычные, настолько будничные,

что мы, как правило, не задумываемся, а почему, собственно, они оцинкованные, а не хромированные или никелированные? Если же такой вопрос возникает, то «железная логика» мигом выдает однозначный ответ: потому что цинк дешевле хрома и никеля. Но дело не в одной дешевизне.

Цинковое покрытие часто оказывается более надежным, нежели остальные, потому что цинк не просто механически защищает железо от внешних воздействий, он его химически защищает.

Кобальт, никель, кадмий, олово и другие металлы, применяемые для защиты железа от коррозии, в ряду активности металлов стоят после железа. Это значит, что они химически более стойки, чем железо. Цинк же и хром, наоборот, активнее железа. Хром в ряду активности стоит почти рядом с железом (между ними только галлий), а цинк — перед хромом.

Процессы атмосферной коррозии имеют электрохимическую природу и объясняются с электрохимических позиций. Но в принципе механизм защиты железа цинком состоит в том, что цинк — металл более активный — прежде, чем железо, реагирует с агрессивными компонентами атмосферы. Получается, словно металлы соблюдают правило солдатской дружбы: сам погибай, а товарища выручай... Конечно, металлы не солдаты, тем не менее цинк выручает железо, погибая.

Вот как это происходит.

В присутствии влаги между железом и цинком образуется микрогальванопара, в которой цинк — анод. Именно он и будет разрушаться при возникшем электрохимическом процессе, сохраняя в неприкосновенности основной металл. Даже если покрытие нарушено — появилась, допустим, царапина, — эти особенности цинковой защиты и ее надежность остаются неизменными. Ведь и в такой ситуации действует микрогальванопара, в которой цинк принесен в жертву, и, кроме того, обычно в процессе нанесения покрытия железо и цинк реагируют между собой. И чаще всего царапина оголяет не само железо, а интерметаллическое соединение железа с цинком, довольно устойчивое к действию влаги.

Существен и состав продукта, образующегося при «самопожертвовании» элемента № 30. Активный цинк реагирует с влагой воздуха и одновременно с содержащимся в нем углекислым газом. Образуется защитная пленка со-

става $2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$, имеющая достаточную химическую стойкость, чтобы защитить от реакций и железо, и сам цинк. Но если цинк корродирует в среде, лишенной углекислоты, скажем, в умягченной воде парового котла, то пленка нужного состава образоваться не может, и в этом случае цинковое покрытие разрушается намного быстрее.

Как же наносят цинк на железо? Способов несколько. Поскольку цинк образует сплавы с железом, быстро растворяя его даже при невысоких температурах, можно наносить распыленный цинк на подготовленную стальную поверхность из специального пистолета. Можно оцинковывать сталь (это самый старый способ), просто окуная ее в расплавленный цинк. Кстати, плавится он при сравнительно низкой температуре ($419,5^\circ\text{C}$). Есть, конечно, электролитические способы цинкования. Есть, наконец, метод шерардизации (по имени изобретателя), применяемый для покрытия небольших деталей сложной конфигурации, когда особенно важно сохранить неизменными размеры.

В герметически закрытом барабане детали, пересыпанные цинковой пылью, выдерживают в течение нескольких часов при $350\text{--}375^\circ\text{C}$. В этих условиях атомы цинка достаточно быстро диффундируют в основной материал; образуется железоцинковый сплав, слой которого не «уложен» поверх детали, а «внедрен» в нее.

Сплавы и немного истории

Уже упоминалось, что история элемента с атомным номером 30 достаточно путана. Но одно бесспорно: сплав меди и цинка — латунь — был получен намного раньше, чем металлический цинк. Самые древние латунные предметы, сделанные примерно в 1500 г. до н. э., найдены при раскопках в Палестине.

Приготовление латуни восстановлением особого камня — *хадмея* (кадмея) углем в присутствии меди описано у Гомера, Аристотеля, Плиния Старшего. В частности, Аристотель писал о добываемой в Индии меди, которая «отличается от золота только вкусом».

Действительно, в довольно многочисленной группе сплавов, носящих общее название латуней, есть один (Л1-96, или томпак, по цвету почти неотличимый от золота. Между прочим, томпак содержит меньше цинка, чем большин-

ство латуней: цифра за индексом Л означает процентное содержание меди. Значит, на долю цинка в этом сплаве приходится не больше 4%.

Можно предполагать, что металлы из камен и в древности добавляли в медь не только затем, чтобы осветлить ее. Меняя соотношение цинка и меди, можно получить многочисленные сплавы с различными свойствами. Не случайно латуни поделены на две большие группы — альфа и бета-латуни. В первых цинка не больше 33%.

С увеличением содержания цинка пластичность латуни растет, но только до определенного предела: латуни с 33 и более процентами цинка при деформировании в холодном состоянии растрескиваются; 33% Zn — рубеж роста пластичности, за которым латуни становятся хрупкой.

Впрочем, могло случиться, что за основу классификации латуней взяли бы другой «порог» — все классификации условны, ведь и прочность латуни растет по мере увеличения в них содержания цинка, но тоже до определенного предела. Здесь предел иной — 47–50% Zn. Прочность латуни, содержащей 45% Zn, в несколько раз больше, чем сплава, отлитого из равных количеств цинка и меди.

Широкий диапазон свойств латуней объясняется прежде всего хорошей совместимостью меди и цинка: они образуют серию твердых растворов с различной кристаллической структурой. Так же разнообразно и применение сплавов этой группы. Из латуней делают конденсаторные трубки и патронные гильзы, радиаторы и различную арматуру, множество других полезных вещей — всего не перечислить.

И что здесь особенно важно. Введенный в разумных пределах цинк всегда улучшает механические свойства меди (ее прочность, пластичность, коррозионную стойкость). И всегда при

этом он удешевляет сплав — ведь цинк намного дешевле меди. Легирование делает сплав более дешевым — такое встретишь не часто.

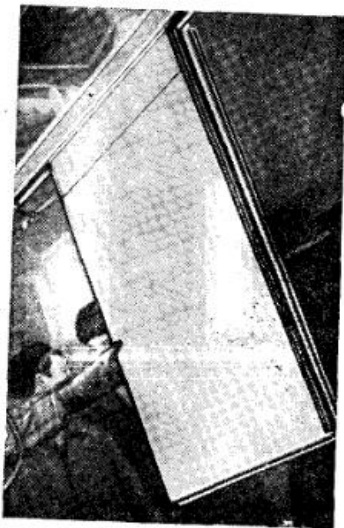
Цинк входит и в состав другого древнего сплава на медной основе. Речь идет о бронзе. Это раньше делили четко: медь плюс олово — бронза, медь плюс цинк — латуни. Теперь «границы стерлись». Сплав ОЦС-3-12-5 считается бронзой, но цинка в нем в четыре раза больше, чем олова. Бронза для отливки бюстов и статуй содержит (марка БХ-1) от 4 до 7% олова и от 5 до 8% цинка, т. е. называть ее латунию оснований больше — на 1%. А ее по-прежнему называют бронзой, да еще художественной...

До сих пор мы рассказывали только о защите цинком и о легировании цинком. Но есть и сплавы на основе элемента № 30. Хорошие литейные свойства и низкие температуры плавления позволяют отливать из таких сплавов сложные тонкостенные детали. Даже резьбу под болты и гайки можно получать непосредственно при отливке, если иметь дело со сплавами на основе цинка.

Растущий дефицит свинца и олова заставил металлургов искать рецептуры новых типографских и антифрикционных сплавов. Доступный, довольно мягкий и относительно легкоплавкий цинк, естественно, привлек внимание в первую очередь. Почти 30 лет поисковых и исследовательских работ предшествовали появлению антифрикционных сплавов на цинковой основе. При небольших нагрузках они заметно уступают и баббитам и бронзам, но в подшипниках большегрузных автомобилей и железнодорожных вагонов, угледробилок и землечерпалок они стали вытеснять традиционные сплавы. И дело здесь не только в относительной дешевизне сплавов на основе цинка. Эти материалы прекрасно выдерживают большие нагрузки при больших скоростях в условиях, когда баббиты начинают выкрашиваться...

Цинковые сплавы появились и в полиграфии. Так, наряду с сурьмяно-оловянно-свинцовым сплавом — гартом для отливки шрифтов используют и так называемый сплав № 3, в котором содержится до 3% алюминия, 1,2–1,6% магния, остальное цинк. К роли цинка в полиграфии мы еще вернемся в рассказе о металлическом цинке.

Листовой цинк



Металлический цинк и снова немного истории

Когда впервые был выплавлен металлический цинк, точно не установлено. Известно, что в Индии его получали еще в V в. до н. э. Получение металлического цинка (под названием тутии или фальшивого серебра) описано у римского историка Страбона (60—20 годы до н. э.). Позже, однако, искусство выплавки цинка в Европе было утрачено. Правда, цинк ввозили из стран Востока, но в очень небольших количествах, и до середины XVIII в. он оставался редкостью.

Лишь в 1743 г. в Бристолье заработал первый в Европе цинковый завод. А ведь еще в конце XIII в. Марко Поло описывал, как получают этот металл в Персии. Крупнейшие ученые XVI в. Парацельс и Агрикола в своих трудах уделяли место выплавке цинка. В том же XVI в. были предприняты первые попытки выплавлять его в заводских условиях. Но производство «не пошло», технологические трудности оказались непреодолимыми. Цинк пытались получать точно так же, как и другие металлы. Руду обжигали, превращая цинк в окись, затем эту окись восстанавливали углем...

Цинк, естественно, восстанавливался, взаимодействуя с углем, но... не выплавлялся. Не выплавлялся потому, что этот металл уже в плавильной печи испарялся — температура его кипения всего 906° С. А в печи был воздух. Встречая его, пары активного цинка реагировали с кислородом, и вновь образовывался исходный продукт — окись цинка.

Наладить цинковое производство в Европе удалось лишь после того, как руду стали восстанавливать в закрытых ретортах без доступа воздуха. Примерно так же «черновой» цинк получают и сейчас, а очищают его рафинированием. Пирометаллургическим способом сейчас получают примерно половину производимого в мире цинка, а другую половину — гидрометаллургическим.

Следует иметь в виду, что чисто цинковые руды в природе почти не встречаются. Соединения цинка (обычно 1—5% в пересчете на металл) входят в состав полиметаллических руд. Полученные при обогащении руды цинковые концентраты содержат 48—65% Zn, до 2% меди, до 2% свинца, до 12% железа. И плюс доли процента рассеянных и редких металлов...

Сложный химический и минералогический состав руд, содержащих цинк, был одной из причин, по которым цинковое производство рождалось долго и трудно. В переработке полиметаллических руд и сейчас еще есть нерешенные проблемы... Но вернемся к пирометаллургии элемента № 30 — в этом процессе проявляются сугубо индивидуальные особенности этого элемента.

При резком охлаждении пары цинка сразу же, минуя жидкое состояние, превращаются в твердую пыль. Это несколько осложняет производство, хотя элементный цинк считается нетоксичным. Часто бывает нужно сохранить цинк именно в виде пыли, а не переплавлять его в слитки.

В пиротехнике цинковую пыль применяют, чтобы получить голубое пламя. Цинковая пыль используется в производстве редких и благородных металлов. В частности, таким цинком вытесняют золото и серебро из плавных растворов. Как ни парадоксально, но и при получении самого цинка (и кадмия) гидрометаллургическим способом применяется цинковая пыль — для очистки раствора сульфата цинка от меди и кадмия. Но это еще не все. Вы никогда не задумывались, почему металлические мосты, пролеты заводских цехов и другие крупногабаритные изделия из металла чаще всего окрашивают в серый цвет?

Главная составная часть применяемой во всех этих случаях краски — все та же цинковая пыль. Смешанная с окисью цинка и льняным маслом, она превращается в краску, которая отлично предохраняет от коррозии. Эта краска к тому же дешева, эластична, хорошо прилипает к поверхности металла и не отслаивается при температурных перепадах.

Мышиный цвет тоже скорее достоинство, чем недостаток. Изделия, которые покрывают такой краской, должны быть немарки и в то же время опрятны.

На свойствах цинка сильно сказывается степень его чистоты. При 99,9 и 99,99% чистоты цинк хорошо растворяется в кислотах. Но стоит «прибавить» еще одну девятку (99,999%), и цинк становится нерастворимым в кислотах даже при сильном нагревании. Цинк такой чистоты отличается и большой пластичностью: его можно вытягивать в тонкие нити. А обычный цинк можно прокатать в тонкие листы, лишь нагрев его до 100—150° С. Нагретый до 250° С и выше, вплоть до точки плавления, цинк опять становится

ся хрупким — происходит очередная перестройка его кристаллической структуры.

Листовой цинк широко применяют в производстве гальванических элементов. Первый «вольтов столб» состоял из кружочков цинка и меди. И в современных химических источниках тока отрицательный электрод чаще всего делается из элемента № 30.

Значительна роль этого элемента в полиграфии. Мы уже упоминали о типографских сплавах на основе цинка, но главное в другом. Из цинка делают клише, позволяющие воспроизвести в печати рисунки и фотографии. Специально приготовленный и обработанный типографский цинк воспринимает фотоизображение. Это изображение в нужных местах защищают краской, и будущее клише протравливают кислотой. Изображение приобретает рельефность, опытные граверы подчищают его, делают пробные оттиски, а потом эти клише идут в печатные машины.

К полиграфическому цинку предъявляют особые требования: прежде всего он должен иметь мелкокристаллическую структуру, особенно на поверхности слитка. Поэтому цинк, предназначенный для полиграфии, всегда отливают в закрытые формы. Для «выравнивания» структуры применяют отжиг при 375°C с последующим медленным охлаждением и горячей прокаткой. Строго лимитируют и присутствие в таком металле примесей, особенно свинца. Если его много, то нельзя будет вытравить клише так, как это нужно. Если же свинца меньше 0,4%, то трудно получить нужную мелкокристаллическую структуру. Вот по этой кромке и «ходят» металлурги, стремясь удовлетворить запросы полиграфии.

Коротко о соединениях цинка

Еще при первых попытках выплавить цинк из руды у средневековых химиков получался белый налет, который в книгах того времени называли двойко: либо «белым снегом» (*nix alba*), либо «философской шерстью» (*lana philosophica*). Нетрудно догадаться, что это была окись цинка ZnO — вещество, которое есть в жилище каждого городского жителя наших дней.

Этот «снег», будучи замешанным на олифе, превращается в цинковые белила — самые распространенные из всех белил. Окись цинка нужна не только для малярных дел,

ею широко пользуются многие отрасли промышленности. Стекольная — для получения молочного стекла и (в малых дозах) для увеличения термостойкости обычных стекол. В резиновой промышленности и производстве линолеума окись цинка используют как наполнитель. Известная цинковая мазь на самом деле не цинковая, а окисноцинковая. Препараты на основе ZnO эффективны при кожных заболеваниях.

Наконец, с кристаллической окисью цинка связана одна из самых больших научных сенсаций 20-х годов нашего века. В 1924 г. один из радиолюбителей города Томска установил рекорд дальности приема. Детекторным приемником он в Сибири принимал передачи радиостанций Франции и Германии, причем слышимость была более отчетливой, чем у владельцев одноламповых приемников. Как это могло произойти? Дело в том, что детекторный приемник томского любителя был смонтирован по схеме сотрудника нижегородской радиолaborатории О. В. Лосева.

Лосев установил, что если в колебательный контур определенным образом включен кристалл окиси цинка, то последний будет усиливать колебания высокой частоты и даже возбуждать незатухающие колебания. В наши «веселые транзисторные дни» такое событие прошло бы почти незамеченным, но в 1924 г. изобретение Лосева представлялось революционным. Вот что говорилось в редакционной статье американского журнала «Radio-News», целиком посвященной работе нижегородского изобретателя: «Изобретение О. В. Лосева из Государственной радиоэлектрической лаборатории в России делает эпоху, и теперь кристалл заменит лампу!»

Автор статьи оказался провидцем: кристалл действительно заменил лампу; правда, это не лосевский кристалл окиси цинка, а кристаллы других веществ. Но, между прочим, среди широко применяемых полупроводниковых материалов есть соединения цинка. Это его селениды и теллуриды, антимонид и арсенид.

Еще более важно применение некоторых соединений цинка, прежде всего его сульфида, для покрытия светящихся экранов телевизоров, осциллографов, рентгеновских аппаратов. Под действием коротковолнового излучения или электронного луча сернистый цинк приобретает способность светиться, причем эта способность сохраняется и после того, как прекратилось облучение.

Резерфорд, впервые столкнувшись с явлением послесвечения сернистого цинка, воспользовался им для подсчета вылетающих из ядра альфа-частиц. В несложном приборчике, спинтарископе, ударяясь об экран, покрытый сульфидом цинка, эти частицы высекали вспышку, видимую глазом. А если частицы падают на экран достаточно часто, то вместо вспышек появляется постоянное свечение.

Биологическая роль цинка

Фармацевты и медики жалуют многие соединения элемента № 30. Со времен Парацельса до наших дней в фармакопее значатся глазные цинковые капли (0,25%-ный раствор $ZnSO_4$). Как присыпка издавна применяется цинковая соль стеариновой кислоты. Фенолсульфонат цинка — хороший антисептик. Суспензия, в которую входят инсулин, протамин и хлорид цинка — эффективное средство против диабета, действующее лучше, чем чистый инсулин.

И вместе с тем многие соединения цинка, прежде всего его сульфат и хлорид, токсичны.

Цинк — один из важных микроэлементов. И в то же время избыток цинка для растений вреден.

Биологическая роль цинка двойка и не до конца выяснена. Установлено, что цинк — обязательная составная часть фермента крови карбоангидразы. Этот фермент содержится в эритроцитах. Карбоангидраза ускоряет выделение углекислого газа в легких. Кроме того, она помогает превратить часть CO_2 в ион HCO_3^- , играющий важную роль в обмене веществ.

Но вряд ли только карбоангидразой ограничивается роль цинка в жизни животных и человека. И если бы было так, то трудно было бы объяснить токсичность соединений элемента № 30.

Известно, что довольно много цинка содержится в яде змей, особенно гадюк и кобр. Но в то же время известно, что соли цинка специфически угнетают активность этих же самых ядов; как показали опыты, под действием солей цинка яды не разрушаются. Как объяснить такое противоречие? Считают, что высокое содержание цинка в яде — это то средство, которым змея от собственного яда защищается. Но такое утверждение еще требует строгой экспериментальной проверки. Ждут выяснения и многие другие детали общей проблемы «цинк и жизнь»...

Сравнительно недавно установлено, что в биологических макромолекулах — ДНК, РНК и белках, — в субклеточных органеллах, в клетках и отдельных органах при злокачественном перерождении растет содержание ионов некоторых металлов. Концентрация цинка увеличивается в полтора — два раза и даже втрое. Причины пока неизвестны, но естественно предположение, что это может указать путь к ранней диагностике рака.

Что можно сказать в заключение об элементе № 30. Только одно: элемент этот не очень эффективный, но для всех нас он разносторонне важен.

БУРУНДУЧНАЯ РУДА. Наиболее распространенный минерал цинка — сфалерит, или цинковая обманка ZnS . Разнообразные примеси придают этому веществу всевозможные цвета. Видимо, за это минерал и называют обманкой. Цинковую обманку считают первичным минералом, из которого образовались другие минералы элемента № 30: смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO , каламин $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. На Алтае нередко можно встретить полосатую «бурундучную» руду — смесь цинковой обманки и бурого шпата. Кусок такой руды издали похож на полосатого зверька.

СЛОВО «ЦИНК». Латинское *zincum* переводится как «белый налет». Откуда пошло это слово, точно не установлено. Некоторые историки науки и лингвисты считают, что оно идет от персидского «ченг», хотя это название относится не к цинку, а вообще к камням. Другие связывают его с древнегерманским «цинко», означавшим, в частности, бельмо на глазу.

За многие века знакомства человечества с цинком название его неоднократно менялось: «спелтер», «тутия», «шпиаутер»... Общепризнанным названием «цинк» стало лишь в 20-х годах XX в.

ЦИНКОВЫЙ ЧЕМПИОН. Во всяком деле есть свой чемпион: чемпион по бегу, по боксу, по танцам, по скоростной варке пиццы, по отгадыванию кроссвордов... С именем Чемпиона (Чемпиона с большой буквы) связана история первых в Европе цинковых производств. На имя Джона Чемпиона был выдан патент на дистилляционный способ получения цинка из окисленных руд. Случилось это в 1739 г., а к 1743 г. был построен завод в Бристоле с ежегодной продукцией 200 т цинка. Через 19 лет тот же Д. Чемпион запатентовал способ получения цинка из сульфидных руд.

НЕ В НОЧЬ ПОД ИВАНА КУПАЛУ. По старинным преданиям, папоротник цветет лишь в ночь под Ивана Купалу и охраняет этот цветок нечистая сила. В действительности папоротник как

споровое растение не цветет вообще, но слова «напоротниковые цветы» можно встретить на страницах вполне серьезных научных журналов. Так называют характерные узоры цинковых покрытий. Эти узоры возникают благодаря специальным добавкам сурьмы (до 0,3%) или олова (0,5%), которые вводят в ванны горячего цинкования. На некоторых заводах «цветы» получают иначе, — прижимая горячий оцинкованный лист к рифленому транспортеру.

НЕ БАТАРЕЯ, НО АККУМУЛЯТОР. Первый в мире электромотор был сконструирован академиком Б. С. Якоби. В 1838 г. всеобщее восхищение вызвал его электроход — лодка с электрическим двигателем, возившая вверх и вниз по Неве до 14 пассажиров. Мотор получал ток от гальванических батарей. В хоре восторженных откликов диссонансом прозвучало мнение известного немецкого химика Юстуса Либиха: «Гораздо выгоднее прямо сжигать уголь для получения теплоты или работы, чем расходовать этот уголь на добывание цинка, а затем уже сжиганием его в батареях получать работу в электродвигателях». В конечном счете Либих оказался прав наполовину: как источник питания электродвигателей батареи скоро перестали применять. Их заменили аккумуляторами, способными восполнять запасы энергии. В аккумуляторах до последнего времени цинк не применяли. Лишь в наши дни появились аккумуляторы с электродами из серебра и цинка. В частности, такой аккумулятор работал на борту третьего советского искусственного спутника Земли.

ЦИНК, МЕДЬ И ХОЛОД. Почему теплолюбивые растения боятся холода, а карликовая, к примеру, береза растет в Заполярье? Вопрос не праздный. Ботаники считают, что чувствительность растений к холоду определяется прежде всего особенностями фотосинтеза. Поливить на фотосинтетический аппарат можно, воздействуя на семена солями цинка. Ростки огурцов из обработанных ими семян оказались не столь чувствительными к холоду, как контрольные. А вот соли меди на такие же семена оказали совершенно противоположное действие: ростки огурцов стали еще большими неженками,

ЦИНК И ХАРАКТЕР. С любопытной закономерностью столкнулись зоологи несколько лет назад. Крысы (самки), получавшие пищу, в которой напрочь отсутствовал цинк, становились отчаянными драчушками, и эта особенность характера передавалась по наследству, причем крысам-дочкам больше, чем крысам-сыновьям.

ГАЛЛИЙ



Об элементе с атомным номером 31 большинство читателей помнят только, что это один из трех элементов, предсказанных и наиболее подробно описанных Д. И. Менделеевым, и что галлий — весьма легкоплавкий металл: чтобы превратить его в жидкость, достаточно тепла ладони.

Впрочем, галлий — не самый легкоплавкий из металлов (даже если не считать ртути). Его температура плавления $29,75^{\circ}\text{C}$, а цезий плавится при $28,5^{\circ}\text{C}$; только цезий, как и всякий щелочной металл, в руки не возьмешь, поэтому на ладони, естественно, галлий расплавить легче, чем цезий.

Свой рассказ об элементе № 31 мы умышленно начали с упоминания о том, что известно почти всем. Потому что это «известное» требует пояснений. Все знают, что галлий предсказан Менделеевым, а открыт Лекоком де Буабодраном, но далеко не всем известно, как произошло открытие. Почти все знают, что галлий легкоплавок, но почти никто не может ответить на вопрос, почему он легкоплавок.

Как был открыт галлий

Французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран вошел в историю как открыватель трех новых элементов: галлия (1875), самария (1879) и диспрозия (1886). Первое из этих открытий принесло ему славу.

В то время за пределами Франции он был мало известен. Ему было 38 лет, занимался он преимущественно спектроскопическими исследованиями. Спектроскопистом Лекок де Буабодран был хорошим, и это в конечном счете привело к успеху: все три своих элемента он открыл методом спектрального анализа.

В 1875 г. Лекок де Буабодран исследовал спектр цинковой обманки, привезенной из Пьеррфита (Пиреней). В этом спектре и была обнаружена новая фиолетовая линия (длина волны 4170 \AA). Новая линия свидетельствовала о присутствии в минерале неизвестного элемента, и, вполне естественно, Лекок де Буабодран приложил макси-



Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838—1912) — французский химик и спектроскопист. Методом спектрального анализа он в 1875 г. открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экаалюминий и назвал его галлием. Позже он открыл еще два новых элемента — самарий (1879) и диспрозий (1886)

мум усилий, чтобы этот элемент выделить. Сделать это оказалось непросто: содержание нового элемента в руде было меньше 0,1%, и во многом он был подобен цинку*. После длительных опытов ученому удалось-таки получить новый элемент, но в очень небольшом количестве. Настолько небольшом (меньше 0,1 г), что изучить его физические и химические свойства Лекок де Буабодран смог далеко не полно.

Сообщение об открытии галлия — так в честь Франции (Галлия — ее латинское название) был назван новый элемент — появилось в докладах Парижской академии наук.

Это сообщение прочел Д. И. Менделеев и узнал в галлии предсказанный им пятью годами раньше экаалюминий. Менделеев тут же написал в Париж. «Способ открытия и выделения, а также немногие описанные свойства заставляют предполагать, что новый металл не что иное, как экаалюминий», — говорилось в его письме. Затем он повторял предсказанные для этого элемента свойства. Более того, никогда не держа в руках крупинки галлия, не видя его в глаза, русский химик утверждал, что первооткрыватель элемента ошибся, что плотность нового металла не может

* О том, как получают галлий из цинковой обманки, рассказано ниже.

быть равна 4,7, как писал Лекок де Буабодран, — она должна быть больше, примерно 5,9—6,0 г/см³!

Как это ни странно, но о существовании периодического закона первый из его утвердителей, «укрепителей», узнал лишь из этого письма. Он еще раз выделил и тщательно очистил крупинцы галлия, чтобы проверить результаты первых опытов. Некоторые историки науки считают, что делалось это с целью посрамить самоуверенного русского «предсказателя». Но опыт показал обратное: ошибся первооткрыватель. Позже он писал: «Не нужно, я думаю, указывать на исключительное значение, которое имеет плотность нового элемента в отношении подтверждения теоретических взглядов Менделеева».

Почти точно совпали с данными опыта и другие предсказанные Менделеевым свойства элемента № 31. «Предсказания Менделеева оправдались с незначительными отклонениями: экаалюминий превратился в галлий». Так характеризует это событие Энгельс в «Диалектике природы».

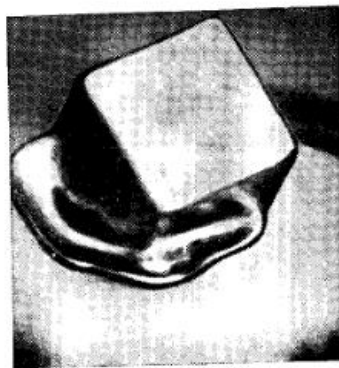
Нужно ли говорить, что открытие первого из предсказанных Менделеевым элементов значительно укрепило позиции периодического закона.

Почему галлий легкоплавок?

Предсказывая свойства галлия, Менделеев считал, что этот металл должен быть легкоплавким, поскольку его аналоги по группе — алюминий и индий — тоже тугоплавкостью не отличаются.

Но температура плавления галлия необычно низкая, в пять раз ниже, чем у индия. Объясняется это необычным строением кристаллов галлия. Его кристаллическая решетка образована не отдельными атомами (как у «нормальных» металлов), а двухатомными молекулами. Молекулы Ga₂ очень устойчивы, они сохраняются даже при переводе галлия в жид-

Галлий плавится на ладони



кое состояние. Но между собой эти молекулы связаны лишь слабыми вандерваальсовыми силами, и для разрушения их связи нужно совсем немного энергии.

С двухатомностью молекул связаны еще некоторые свойства элемента № 31. В жидком состоянии галлий плотнее и тяжелее, чем в твердом. Электропроводность жидкого галлия также больше, чем твердого.

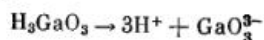
На что галлий похож?

Внешне — больше всего на олово: серебристо-белый мягкий металл, на воздухе он не окисляется и не тускнеет.

А по большинству химических свойств галлий близок к алюминию. Как и у алюминия, на внешней орбите атома галлия три электрона. Как и алюминий, галлий легко, даже на холоду, взаимодействует с галогенами (кроме фтора). Оба металла легко растворяются в серной и соляной кислотах, оба реагируют со щелочами и дают амфотерные гидроксиды. Константы диссоциации реакций



и



— величины одного порядка.

Есть, однако, и отличия в химических свойствах галлия и алюминия.

Сухим кислородом галлий заметно окисляется лишь при температуре выше 260°С, а алюминий, если лишить его защитной окисной пленки, окисляется кислородом очень быстро.

С водородом галлий образует гидриды, подобные гидридам бора. Алюминий же способен только растворять водород, но не вступать с ним в реакцию.

А еще галлий похож на графит, на кварц, на воду.

На графит — тем, что оставляет серый след на бумаге.

На кварц — электрической и тепловой анизотропностью.

Величина электрического сопротивления кристаллов галлия зависит от того, вдоль какой оси проходит ток. Отношение максимума к минимуму равно 7 — больше, чем у любого другого металла. То же и с коэффициентом теплового расширения.

Величины его в направлении трех кристаллографических осей (кристаллы галлия ромбические) относятся как 31 : 16 : 11.

А на воду галлий похож тем, что, затвердевая, он расширяется. Прирост объема заметный — 3,2%.

Уже одно сочетание этих противоречивых сходств говорит о неповторимой индивидуальности элемента № 31.

Кроме того, у него есть свойства, не присущие ни одному элементу. Расплавленный, он может многие месяцы оставаться в переохлажденном состоянии при температуре ниже точки плавления. Это единственный из металлов, который остается жидкостью в огромном интервале температур от 30 до 2230°С, причем летучесть его паров минимальна. Даже в глубоком вакууме он заметно испаряется лишь при 1000°С. Пары галлия в отличие от твердого и жидкого металла одноатомны. Превращение двухатомного комплекса Ga₂ в два одиночных атома требует больших затрат энергии; этим и объясняется трудность испарения галлия.

Большой температурный интервал жидкого состояния — основа одного из главных технических применений элемента № 31.

На что галлий годен?

Галлиевые термометры позволяют в принципе измерить температуру от 30 до 2230°С. Сейчас выпускаются галлиевые термометры для температур до 1200°С.

Элемент № 31 идет на производство легкоплавких сплавов, используемых в сигнальных устройствах. Сплав галлия с индием плавится уже при 16°С. Это самый легкоплавкий из всех известных сплавов.

Как элемент III группы, способствующий усилению в полупроводнике «дырочной» проводимости, галлий (чистотой не меньше 99,999%) применяют как присадку к германию и кремнию.

Интерметаллические соединения галлия с элементами V группы — сурьмой и мышьяком — сами обладают полупроводниковыми свойствами.

Добавка галлия в стеклянную массу позволяет получить стекла с высоким коэффициентом преломления световых лучей, а стекла на основе Ga₂O₃ хорошо пропускают инфракрасные лучи.

Жидкий галлий отражает 88% падающего на него света, твердый — немногим меньше. Поэтому делают очень простые в изготовлении галлиевые зеркала — галлиевое покрытие можно наносить даже кистью.

Иногда используют способность галлия хорошо смачивать твердые поверхности, заменяя им ртуть в диффузионных вакуумных насосах. Такие насосы лучше «держат» вакуум, чем ртутные.

Предпринимались попытки применить галлий в атомных реакторах, но вряд ли результаты этих попыток можно считать успешными. Мало того, что галлий довольно активно захватывает нейтроны (сечение захвата 2,71 барна), он еще реагирует при повышенных температурах с большинством металлов.

Галлий не стал атомным материалом. Правда, его искусственный радиоактивный изотоп ^{72}Ga (с периодом полураспада 14,2 часа) применяют для диагностики рака костей. Хлорид и нитрат галлия-72 адсорбируются опухолью, и, фиксируя характерное для этого изотопа излучение, медики почти точно определяют размеры инородных образований.

Как видите, практические возможности элемента № 31 достаточно широки. Использовать их полностью пока не удастся из-за трудности получения галлия — элемента довольно редкого ($1,5 \cdot 10^{-3}\%$ веса земной коры) и очень рассеянного.

Собственных минералов галлия известно немного. Первый и самый известный его минерал, галлит CuGaS_2 , обнаружен лишь в 1956 г. Позже были найдены еще два минерала, совсем уже редких.

Обычно же галлий находят в цинковых, алюминиевых, железных рудах, а также в каменном угле — как незначительную примесь. И что характерно: чем больше эта примесь, тем труднее ее извлечь, потому что галлия больше в рудах тех металлов (алюминий, цинк), которые близки ему по свойствам. Основная часть земного галлия заключена в минералах алюминия.

Извлечение галлия — «удовольствие» дорогое. Поэтому элемент № 31 используется в меньших количествах, чем любой его сосед по периодической системе.

Не исключено, конечно, что наука ближайшего будущего откроет в галлии нечто такое, что он станет совершенно необходимым и незаменимым, как это случи-

лось с другим элементом, предсказанным Менделеевым, — германием. Всего 30 лет назад его применяли еще меньше, чем галлий, а потом началась «эра полупроводников».

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ. Свойства галлия предсказаны Д. И. Менделеевым за пять лет до открытия этого элемента. Генеральный русский химик строил свои предсказания на закономерностях изменения свойств по группам периодической системы. Но и для Лекока де Буабодрана открытие галлия не было счастливым случаем. Талантливый спектроскопист, он еще в 1863 г. обнаружил закономерности в изменении спектров близких по свойствам элементов. Сравнивая спектры индия и алюминия, он пришел к выводу, что у этих элементов может быть «собрать», линии которого заполнили бы пробел в коротковолновой части спектра. Именно такую недостающую линию он искал и нашел в спектре цинковой обманки из Пьеррфита.

Приводим для сравнения таблицу основных свойств предсказанного Д. И. Менделеевым экаалюминия и открытого Лекоком де Буабодраном галлия.

Экаалюминий	Галлий
Атомный вес около 68	Атомный вес 69,72
Должен быть низкоплавким	Температура плавления $29,75^\circ\text{C}$
Удельный вес близок к 6,0	Удельный вес 5,9 (в твердом состоянии) и 6,095 (в жидком)
Атомный объем 11,5	Атомный объем 11,8
Не должен окисляться на воздухе	Слегка окисляется только при красном калении
При высокой температуре должен разлагать воду	При высокой температуре разлагает воду
Формулы соединений: EaCl_3 , Ea_2O_3 , $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3$	Формулы соединений: GaCl_3 , Ga_2O_3 , $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$
Должен образовывать квасцы $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, но труднее, чем алюминий	Образует квасцы состава $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Окись Ea_2O_3 должна легко восстанавливаться и давать металл более летучий, чем Al, а потому можно ожидать, что экаалюминий будет открыт путем спектрального анализа	Галлий легко восстанавливается из окиси прокаливанием в токе водорода, открыт при помощи спектрального анализа

ИГРА СЛОВ? Некоторые историки науки видят в названии элемента № 31 не только патриотизм, но и скромность его первооткрывателя. Принято считать, что слово «галлий» происходит от латинского Gallia (Франция). Но при желании в том же слове можно усмотреть намек на слово «петух»! По-латыни «петух» — gallus, по-французски — le coq. Лекок де Буабодран?

В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА. В минералах галлий часто сопутствует алюминию. Интересно, что соотношение этих элементов в минерале зависит от времени образования минерала. В полевых шпатах один атом галлия приходится на 120 тыс. атомов алюминия. В нефелинах, образовавшихся намного позже, это соотношение уже 1:6000, а в еще более «молодой» окаменевшей древесине — всего 1:13.

ПЕРВЫЙ ПАТЕНТ. Первый патент на применение галлия взят еще в самом начале XX в. Элемент № 31 хотели использовать в дуговых электрических лампах.

СЕРУ ВЫТЭСНЯЕТ, СЕРОЙ ЗАЩИЩАЕТСЯ. Интересно происходит взаимодействие галлия с серной кислотой. Оно сопровождается выделением элементной серы. При этом сера обволакивает поверхность металла и препятствует его дальнейшему растворению. Если же обмыть металл горячей водой, реакция возобновится и будет идти до тех пор, пока на галлии не нарастет новая «шкура» из серы.

ВРЕДНОЕ ВЛИЯНИЕ. Жидкий галлий взаимодействует с большинством металлов, образуя сплавы и интерметаллические соединения с довольно низкими механическими свойствами. Именно поэтому соприкосновение с галлием приводит многие конструкционные материалы к потере прочности. Наиболее устойчив к действию галлия бериллий: при температуре до 1000°С он успешно противостоит агрессивности элемента № 31.

И ОКИСЬ ТОЖЕ! Незначительные добавки окиси галлия заметно влияют на свойства окисей многих металлов. Так, примесь Ga₂O₃ к окиси цинка значительно уменьшает ее спекаемость. Зато растворимость цинка в таком окисле намного больше, чем в чистом. А у двуокиси титана при добавлении Ga₂O₃ резко падает электропроводность.

КАК ПОЛУЧАЮТ ГАЛЛИЙ. Промышленных месторождений галлиевых руд в мире не найдено. Поэтому галлий приходится извлекать из очень небогатых им цинковых и алюминиевых руд.

Поскольку состав руд и содержание в них галлия неодинаковы, способы получения элемента № 31 довольно разнообразны. Расскажем для примера, как извлекают галлий из цинковой обманки — минерала, в котором этот элемент был обнаружен впервые.

Прежде всего цинковую обманку ZnS обжигают, а образовавшиеся окислы выщелачивают серной кислотой. Вместе с многими другими металлами галлий переходит в раствор. Преобладает в этом растворе сульфат цинка — основной продукт, который надо очистить от примесей, в том числе и от галлия. Первая стадия очистки — осаждение так называемого железного шлама. При постепенной нейтрализации кислого раствора этот шлам выпадает в осадок. В нем оказывается около 10% алюминия, 15% железа и (что для нас сейчас наиболее важно) 0,05—0,1% галлия. Для извлечения галлия шлам выщелачивают кислотой или едким натром — гидроксид галлия амфотерен. Щелочной способ удобнее, поскольку в этом случае можно делать аппаратуру из менее дорогих материалов.

Под действием щелочи соединения алюминия и галлия переходят в раствор. Когда этот раствор осторожно нейтрализуют, гидроксид галлия выпадает в осадок. Но в осадок переходит и часть алюминия. Поэтому осадок растворяют еще раз, теперь уже в соляной кислоте. Получается раствор хлористого галлия, загрязненный преимущественно хлористым алюминием. Разделить эти вещества удастся экстракцией. Приливают эфир и, в отличие от AlCl₃, GaCl₃ почти полностью переходит в органический растворитель. Слои разделяют, отгоняют эфир, а полученный хлорид галлия еще раз обрабатывают концентрированным едким натром, чтобы перевести в осадок и отделить от галлия примесь железа. Из этого щелочного раствора и получают металлический галлий. Получают электролизом при напряжении 5,5 в. Осаждают галлий на медном катоде.

ГАЛЛИЙ И ЗУБЫ. Долгое время считалось, что галлий токсичен. Лишь в последние десятилетия это неправильное мнение опровергнуто. Легкоплавкий галлий заинтересовал стоматологов. Еще в 1930 г. было впервые предложено заменить галлием ртуть в композициях для пломбирования зубов. Дальнейшие исследования и у нас, и за рубежом подтвердили перспективность такой замены. Безртутные металлические пломбы (ртуть заменена галлием) уже применяются в стоматологии.



ГЕРМАНИЙ

Этот элемент не так прочен, как титан или вольфрам. Он не может служить почти неисчерпаемым источником энергии, как уран или плутоний. Не свойственна ему и высокая электропроводность, сделавшая медь главным металлом электротехники. И не германий, а железо — главный элемент пышной техники в целом.

Тем не менее этот элемент — один из самых важных для технического прогресса, потому что наряду с кремнием и даже раньше кремния германий стал важнейшим полупроводниковым материалом.

Здесь уместен вопрос: а что же такое полупроводники и полупроводимость? Однозначно ответить на него иногда затрудняются даже специалисты. «Точное определение полупроводимости затруднительно и зависит от того, какое свойство полупроводников рассматривается», — этот уклончивый ответ заимствован из вполне уважаемого научного труда по полупроводникам. Есть, правда, и очень четкое определение: «Полупроводник — один проводник на два вагона», — но это уже из области фольклора...

Главное в элементе № 32 то, что он полупроводник. К объяснению этого его свойства мы еще вернемся. Пока же о германии как о физико-химической «личности».

Экасилиций — нептуний — ангулярый — германий

Существование элемента экасилиция — аналога кремния предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. А в 1886 г. один из профессоров Фрейбергской горной академии открыл новый минерал серебра — аргиродит. Этот минерал был затем передан профессору технической химии Клеменсу Винклеру для полного анализа.

Сделали это не случайно: 48-летний Винклер считался лучшим аналитиком академии.

Довольно быстро он выяснил, что серебра в минерале 74,72%, серы — 17,13, ртути — 0,31, закиси железа — 0,66,

оксида цинка — 0,22%. И почти 7% веса нового минерала приходилось на долю некоего непонятого элемента, скорее всего еще неизвестного. Винклер выделил непознанный компонент аргиродита, изучил его свойства и понял, что действительно нашел новый элемент — предсказанный Менделеевым экасилиций. Такова вкратце история элемента с атомным номером 32.

Однако неправильно было бы думать, что работа Винклера шла гладко, без сучка, без задоринки. Вот что пишет по этому поводу Менделеев в дополнениях к восьмой главе «Основ химии»: «Сперва (февраль 1886 г.) недостаток материала, отсутствие спектра в пламени горелки и растворимость многих соединений германия затрудняли исследования Винклера...» Обратите внимание на «отсутствие спектра в пламени». Как же так? Ведь в 1886 г. уже существовал метод спектрального анализа; этим методом на Земле уже были открыты рубидий, цезий, таллий, индий, а на Солнце — гелий. Ученые достоверно знали, что каждому химическому элементу свойствен совершенно индивидуальный спектр, и вдруг отсутствие спектра!

Объяснение появилось позже. Характерные спектральные линии у германия есть — с длиной волн 2651,18, 3039,06 Å и еще несколько. Но все они лежат в невидимой ультрафиолетовой части спектра, и можно считать удачей приверженность Винклера традиционным методам анализа — именно они привели к успеху.

Примененный Винклером способ выделения германия похож на один из нынешних промышленных методов получения элемента № 32. В начале германий, содержащийся в аргиродите, был переведен в двуокись, а затем этот белый порошок нагревали до 600–700°С в атмосфере водорода. Реакция очевидна: $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Так был впервые получен

Так выглядит чистый германий. Отколотый угол напоминает о большой хрупкости этого вещества





Клеменс Винклер (1838—1904) — немецкий химик, один из «укрепителей», по словам Менделеева, периодического закона. В 1868 г. при анализе нового минерала серебра — арсенобита он открыл новый элемент — германий, который сначала Винклер принял за предсказанную Менделеевым экасурьму, но потом убедился, что это экасилиций — один из трех неоткрытых элементов, описанных русским ученым наиболее подробно

относительно чистый германий. Винклер сначала намеревался назвать новый элемент нептунием в честь планеты Нептун. (Как и элемент № 32, эта планета была предсказана раньше, чем открыта). Но потом оказалось, что такое имя раньше присваивалось одному ложно открытому элементу, и, не желая компрометировать свое открытие, Винклер отказался от первого намерения. Не принял он и предложения назвать новый элемент ангулярием, т. е. «угловатым, вызывающим споры» (а споров это открытие действительно вызвало немало). Правда, французский химик Рамоц, выдвинувший такую идею, говорил позже, что его предложение было не более чем шуткой. Винклер назвал новый элемент германием в честь своей страны, и это название утвердилось.

Германий как он есть

Вероятно, подавляющему большинству читателей видеть германий не приходилось. Элемент этот достаточно редкий, дорогой, предметов ширпотреба из него не делают, а германиевая «начинка» полупроводниковых приборов имеет настолько малые размеры, что разглядеть, какой он, германий, трудно, даже если разломать корпус прибора. Поэтому расскажем об основных свой-

ствах германия, его внешнем виде, особенностях. А вы попробуйте мысленно проделать те несложные операции, которые не раз приходилось делать автору.

Извлекаем из упаковки стандартный слиток германия. Это небольшое тело почти правильной цилиндрической формы, диаметром от 10 до 35 и длиной в несколько десятков миллиметров.

Некоторые справочники утверждают, что элемент № 32 серебристого цвета, но это не всегда верно: цвет германия зависит от обработки его поверхности. Иногда он кажется почти черным, иногда похож на сталь, но иногда бывает и серебристым.

Рассматривая германиевый слиток, не забывайте, что он стоит примерно столько же, сколько золотой, и хотя бы поэтому ронять его на пол не следует. Но есть и другая причина, намного более важная: германий почти так же хрупок, как стекло, и может соответственно себя вести. Мне приходилось видеть, как после такой неудачи небрежный экспериментатор долго ползал по полу, пытаясь собрать все осколки до единого... По внешнему виду германий нетрудно спутать с кремнием. Эти элементы не только конкуренты, претендующие на звание главного полупроводникового материала, но и аналоги. Впрочем, несмотря на сходство многих технических свойств и внешнего облика, отличить германиевый слиток от кремниевого довольно просто: германий в два с лишним раза тяжелее кремния (плотность 5,33 и 2,33 г/см³ соответственно).

Последнее утверждение нуждается в уточнении, хотя, казалось бы, цифры исключают комментарий. Дело в том, что цифра 5,33 относится к германию-I — самой распространенной и самой важной из пяти аллотропических модификаций элемента № 32. Одна из них аморфная, четыре кристаллические. Из кристаллических германий-I самый легкий. Его кристаллы построены так же, как кристаллы алмаза, но если для углерода такая структура определяет и максимальную плотность, то у германия есть и более плотные «упаковки». Высокое давление при умеренном нагреве (30 тыс. атм и 100°С) преобразует Ge-I в Ge-II с кристаллической решеткой, как у белого олова.

Подобным же образом можно получить еще более плотные, чем Ge-II, Ge-III и Ge-IV.

Все «необычные» модификации кристаллического германия превосходят Ge-I и электропроводностью. Упоминание именно об этом свойстве не случайно: величина удельной электропроводности (или обратная величина — удельное сопротивление) для элемента-полупроводника особенно важна.

Но что такое полупроводник?

Главное свойство

Формально, полупроводник — это вещество с удельным сопротивлением от тысячных долей до миллионов омов на 1 см.

Рамки «от» и «до» очень широкие, но место германия в этом диапазоне совершенно определенное. Сопротивление сантиметрового кубика из чистого германия при 18°С равно 72 ом. При 19°С сопротивление того же кубика уменьшается до 68 ом. Это вообще характерно для полупроводников — значительное изменение электрического сопротивления при незначительном изменении температуры. С ростом температуры сопротивление обычно падает. Оно существенно изменяется и под влиянием облучения, и при механических деформациях.

Замечательна чувствительность германия (как, впрочем, и других полупроводников) не только к внешним воздействиям. На свойства германия сильно влияют даже ничтожные количества примесей. Не менее важна химическая природа примесей.

Добавка элемента V группы позволяет получить полупроводник с электронным типом проводимости. Так готовят ГЭС (германий электронный, легированный сурьмой). Добавив же элемент III группы, мы создадим в нем дырочный тип проводимости (чаще всего это ГДГ — германий дырочный, легированный галлием).

Напомним, что «дырки» — это места, освобожденные электронами, перешедшими на другой энергетический уровень. «Квартиру», освобожденную переселенцем, может тут же занять его сосед, но у того тоже была своя квартира. Переселения совершаются одно за другим, и дырка сдвигается.

Сочетание областей с электронной и дырочной проводимостью легло в основу самых важных полупроводниковых приборов — диодов и транзисторов.

Например, вплавляя в пластинку ГЭС индий и создавая таким образом область с дырочной проводимостью, получаем выпрямляющее устройство — диод. Он пропускает электрический ток преимущественно в одном направлении — из области с дырочной проводимостью к электронной. Вплавив индий с обеих сторон пластинки ГЭС, превращаем эту пластинку в основу транзистора.

Первый в мире германиевый транзистор создан в 1948 г., а уже через 20 лет выпускались сотни миллионов таких приборов.

Германиевые диоды и триоды нашли широкое применение в радиоприемниках и телевизорах, счетно-решающих устройствах и в разнообразной измерительной аппаратуре.

Германий применяют и в других первостепенно важных областях современной техники: для измерения низких температур, для обнаружения инфракрасного излучения и т. д.

Для всех этих областей нужен германий очень высокой чистоты — физической и химической. Химическая чистота такая, чтобы количество вредных примесей не превышало одной десятиллионной процента ($10^{-7}\%$). Физическая чистота — это минимум дислокаций, нарушений в кристаллической структуре. Для достижения ее выращивают монокристаллический германий: весь слиток — один кристалл.

Ради этой немислимой чистоты

В земной коре германия не очень мало — $7 \cdot 10^{-4}\%$ ее массы. Это больше, чем свинца, серебра, вольфрама. Германий обнаружен на Солнце и в метеоритах. Германий есть на территории всех стран. Но промышленными месторождениями минералов германия, по-видимому, не располагает ни одна промышленно развитая страна. Германий очень рассеян. Минералы, в которых этого элемента больше 1%, — аргиродит, германит, ультрабазит и другие, включая открытые лишь в последние десятилетия реньерит, штотит, конфильдит и плюмбогерманит — большая редкость. Они не в состоянии покрыть мировую потребность в этом важном элементе.

А основная масса земного германия рассеяна в минералах других элементов, в углях, в природных водах, в

почве и живых организмах. В каменном угле, например, содержание германия может достигать десятой доли процента. Может, но достигает далеко не всегда. В антраците, например, его почти нет... Словом, германий — всюду и нигде.

Поэтому способы концентрирования германия очень сложны и разнообразны. Они зависят прежде всего от вида сырья и содержания в нем этого элемента.

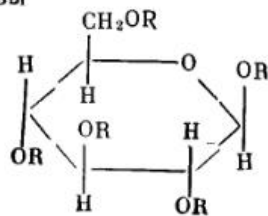
Руководителем комплексного изучения и решения германиевой проблемы в СССР был академик Николай Петрович Сажин. О том, как зарождалась советская промышленность полупроводников, рассказано в его статье, опубликованной в журнале «Химия и жизнь» (1967, № 9) за полтора года до кончины этого выдающегося ученого и организатора науки.

Чистая двуокись германия впервые в нашей стране была получена в начале 1941 г. Из нее сделали германиевое стекло с очень высоким коэффициентом преломления света. Исследования элемента № 32 и способов его возможного получения возобновились после войны, в 1947 г. Теперь германий интересовал ученых именно как полупроводник.

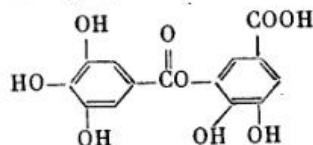
На содержание этого элемента были обследованы многие руды — свинцовые, цинковые, железные, отходы различных химических производств, каменные угли нескольких бассейнов. Потребовались чувствительные, доступные и удобные методы анализа на германий, и вскоре они были разработаны советским ученым В. А. Назаренко.

Новые методы анализа помогли выявить новый источник германиевого сырья — надсмольные воды коксохимических заводов. Германия в них не больше 0,0003%, но с помощью дубового экстракта из них оказалось несложно осадить германий в виде танидного комплекса.

Главная составляющая танина — сложный эфир глюкозы



где R — радикал мета-дигалловой кислоты



Он способен связывать германий, даже если концентрация этого элемента в растворе исчезающе мала.

Из полученного осадка, разрушив органику, нетрудно получить концентрат, содержащий до 45% двуокиси германия.

Дальнейшие превращения уже мало зависят от вида сырья. Восстанавливают германий водородом (так поступал еще Вилклер), но прежде нужно отделить окись германия от многочисленных примесей. Для решения этой задачи оказалось очень полезным удачное сочетание свойств одного из соединений германия.

Четыреххлористый германий GeCl_4 — летучая жидкость с низкой температурой кипения ($83,1^\circ \text{C}$). Следовательно, ее удобно очищать дистиляцией и ректификацией (процесс идет в кварцевых колоннах с насадкой).

Четыреххлористый германий почти нерастворим в концентрированной соляной кислоте. Следовательно, для очистки GeCl_4 можно применить растворение примесей соляной кислотой.

Очищенный GeCl_4 обрабатывают водой, из которой с помощью ионообменных смол предварительно изъяты практически все загрязнения. Признаком нужной чистоты служит увеличение удельного сопротивления воды до 15–20 млн. Ом · см.

Под действием воды происходит гидролиз четыреххлористого германия: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$. Заметим, что это «записанное наоборот» уравнение реакции, в которой получают четыреххлористый германий.

Затем следует восстановление GeO_2 очищенным водородом: $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$. Получается порошкообразный германий, который сплавляют, а затем дополнительно очищают методом зонной плавки. Между прочим, этот метод очистки материалов был разработан в 1952 г. именно для очистки полупроводникового германия.

Примеси, необходимые для придания германию того или иного типа проводимости (электронной или дыроч-

ной), вводят на последних стадиях производства, т. е. при зонной плавке и в процессе выращивания монокристалла.

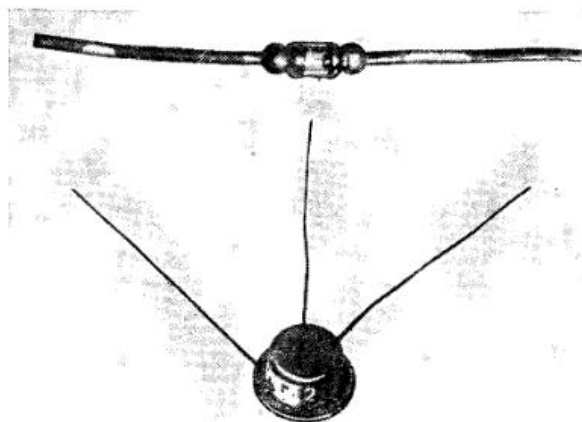
Под натиском кремния

С тех пор как в 1942 г. было установлено, что в радиолокационных системах часть электронных ламп выгодно заменять полупроводниковыми детекторами, интерес к германию рос из года в год. Изучение этого ранее нигде не применявшегося элемента способствовало развитию науки в целом и прежде всего физики твердого тела. А значение полупроводниковых приборов — диодов, транзисторов, термисторов, тензорезисторов, фотодиодов и других — для развития радиоэлектроники и техники в целом настолько велико и настолько известно, что говорить о нем в возвышенных тонах еще раз как-то неудобно.

До 1965 г. большая часть полупроводниковых приборов делалась на германиевой основе. Но в последующие годы стал развиваться процесс постепенного вытеснения «экасилия» самим силициумом.

Кремниевые полупроводниковые приборы выгодно отличаются от германиевых прежде всего лучшей работо-

Германиевые диод и триод

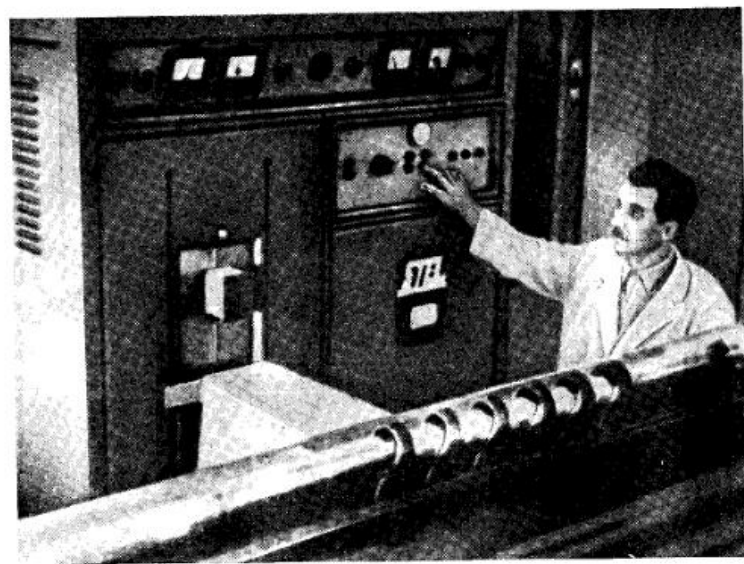


способностью при повышенных температурах и меньшими обратными токами. Большим преимуществом кремния оказалась и устойчивость его двуокиси к внешним воздействиям. Именно она позволила создать более прогрессивную — планарную технологию производства полупроводниковых приборов, состоящую в том, что кремниевую пластинку нагревают в кислороде или смеси кислорода с водяным паром и она покрывается защитным слоем SiO_2 .

Вытравив затем в нужных местах «окошки», через них вводят легирующие примеси, здесь же присоединяют контакты, а прибор в целом тем временем защищен от внешних воздействий. Для германия такая технология пока невозможна: устойчивость его двуокиси недостаточна.

Под натиском кремния, арсенида галлия и других полупроводников германий утратил положение главного полупроводникового материала. В 1968 г. в США производилось уже намного больше кремниевых транзисторов, чем германиевых.

Установка для очистки германия методом зонной плавки



Сейчас мировое производство германия, по оценкам зарубежных специалистов, составляет 90—100 т в год. Его позиции в технике достаточно прочны.

Во-первых, полупроводниковый германий заметно дешевле полупроводникового кремния.

Во-вторых, некоторые полупроводниковые приборы проще и выгоднее делать по-прежнему из германия, а не из кремния.

В-третьих, физические свойства германия делают его практически незаменимым при изготовлении приборов некоторых типов, в частности туннельных диодов.

Все это дает основание полагать, что значение германия всегда будет велико.

ЕЩЕ ОДИН ТОЧНЫЙ ПРОГНОЗ. О прозорливости Д. И. Менделеева, описавшего свойства трех еще не открытых элементов, написано много. Не желая повторяться, хотим лишь обратить внимание на точность менделеевского прогноза. Сопоставьте сведенные в таблицу данные Менделеева и Винклера.

Экасилиций	Германий
Атомный вес 72	Атомный вес 72,6
Удельный вес 5,5	Удельный вес 5,469
Атомный объем 13	Атомный объем 13,57
Высший окисел EsO_2	Высший окисел GeO_2
Удельный вес его 4,7	Удельный вес его 4,703
Хлористое соединение EsCl_4 — жидкость с температурой кипения около 90°C	Хлористое соединение GeCl_4 — жидкость с температурой кипения 83°C
Соединение с водородом EsH_4 газообразно	Соединение с водородом GeH_4 газообразно
Металлоорганическое соединение $\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с температурой кипения 160°C	Металлоорганическое соединение $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с температурой кипения $163,5^\circ\text{C}$

ПИСЬМО КЛЕМЕНСА ВИНКЛЕРА

«Милостивый государь!

Разрешите мне при сем передать Вам отклик сообщения, из которого следует, что мной обнаружен новый элемент «германий». Сначала я был того мнения, что этот элемент заполняет пробел между сурьмой и висмутом в Вашей замечательно проникновенно построенной периодической системе и что этот элемент совпадает

с Вашей экасурьмой, но все указывает на то, что здесь мы имеем дело с экасилицием.

Я надеюсь вскоре сообщить Вам более подробно об этом интересном веществе; сегодня я ограничиваюсь лишь тем, что уведомляю Вас о весьма вероятном триумфе Вашего гениального исследования и свидетельствую Вам свое почтение и глубокое уважение.

Преданный Клеменс Винклер
Фрейберг, Саксония
26 февраля 1886 г.»

МЕНДЕЛЕЕВ ОТВЕТИЛ: «Так как открытие германия является венцом периодической системы, то Вам, как «отцу» германия, принадлежит этот венец; для меня же является ценной моя роль предшественника и то дружеское отношение, которое я встретил у Вас».

ГЕРМАНИЙ И ОРГАНИКА. Первое элементоорганическое соединение элемента № 32, тетраэтилгерманий, получено Винклером из четыреххлористого германия. Интересно, что ни одно из полученных до сих пор элементоорганических соединений германия не ядовито, в то время как большинство свинец- и оловоорганических соединений (эти элементы — аналоги германия) токсичны.

КАК ВЫРАЩИВАЮТ ГЕРМАНИЕВЫЙ МОНОКРИСТАЛЛ. На поверхность расплавленного германия помещают германиевый же кристалл — «затравку», которую постепенно поднимают автоматическим устройством; температура расплава чуть выше температуры плавления германия (937°C). Затравку вращают, чтобы монокристалл «обрастал мясом» равномерно со всех сторон. Важно, что в процессе такого роста происходит то же самое, что при зонной плавке: в «нарос» (твердую фазу) переходит почти исключительно германий, а большая часть примесей остается в расплаве.

ГЕРМАНИЙ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ. Классический полупроводник германий оказался причастен к решению другой важной проблемы — созданию сверхпроводящих материалов, работающих при температуре жидкого водорода, а не жидкого гелия. Водород, как известно, переходит из газообразного в жидкое состояние при температуре — $252,6^\circ\text{C}$, или $20,5\text{ K}$. В начале 70-х годов была получена пленка из сплава германия с ниобием толщиной всего в несколько тысяч атомов. Эта пленка сохраняет сверхпроводимость при температуре $24,3\text{ K}$ и ниже.

МЫШЬЯК



Наш рассказ об элементе не очень распространенном, но достаточно широко известном; об элементе, свойства которого до несовместимости противоречивы. Так же трудно совместить и роли, которые играл и играет этот элемент в жизни человечества. В разное время, в разных обстоятельствах, в разном виде он выступает как яд и как целительное

средство, как вредный и опасный отход производства, как компонент полезнейших, незаменимых веществ. Итак, элемент с атомным номером 33.

История в тезисах

Поскольку мышьяк относится к числу элементов, точная дата открытия которых не установлена, ограничимся констатацией лишь нескольких достоверных фактов:

известен мышьяк с глубокой древности:

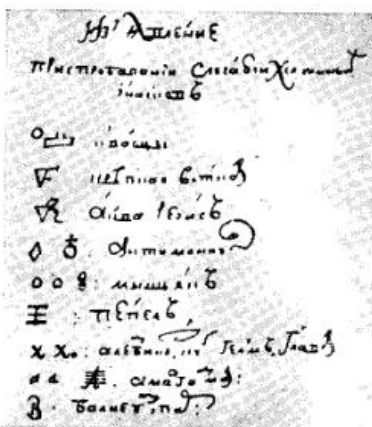
в трудах Диоскорида (I в. н. э.) упоминается о прокаливании вещества, которое сейчас называют сернистым мышьяком;

в III—IV в. в отрывочных записях, приписываемых Зосиму, есть упоминание о металлическом мышьяке;

у греческого писателя Олимпиодоруса (V в. н. э.) описано изготовление белого мышьяка обжигом сульфида;

в VIII в. арабский алхимик Гебер получил трехокись мышьяка;

Рукопись Петра I с перечнем «случающихся химических знаков». В пятой сверху строке округлые символы с явственно различной подписью: мышьяк



в средние века люди начали сталкиваться с трехокисью мышьяка при переработке мышьяксодержащих руд, и белый дым газообразного As_2O_3 получил название рудного дыма;

получение свободного металлического мышьяка приписывают немецкому алхимику Альберту фон Больштедту и относят примерно к 1250 г., хотя греческие и арабские алхимики бесспорно получали мышьяк (нагреванием его трехоксида с органическими веществами) раньше Больштедта;

в 1733 г. доказано, что белый мышьяк — это «земля», окись металлического мышьяка;

в 1760 г. француз Луи Клод Каде получил первое органическое соединение мышьяка, известное как жидкость Каде или окись «какодила»; формула этого вещества $[(CH_3)_2As]_2O$;

в 1775 г. Карл Вильгельм Шееле получил мышьяковистую кислоту и мышьяковистый водород;

в 1789 г. Антуан Лоран Лавуазье признал мышьяк самостоятельным химическим элементом.

Элементный мышьяк — серебристо-серое или оловянно-белое вещество, в свежем изломе обладающее металлическим блеском. Но на воздухе он быстро тускнеет. При нагревании выше $600^\circ C$ мышьяк возгоняется, не плавясь, а под давлением 37 атм плавится при $818^\circ C$. Мышьяк — единственный металл, у которого температура кипения при нормальном давлении лежит ниже точки плавления.

Мышьяк — яд

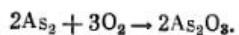
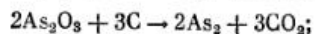
В сознании многих слова «яд» и «мышьяк» идентичны. Так уж сложилось исторически. Известны рассказы о ядах Клеопатры. В Риме славились яды Локусты. Обычным орудием устранения политических и прочих противников яд был также в средневековых итальянских республиках. В Венеции, например, при дворе держали специалистов-отравителей. И главным компонентом почти всех ядов был мышьяк.

В России закон, запрещающий отпускать частным лицам «купоросное и янтарное масло, крепкую водку, мышьяк и чилибуху», был издан еще в царствование Анны Иоанновны — в январе 1733 г. Закон был чрезвычайным

чайно строг и гласил: «Кто впредь тем мышьяком и прочими вышеозначенными материалы торговать станут и с тем пойманы или на кого донесено будет, тем и учинено будет жестокое наказание и сосланы имеют в ссылку без всякия пощады, тож учинено будет и тем, которые мимо аптек и ратуш у кого покупать будут. А ежели кто, купя таковые ядовитые материалы, чинить будет повреждение людям, таковые по розыску не токмо истязаны, но и смертию казнены будут, смотря по важности дела неотменно».

На протяжении веков соединения мышьяка привлекали (да и сейчас продолжают привлекать) внимание фармацевтов, токсикологов и судебных экспертов.

Узнавать отравление мышьяком криминалисты научились безошибочно. Если в желудке отравленных находят белые фарфоровидные крупинки, то первым делом возникает подозрение на мышьяковистый ангидрид As_2O_3 . Эти крупинки вместе с кусочками угля помещают в стеклянную трубку, запаивают ее и нагревают. Если в трубке есть As_2O_3 , то на холодных частях трубки появляется серо-черное блестящее кольцо металлического мышьяка. После охлаждения конец трубки отламывают, уголь удаляют, а серо-черное кольцо нагревают. При этом кольцо перегоняется к свободному концу трубки, давая белый налет мышьяковистого ангидрида. Реакции здесь такие:



Полученный белый налет помещают под микроскоп: уже при малом увеличении видны характерные блестящие кристаллы в виде октаэдров.

Мышьяк обладает способностью долго сохраняться в одном месте. Поэтому при судебно-химических исследованиях в лабораторию доставляют образцы земли, взятой из шести участков возле места захоронения человека, которого могли отравить, а также части его одежды, украшения, доски гроба...

Симптомы мышьяковистого отравления — металлический вкус во рту, рвота, сильные боли в животе. Позже судороги, паралич, смерть. Наиболее известное и общедоступное про-

тивоядие при отравлении мышьяком — молоко, точнее, главный белок молока казеин, образующий с мышьяком нерастворимое соединение, не всасывающееся в кровь.

Мышьяк в форме неорганических препаратов смертелен в дозах 0,05–0,1 г, и тем не менее мышьяк присутствует во всех растительных и животных организмах. (Это доказано французским ученым Орфила еще в 1838 г.) Морские растительные и животные организмы содержат в среднем сотысячные, а пресноводные и наземные — миллионные доли процента мышьяка. Микрочастицы мышьяка усваиваются и клетками человеческого организма, элемент № 33 содержится в крови, тканях и органах; особенно много его в печени — от 2 до 12 мг на 1 кг веса.

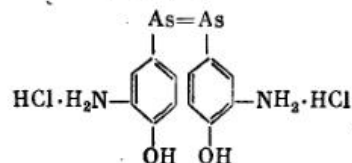
Ученые предполагают, что микродозы мышьяка повышают устойчивость организма к действию вредных микробов.

Мышьяк — лекарство

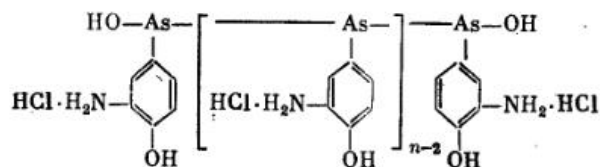
Врачи констатируют, что кариес зубов в наше время — самая распространенная болезнь. Трудно найти человека, у которого нет хотя бы одного пломбированного зуба. Болезнь начинается с разрушения кальциевых солей зубной эмали, и тогда начинают свое гадкое дело болезнетворные микробы. Проникая сквозь ослабевшую броню зуба, они атакуют его более мягкую внутреннюю часть. Образуется «кариозная полость», и если повезет, окажется у зубного врача на этой стадии, можно отделаться сравнительно легко: кариозная полость будет очищена и заполнена пломбирочным материалом, а зуб останется живым. Но если вовремя не обратиться к врачу, кариозная полость доходит до пульпы — ткани, содержащей нервы, кровеносные и лимфатические сосуды. Начинается ее воспаление, и тогда врач, во избежание худшего, решает убить нерв. Подается команда: «мышьяк!», и на обнаженную инструментом пульпу кладут крупинку пасты величиной с булавочную головку. Мышьяковистая кислота, входящая в состав этой пасты, быстро диффундирует в пульпу (боль, которая при этом ощущается, не что иное, как «последний крик» умирающей пульпы), и через 24–48 часов все кончено — зуб мертв. Теперь врач может безболезненно удалить пульпу

и заполнить пульповую камеру и корневые каналы антисептической пастой, а «дырку» запломбировать.

Не только в стоматологии пользуются мышьяком и его соединениями. Всемирную известность приобрел сальварсан, 606-й препарат Пауля Эрлиха — немецкого врача, открывшего в начале XX в. первое эффективное средство борьбы с люэсом. Это действительно был 606-й из испытанных Эрлихом мышьяковистых препаратов. Первоначально этому желтому аморфному порошку приписывали формулу



Лишь в 50-х годах, когда сальварсан уже перестали применять как средство против люэса, малярии, возвратного тифа, советский ученый М. Я. Крафт установил его истинную формулу. Оказалось, что сальварсан имеет полимерное строение



Величина n в зависимости от способа получения может колебаться от 8 до 40.

На смену сальварсану пришли другие мышьяковистые препараты, более эффективные и менее токсичные, в частности его производные: новарсенол, миарсенол и др.

Используют в медицинской практике и некоторые неорганические соединения мышьяка. Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , арсенит калия KAsO_3 , гидроарсенат натрия $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в минимальных дозах, разумеется) тормозят окислительные процессы в организме, усиливают кроветворение. Те же вещества — как наружное — назначают при некоторых кожных заболеваниях. Именно мышьяку и его соединениям приписывают целебное действие некоторых минеральных вод.

Думаем, что приведенных примеров достаточно для подтверждения тезиса, заключенного в названии этой главы.

Мышьяк — оружие уничтожения

Вновь приходится возвращаться к смертоносным свойствам элемента № 33. Не секрет, что его широко использовали, а возможно, и сейчас используют в производстве химического оружия, не менее преступного, чем ядерное.

Соединения мышьяка входят во все основные группы известных боевых отравляющих веществ (ОВ). Среди ОВ общеядовитого действия — арсин, мышьяковистый водород AsH_3 *. Это самое ядовитое из всех соединений мышьяка: достаточно в течение получаса подышать воздухом, в литре которого содержится 0,00005 г AsH_3 , чтобы через несколько дней отправиться на тот свет. Концентрация AsH_3 0,005 г/л убивает мгновенно. Считают, что биохимический механизм действия AsH_3 состоит в том, что его молекулы «блокируют» молекулы фермента эритроцитов — каталазы; из-за этого в крови накапливается перекись водорода, разрушающая кровь. Активированный уголь сорбирует арсин слабо, поэтому против арсина обычный противогаз не защитник.

В годы первой мировой войны были попытки применить арсин, но летучесть и неустойчивость этого вещества помогли избежать его массового применения. Сейчас, к сожалению, технические возможности для длительного заражения местности арсином есть. Он образуется при реакции арсенидов некоторых металлов с водой. Да и сами арсениды опасны для людей и животных, американские войска во Вьетнаме доказали это... Арсениды многих металлов тоже следовало бы отнести к числу ОВ общего действия.

Другая большая группа отравляющих веществ — вещества раздражающего действия — почти целиком состоит из соединений мышьяка. Ее типичные представители дифенилхлорарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ и дифенилцианарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$.

* Заметим попутно, что соединения трехвалентного мышьяка более ядовиты, чем соединения, в которых мышьяк пятивалентен.

Вещества этой группы избирательно действуют на нервные окончания слизистых оболочек — главным образом оболочек верхних дыхательных путей. Это вызывает рефлекторную реакцию организма освободиться от раздражителя, чихая или кашляя. В отличие от слезоточивых ОБ эти вещества даже при легком отравлении действуют и после того, как пораженный выбрался из отравленной атмосферы. В течение нескольких часов человека сотрясает мучительный кашель, появляется боль в груди и в голове, начинают непроизвольно течь слезы. Плюс к этому рвота, одышка, чувство страха; все это доводит до совершенного изнурения. И вдобавок эти вещества вызывают общее отравление организма.

Среди отравляющих веществ кожно-нарывного действия — люизит, реагирующий с сульфогидрильными SH-группами ферментов и нарушающий ход многих биохимических процессов. Впитываясь через кожу, люизит вызывает общее отравление организма. Это обстоятельство в свое время дало повод американцам рекламировать люизит под названием «роса смерти».

Но хватит об этом. Человечество живет надеждой, что отравляющие вещества, о которых мы рассказали (и еще многие им подобные), никогда больше не будут использованы.

Мышьяк — стимулятор технического прогресса

Самая перспективная область применения мышьяка, несомненно, полупроводниковая техника. Особое значение приобрели в ней арсениды галлия GaAs и индия InAs. Арсенид галлия нужен также для важного направления электронной техники — оптоэлектроники, возникшей в 1963—1965 гг. на стыке физики твердого тела, оптики и электроники. Этот же материал помог создать первые полупроводниковые лазеры.

Почему арсениды оказались перспективными для полупроводниковой техники? Чтобы ответить на этот вопрос, напомним коротко о некоторых основных понятиях физики полупроводников: «валентная зона», «запрещенная зона» и «зона проводимости».

В отличие от свободного электрона, который может обладать любой энергией, электрон, заключенный в атоме, может обладать только некоторыми, вполне определенными

ми значениями энергии. Из возможных значений энергии электронов в атоме складываются энергетические зоны. В силу известного принципа Паули, число электронов в каждой зоне не может быть больше некоего определенного максимума. Если зона пуста, то она, естественно, не может участвовать в создании проводимости. Не участвуют в проводимости и электроны целиком заполненной зоны: раз нет свободных уровней, внешнее электрическое поле не может вызывать перераспределения электронов и тем самым создать электрический ток. Проводимость возможна лишь в частично заполненной зоне. Поэтому тела с частично заполненной зоной относят к металлам, а тела, у которых энергетический спектр электронных состояний состоит из заполненных и пустых зон, — к диэлектрикам или полупроводникам.

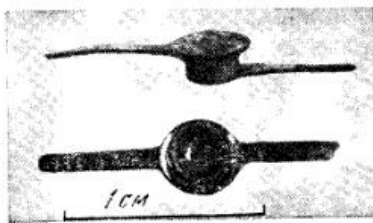
Напомним также, что целиком заполненные зоны в кристаллах называются валентными зонами, частично заполненные и пустые — зонами проводимости, а энергетический интервал (или барьер) между ними — запрещенной зоной.

Основное различие между диэлектриками и полупроводниками состоит именно в ширине запрещенной зоны: если для преодоления ее нужна энергия больше 3 эв, то кристалл относят к диэлектрикам, а если меньше — к полупроводникам.

По сравнению с классическими полупроводниками IV группы — германием и кремнием — арсениды элементов III группы обладают двумя преимуществами. Ширину запрещенной зоны и подвижность носителей заряда в них можно варьировать в более широких пределах. А чем подвижнее носители заряда, тем при больших частотах может работать полупроводниковый прибор. Ширину запрещенной зоны выбирают в зависимости от назначения прибора.

Так, для выпрямителей и усилителей, рассчитанных на работу при повышенной температуре, применяют материал с большой шириной запрещенной зоны, а для охлаждаемых приемников инфракрасного излучения — с малой.

Туннельные диоды на основе арсенида галлия



Арсенид галлия приобрел особую популярность потому, что у него хорошие электрические характеристики, которые он сохраняет в широком интервале температур — от минусовых до плюс 500°C . Для сравнения укажем, что арсенид индия, не уступающий GaAs по электрическим свойствам, начинает терять их уже при комнатной температуре, германий — при $70\text{--}80$, а кремний — при $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

Мышьяк используют и в качестве легирующей добавки, которая придает «классическим» полупроводникам (Si, Ge) проводимость определенного типа*. При этом в полупроводнике создается так называемый переходный слой, и в зависимости от назначения кристалла его легируют так, чтобы получить переходный слой на различной глубине. В кристаллах, предназначенных для изготовления диодов, его «прячут» поглубже; если же из полупроводниковых кристаллов будут делать солнечные батареи, то глубина переходного слоя — не более одного микрометра.

Мышьяк как ценную присадку используют и в цветной металлургии. Так, добавка к свинцу $0,2\text{--}1\%$ As значительно повышает его твердость. Дробь, например, всегда делают из свинца, легированного мышьяком — иначе не получить строго шарообразной формы дробинок.

Добавка $0,15\text{--}0,45\%$ мышьяка в медь увеличивает ее прочность на разрыв, твердость и коррозионную стойкость при работе в загазованной среде. Кроме того, мышьяк увеличивает текучесть меди при литье, облегчает процесс волочения проволоки.

Добавляют мышьяк в некоторые сорта бронз, латуней, баббитов, типографских сплавов.

И в то же время мышьяк очень часто вредит металлургам. В производстве стали и многих цветных металлов умышленно идут на усложнение процесса — лишь бы удалить из металла весь мышьяк. Присутствие мышьяка в руде делает производство вредным. Вредным дважды: во-первых, для здоровья людей; во-вторых, для металла — значительные примеси мышьяка ухудшают свойства почти всех металлов и сплавов.

Таков элемент № 33, заслуженно пользующийся скверной репутацией, и тем не менее во многих случаях очень полезный.

* О двух типах проводимости подробно рассказано в статье «Германий».

СПРОС МЕНЬШЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ. Содержание мышьяка в земной коре всего $0,0005\%$, но этот элемент достаточно активен, и потому минералов, в состав которых входит мышьяк, свыше 120. Главный промышленный минерал мышьяка — арсениопирит FeAsS. Крупные медно-мышьяковые месторождения есть в США, Швеции, Норвегии и Японии, мышьяково-кобальтовые — в Канаде, мышьяково-оловянные — в Боливии и Англии. Кроме того, известны золото-мышьяковые месторождения в США и Франции. Советский Союз располагает многочисленными месторождениями мышьяка в Якутии и на Кавказе, в Средней Азии и на Урале, в Сибири и на Чукотке, в Казахстане и в Забайкалье. Мышьяк — один из немногих элементов, спрос на которые меньше, чем возможности их производства.

АКВА ТОФАНА. Аква тофана — название яда, который в конце XVII в. наделал много шума в Италии. Сицилианка Тофана, бежавшая в Неаполь из Палермо, продавала женщинам, желавшим ускорить смерть своих мужей, бутылочки с портретом святого Николая. В бутылочках была жидкость без запаха, вкуса и цвета. Пяти-шесть капель ее было достаточно, чтобы умертвить человека: смерть наступала медленно и безболезненно. Просто человек постепенно утрачивал силы и аппетит, его постоянно мучила жажда. Среди прочих этим ядом был отравлен папа Климент XIV. Aqua Tofana — вода Тофаны, по мнению специалистов, представляла собой не что иное, как водный раствор мышьяковой кислоты с добавкой травы *Herba Cymbalariae*.

НЕ ТОЛЬКО НАПОЛЕОН. Наполеон умер от рака желудка. Это констатировали пять английских врачей, присутствовавших при вскрытии. Между тем врач, наблюдавший за здоровьем Наполеона на острове Св. Елены, описал симптомы болезни, весьма сходные с картиной хронического мышьякового отравления.

Волосы обладают способностью накапливать мышьяк. Век спустя после смерти императора английские специалисты Смит и Форшувуд взяли из военного музея несколько коротких волос из пряди, стриженой с головы Наполеона на следующий день после смерти. Эти волосы поместили в активную зону исследовательского реактора в Харуэлле вместе с ампулой, содержащей определенное количество мышьяка. Образцы бомбардировали нейтронами в течение суток, а затем с помощью счетчика Гейгера измерили интенсивность излучения радиоактивного изотопа ^{76}As в волосах и в контрольном образце. (Радиоактивный ^{76}As образуется из стабильного ^{75}As при бомбардировке потоком тепловых нейтронов.) Расчеты показали, что мышьяка в волосах около

0,001% — примерно в 13 раз больше нормального содержания. Но волосы были короткие, и эксперты не могли сказать, получил ли император одну большую дозу мышьяка сразу или — много раз понемногу...

После сообщения о предполагаемом отравлении Наполеона к ученым пришел некто Клиффорд Фрей с прядью волос — фамильной реликвией. Анализ подтвердил, что волосы сострижены с головы Наполеона незадолго до смерти. Волос длиной 13 см после облучения был приклеен к листу диаграммной бумаги и нарезан на куски по 5 мм (суточная «норма» роста примерно 0,35 мм; возраст 13-сантиметрового волоса чуть больше года); каждый отрезок проанализировали. Оказалось, что начиная примерно с сентября 1820 г. в течение четырех месяцев Наполеон регулярно получал значительные дозы мышьяка. Исследование других волос из этой пряди дало тот же результат. Так было доказано, что Наполеон отравлен мышьяком.

Между прочим, лишь недавно было установлено, что такая же участь постигла Холла — американского исследователя, еще в 1871 г. предпринявшего попытку достичь Северного полюса. До полюса его корабль не дошел — помешали льды. Пришлось отступить и искать место для зимовки. Холл нашел бухту на северо-западе Гренландии и решил в ней зимовать. Но некоторые его спутники считали, что это место опасное, нужно спуститься южнее. Возникли крупные споры, а вскоре Холл умер, причем известно было, что он считал себя отравленным. В 1968 г. в вечных льдах удалось найти его могилу. Волосы Холла исследовали методом нейтронно-активационного анализа. Анализ показал, что первый американский полярный исследователь был отравлен.

ЯД И ЗАКОН. Уголовное законодательство всегда выделяло отравление из числа других видов убийств как преступление особенно тяжелое. Римское право видело в отравлении совокупность убийства и предательства. Каноническое право ставило отравление в один ряд с колдовством. В кодексах XIV в. за отравление устанавливалась особо устрашающая смертная казнь — колесование для мужчин и утопление с предварительным истязанием для женщин.

МЫШЬЯК И СТЕКЛО. Еще древним стеклоделам было известно, что трехокись мышьяка делает стекло «глухим», т. е. непрозрачным. Однако небольшие добавки этого вещества, напротив, осветляют стекло. Мышьяк и сейчас входит в рецептуры некоторых стекол, например, «иенского» стекла для термометров и полукристалла.

СЕЛЕН



Селен — аналог серы. Так же, как и серу, его можно сжечь на воздухе. Горит синим пламенем, превращаясь в двуокись SeO_2 . Только SeO_2 не газ, а кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Получить селенистую кислоту ($\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$) ничуть не сложнее, чем сернистую. А действуя на нее сильным окислителем (например, HClO_3), получают селеновую кислоту H_2SeO_4 , почти такую же сильную, как серная.

Красивые опыты

Спросите любого химика: «Какого цвета селен?» — он наверняка ответит, что серого. Но элементарный опыт способен опровергнуть это правильное в принципе утверждение.

Через склянку с селенистой кислотой пропустим сернистый газ (он, если помните, хороший восстановитель), и начнется красивая реакция. Сначала раствор пожелтеет, затем станет оранжевым, потом кроваво-красным. Если исходный раствор был слабым, то эта окраска может сохраняться долго — получен коллоидный аморфный селен. Если же концентрация кислоты была достаточно высокой, то почти сразу же после начала реакции в осадок начнет выпадать тонкий порошок. Его окраска — от ярко-красной до густо-бордовой, такой, как у черных гладиолусов. Это элементный селен, аморфный порошкообразный элементный селен.

Его можно перевести в стеклообразное состояние, нагрев до 220°C , а затем резко охладив. Даже если цвет порошка был ярко-красным, стеклообразный селен будет почти черного цвета, красный оттенок заметен лишь на просвет.

Можно сделать и другой опыт. Тот же красный порошок (немного!) размешайте в колбе с сероуглеродом. На скорое растворение не рассчитывайте — растворимость аморфного селена в CS_2 0,016% при нуле и чуть больше (0,1%) при 50°C . Присоедините к колбе обратный холо-

дильник и кипятите содержимое примерно 2 часа. Затем образующуюся светло-оранжевую с зеленоватым оттенком жидкость медленно испарите в стакане, накрытом несколькими слоями фильтровальной бумаги, и вы получите еще одну разновидность селена — кристаллический моноклинный селен.

Кристаллы-клинышки мелкие, красного или оранжево-красного цвета. Они плавятся при 170°C , но если нагревать медленно, то при $110\text{--}120^{\circ}\text{C}$ кристаллы изменятся: альфа-моноклинный селен превратится в бета-моноклинный — темно-красные широкие короткие призмы. Таков селен. Тот самый селен, который обычно серый.

Серый селен (иногда его называют металлическим) имеет кристаллы гексагональной системы. Его элементарную ячейку можно представить как несколько деформированный куб. При правильном кубическом строении шесть соседей каждого атома удалены от него на одинаковое расстояние, селен же построен чуть-чуть иначе. Все его атомы как бы нанизаны на спиралевидные цепочки, и расстояния между соседними атомами в одной цепи примерно в полтора раза меньше расстояния между цепями. Поэтому элементарные кубики искажены.

Плотность серого селена $4,79\text{ г/см}^3$, температура плавления 217°C , а кипения $684,8\text{--}688^{\circ}\text{C}$. Раньше считали, что и серый селен существует в двух модификациях — Se_A и Se_B , причем последняя лучше проводит тепло и электрический ток; последующие опыты опровергли эту точку зрения.

Приступая к опытам, пужко помнить, что селен и все его соединения ядовиты. Экспериментировать с селеном можно только под тягой, соблюдая все правила техники безопасности.

«Многоликость» селена лучше всего объясняется с позиций сравнительно молодой науки о неорганических полимерах.

Полимерология селена

Эта наука еще так молода, что многие основные представления не сформировались в ней достаточно четко. Нет даже общепринятой классификации неорганических полимеров. Известный советский химик действительный член Академии наук СССР В. В. Коршак предлагал делить все

неорганические полимеры прежде всего на гомоцепные и гетероцепные. Молекулы первых составлены из атомов одного вида, а вторых — из атомов двух или нескольких элементов.

Элементный селен (любая модификация!) — это го-моцепной неорганический полимер. Естественно, что лучше всего изучен термодинамически устойчивый серый селен. Это полимер с винтообразными макромолекулами, уложенными параллельно. В цепях атомы связаны ковалентно, а молекулы-цепи объединены молекулярными силами и частично — металлической связью.

Даже расплавленный или растворенный селен не «делится» на отдельные атомы. При плавлении селена образуется жидкость, состоящая опять-таки из цепей и замкнутых колец. Есть восьмичленные кольца Se_8 , есть и более многочисленные «объединения». То же и в растворе. Попытки определить молекулярный вес селена, растворенного в сероуглероде, дали цифру 631,68. Это значит, что и здесь селен существует в виде молекул, состоящих из восьми атомов. Видимо, это утверждение справедливо и для других растворов.

Газообразный селен существует в виде разрозненных атомов только при температуре выше 1500°C , а при более низких температурах селеновые пары состоят из двух-, шести- и восьмичленных «содружеств». До 900°C преобладают молекулы состава Se_6 , после 1000°C — Se_2 .

Что же касается красного аморфного селена, то он тоже полимер цепного строения, но малоупорядоченной структуры. В температурном интервале $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$ он приобретает каучукоподобные свойства, переходя в высокоэластическое состояние.

Моноклинный селен, по-видимому, более упорядочен, чем аморфный красный, но уступает кристаллическому серому.

Все это выяснено в последние десятилетия, и не исключено, что по мере развития науки о неорганических полимерах многие величины и цифры еще будут уточняться. Это относится не только к селену, но и к сере, теллуру, фосфору — ко всем элементам, существующим в виде гомоцепных полимеров.

История селена, рассказанная его первооткрывателем

История открытия элемента № 34 небогата событиями. Диспутов и столкновений это открытие не вызвало, и не мудрено: селен открыт в 1817 г. авторитетнейшим химиком своего времени Йенсом Якобом Берцелиусом. Сохранился рассказ самого Берцелиуса о том, как произошло это открытие.

«Я исследовал в содружестве с Готлибом Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Грисхольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробованный с помощью паяльной трубки, издавал слабый речечный запах и образовывал свинцовый королек. Согласно Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалюне, где собирается сера, необходимая для производства кислоты, также ощущается подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, вызванное надеждой обнаружить в этом коричневом осадке новый редкий металл, заставило меня исследовать осадок. Приняв намерение отделить теллур, я не смог, однако, открыть в осадке никакого теллура. Тогда я собрал все, что образовалось при получении серной кислоты путем сжигания фалюнской серы за несколько месяцев, и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. Я нашел, что масса (то есть осадок) содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по своим свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией я назвал новое тело селеном (Selenium) от греческого $\sigma\epsilon\lambda\eta\eta\upsilon\eta$ (луна), так как теллур назван по имени Tellus — нашей планеты».

Как Луна — спутник Земли, так и селен — спутник теллура.

Первые применения

«Из всех областей применения селена самой старой и несомненно, самой обширной является стекольная и керамическая промышленность».

Эти слова взяты из «Справочника по редким металлам» выпущенного в 1965 г. Первая половина этого утвержде-

ния бесспорна, вторая вызывает сомнения. Что значит «самой обширной»? Вряд ли эти слова можно отнести к масштабам потребления селена той или иной отраслью. Вот уже на протяжении многих лет главный потребитель селена — полупроводниковая техника. Тем не менее роль селена в стекольной достаточно велика и сейчас. Селен, как и марганец, добавляют в стеклянную массу, чтобы обесцветить стекло, устранить зеленоватый оттенок, вызванный примесью соединений железа. Соединение селена с кадмием — основной краситель при получении рубинового стекла; этим же веществом придают красный цвет керамике и эмалям.

В сравнительно небольших количествах селен используют в резиновой промышленности — как наполнитель, и в сталелитейной — для получения сплавов мелкозернистой структуры. Но не эти применения элемента № 34 главные, не они вызвали резкое увеличение спроса на селен в начале 50-х годов. Сравните цену селена в 1930 и 1956 г.: 3,3 доллара за килограмм и 33 соответственно. Большинство редких элементов за это время стали дешевле, селен же подорожал в 10 раз! Причина в том, что как раз в 50-е годы стали широко использоваться полупроводниковые свойства селена.

Выпрямитель, фотоэлемент, солнечная батарея

Обычный серый селен обладает полупроводниковыми свойствами, это полупроводник *p*-типа, т. е. проводимость в нем создается главным образом не электронами, а «дырками». И что очень важно, полупроводниковые свойства селена ярко проявляются не только в идеальных монокристаллах, но и в поликристаллических структурах.

Но, как известно, с помощью полупроводника только одного типа (неважно какого) электрический ток нельзя ни усилить, ни выпрямить. Переменный ток превращается в постоянный на границе полупроводников *p*- и *n*-типов, когда осуществляется так называемый *p-n*-переход. Поэтому в селеновом выпрямителе вместе с селеном часто работает сульфид кадмия — полупроводник *n*-типа. А делают селеновые выпрямители так.

На никелированную железную пластинку наносят тонкий, 0,5–0,75-миллиметровый, слой селена. После термо-

обработки сверху наносят еще и «барьерный слой» сульфида кадмия. Теперь этот «сэндвич» может пропускать поток электронов практически лишь в одном направлении: от железной пластины к «барьеру» и через «барьер» на уравнивающий электрод. Обычно эти «сэндвичи» делают в виде дисков, из которых собирают собственно выпрямитель. Селеновые выпрямители способны преобразовывать ток в тысячи ампер.

Другое практически очень важное свойство селена-полупроводника — его способность резко увеличивать электропроводность под действием света. На этом свойстве основано действие селеновых фотоэлементов и многих других приборов.

Следует иметь в виду, что принципы действия селеновых и цезиевых фотоэлементов различны. Цезий под действием фотонов света выбрасывает дополнительные электроны. Это явление внешнего фотоэффекта. В селене же под действием света растет число дырок, его собственная электропроводность увеличивается. Это внутренний фотоэффект.

Влияние света на электрические свойства селена двояко. Первое — это уменьшение его сопротивления на свету. Второе, не менее важное — фотогальванический эффект, т. е. непосредственное преобразование энергии света в электроэнергию в селеновом приборе. Чтобы вызвать фотогальванический эффект, нужно, чтобы энергия фотонов была больше некоей пороговой, минимальной для данного фотоэлемента, величины.

Простейший прибор, в котором используется именно этот эффект, — экспонометр, которым мы пользуемся при фотосъемке, чтобы определить диафрагму и выдержку. Прибор реагирует на освещенность объекта съемки, а все прочее за нас уже сделали (пересчитали) те, кто конструировал экспонометр. Селеновые экспонометры распространены весьма широко — ими пользуются и любители и профессионалы.

Более сложные устройства того же типа — солнечные батареи, работающие на Земле и в космосе. Принцип действия их тот же, что у экспонометра. Только в одном случае образующийся ток лишь отклоняет тоненькую стрелку, а в другом питает целый комплекс бортовой аппаратуры искусственного спутника Земли.

Копию снимает селеновый барабан

В 1938 г. американский инженер Карлсон запатентовал метод «селеновой фотографии», который сейчас называют ксерографией, или электрографией. Это, пожалуй, самый быстрый способ получения высококачественных черно-белых копий с любого оригинала — будь то чертеж, гравюра или оттиск журнальной статьи. Важно, что этим способом можно получать (и получать быстро) десятки и сотни копий, а если оригинал бледен, копии можно сделать намного более контрастными. И не нужно специальной бумаги — ксерографическую копию можно сделать даже на бумажной салфетке.

Электрографические машины сейчас выпускают во многих странах, принцип их действия повсюду один и тот же. В основе их действия — уже упоминавшийся внутренний фотоэффект, присущий селену. Главная деталь электрографической машины — металлический барабан, очень гладкий, обработанный по высшему 14-му классу чистоты и сверху покрытый слоем селена, осажденного в вакууме.

Действует эта машина таким образом. Оригинал, с которого предстоит снять копию, вставляют в приемное окно. Подвижные валики переносят его под яркий свет люминесцентных ламп, а система, состоящая из зеркал и фотообъектива, передает изображение на селеновый барабан. Тот уже подготовлен к приему: рядом с барабаном установлен коротрон — устройство, создающее сильное электрическое поле. Попадая в зону действия коротрона, часть селенового барабана заряжается статическим электричеством определенного знака. Но вот на селен спроектировали изображение, и освещенные отраженные светом участки сразу разрядились — электропроводность выросла и заряды ушли. Но не отовсюду. В тех местах, которые остались в

Советская электрографическая машина «РЭМ-300К»



тени благодаря темным линиям и знакам, заряд сохранился. Этот заряд в процессе «проявления» притянет частицы тонкодисперсного красителя, тоже уже подготовленного.

Перемешиваясь в сосуде со стеклянным бисером, частички красителя тоже, как и барабан, приобрели заряды статического электричества. Но их заряды противоположного знака; обычно барабан получает положительные заряды, а краситель — отрицательные. Положительный же заряд, но более сильный, чем на барабане, получает и бумага, на которую нужно перенести изображение.

Когда ее плотно прижмут к барабану (разумеется, это делается не вручную, до барабана вообще нельзя дотрагиваться), более сильный заряд перетянет к себе частички красителя, и электрические силы будут удерживать краситель на бумаге. Конечно, рассчитывать на то, что эти силы будут действовать вечно или по крайней мере достаточно долго, не приходится. Поэтому последняя стадия получения электрографических копий — термообработка, происходящая тут же, в машине.

Применяемый краситель способен плавиться и впитываться бумагой. После термообработки он надежно закрепляется на листе (его трудно стереть резинкой). Весь процесс занимает не больше 1,5 минуты. А пока шла термообработка, селеновый барабан успел повернуться вокруг своей оси и специальные щетки сняли с него остатки старого красителя. Поверхность барабана готова к приему нового изображения.

Селен и все живое

В одной из научно-технических книг, выпущенных в 60-х годах, было такое утверждение: «Селен — один из наиболее сложных и наименее изученных полупроводников». Сейчас так бы уже не написали. Предметом дискуссий остается биологическая роль элемента № 34.

Уже упоминалось, что все соединения селена ядовиты. Если предельно допустимая концентрация аморфного селена в воздухе рабочих помещений 2 мг/м^3 , то большинства его соединений — $0,2 \text{ мг/м}^3$ в пересчете на селен. И в то же время в тканях большинства живых существ есть селен — от $0,01$ до 1 мг/кг .

Избыток селена в почве — причина известного заболевания скота, так называемого алколойза. У домашних

животных, пораженных этим заболеванием, начинает выпадать шерсть, деформируются, принимая уродливые формы, рога и копыта. Однако еще в 1967 г. было доказано, что одно из соединений элемента № 34 — селенит натрия Na_2SeO_3 может быть очень полезным в ветеринарии и животноводстве. Микродозы этой соли избавляли цыплят от экссудативного диатеза; в опытах с крысами, которым давали специальный корм, что со временем должно было привести к развитию у них некроза печени, эта соль оказалась надежнейшим профилактическим средством против болезни.

А вскоре биологи выяснили еще более важный факт: недостаток селена в организме (недостаток, а не избыток!) вызывает те же изменения, что и недостаток витамина Е. Но и это еще не все. Как это ни странно, но одну из самых важных ролей селена в живом организме установил не биолог, не химик даже, а физик.

В 1952 г. молодой советский физик Г. А. Абдуллаев, впоследствии президент Академии наук Азербайджанской ССР, заметил, что спектральные чувствительности человеческого глаза и элементного селена, применяемого в фотоэлементах, практически совпадают. На этом совпадении можно было строить предположение о том, что селен и в живом организме занимается преобразованием световой энергии в электрическую, а точнее — в энергию электрического потенциала сетчатки глаза. И это — начало нашего зрительного восприятия окружающего.

Довольно долго это предположение оставалось лишь предположением, а потом медики обнаружили селен в сетчатке. У человека его оказалось немного — около 7 мкг , зато у зоркого орла — в 100 с лишним раз больше, 780 мкг . Позже в опытах с живыми кроликами была установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в глазах.

Установлены также влияние селена на многие ферментативные реакции и защитные свойства некоторых соединений этого элемента при лучевом поражении. И теперь уже в энциклопедиях пишут о потребности человека и животных в селене. Правда, она не велика по количеству — 50 – 100 мкг на килограмм рациона.

А большие дозы селена вредны. В больших дозах он замедляет окислительно-восстановительные реакции в ор-

ганизме, нарушает синтез незаменимой аминокислоты метионина, недостаток которой приводит к тяжелым функциональным расстройствам.

Биологическая роль селена оказалась намного значительнее, чем считали прежде. Но она, эта роль, как и прежде, неодноплановая: на одной и той же «сцене» — в живом организме — элемент № 34 может выступать и как «герой» и как «злодей».

В СЕЛЕНИТЕ НЕТ СЕЛЕНА. Селен принадлежит к числу довольно редких элементов. Распространенность его в земной коре — $5 \cdot 10^{-6}\%$. Иногда, крайне редко, он встречается в виде самородков. Редки и его собственные минералы: науманнит Ag_2Se , клаусталит PbSe , берцелианит Cu_2Se (названный так в честь первооткрывателя селена). А известный минерал селенит, название которого, казалось бы, явно указывает на то, что этот минерал селенсодержащий, вообще лишен селена. Селенит — разновидность гипса, минерал кальция, селена же в нем не больше, чем любого другого рассеянного элемента. Источником получения селена служат шламы медеэлектролитных заводов, серноокислотного и целлюлозно-бумажного производств.

КАК ПОЛУЧАЮТ СЕЛЕН? Прежде чем ответить на этот вопрос, нужно, видимо, напомнить, что такое шлак. Прежде всего, шлак это не хлам, а ценное сырье, из которого извлекают не только селен и теллур, а, между прочим, и золото. А физически шлак — это взвесь различных веществ, оседающая на дно электролитических ванн и варочных котлов. Если хотите, шлак — это грязь, но грязь драгоценная: в шламе медеэлектролитных заводов селен, как правило, присутствует в виде селенида серебра — этот элемент взаимодействует с благородными металлами. Расскажем коротко, как получают селен именно из такого шлака. Методов несколько. Окислительный обжиг с отгонкой образующейся двуокиси селена SeO_2 ; это вещество в отличие от двуокиси теллура, не говоря уже о содержащихся в шламе тяжелых металлах, довольно легко возгоняется. Другой способ — нагревание шлака с концентрированной серной кислотой и последующая отгонка той же двуокиси. Применяют также метод окислительного спекания шлака с содой. В этом случае образуются растворимые в воде соли селенистой и селеновой кислот. Раствор этих солей упаривают, подкисляют и кипятят. При кипячении шестивалентный селен переходит в четырехвалентный. Из этих соединений и восстанавливают элементный селен, действуя на них сернистым газом.

ИЗОТОПЫ СЕЛЕНА. Природный селен состоит из шести изотопов с массовыми числами 74, 76, 77, 78, 80 (самый распространенный) и 82. Среди многочисленных радиоактивных изотопов этого элемента практически важен (как радиоизотопный индикатор) селен-75 с периодом полураспада 127 дней. Всего сейчас известно 17 изотопов элемента № 34.

СЕЛЕНИДЫ. Эти соединения селена с металлами по составу аналогичны сульфидам. Некоторые селениды, как и сам селен, нашли применение в нелинейной оптике, полупроводниковой и лазерной технике.

НЕ ТАК УЖ МАЛО. В 1975 г., по оценкам американских специалистов, в мире производилось около 10 тыс. т селена.

СЕЛЕН В АСТРАХ. Некоторые растения способны концентрировать селен, извлекая его из почвы. Среди них — широко известный осенний цветок астра.

ТЕРМОПАРА ИЗ ДВУХ СЕЛЕНИДОВ. О том, что на искусственных спутниках Земли работают источники энергии с изотопами плутоний-238 и полоний-210, в печати сообщалось не раз. Сообщалось также, что тепловая энергия радиоактивного распада преобразуется в электрическую. Но как это делается, с помощью каких материалов, печать, во всяком случае масовая, до поры до времени умалчивала. Лишь в 1976 г. появились сообщения, что на американских спутниках связи энергия излучения плутония преобразуется в электричество термопарами из селенида меди и селенида редкоземельного элемента гадолиния.

Примерно в то же время в печать просочились сообщения о том, что обтекатели некоторых зарубежных сверхзвуковых истребителей покрывают эрозиянностойкой пленкой селенида цинка.

БРОМ



Начнем статью об этом элементе словами Антуана Жерома Балара, первооткрывателя брома: «Точь-в-точь как ртуть есть единственный металл, который имеет жидкую фазу при комнатной температуре, бром есть единственный жидкий неметалл». «Единственный жидкий неметалл» — жизненно важный элемент.

Элемент из моря

Небольшой французский город Монпелье знаменит своим университетом, старейшим в стране, основанным еще в XIII в. Но еще старше соляной промысел, существовавший в этом городе с незапамятных времен. Солнце испаряло морскую воду из специальных бассейнов, вырытых на берегу, соль кристаллизовалась, ее вычерпывали, а оставшиеся растворы (их называют маточными или просто маточниками) выплескивали обратно в море.

Антуан Жером Балар работал препаратором у профессора Ангада, преподававшего химию в университете и в Фармакологической школе при университете.

Первой самостоятельной темой Балара было исследование соляных маточных растворов и морских прибрежных водорослей.

Прежде всего он нашел в маточниках сернистый водород. Открытие не бог весть какое, но именно оно заставило молодого химика предпринять более детальное исследование. Он воздействовал на раствор разными реактивами и установил, что струя газообразного хлора, пропущенная через маточник, придает ему красно-бурую окраску.

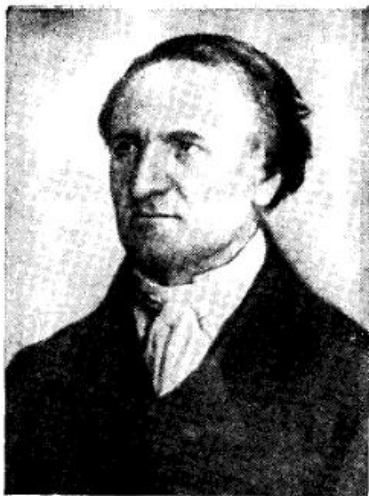
Еще интереснее вел себя щелок, полученный из водорослей. Когда к нему добавляли хлорную воду и крахмал, жидкость делилась на два слоя: желтоватый верхний и синий нижний. Игра цветов говорила о том, что известно сейчас каждому школьнику, — в морской воде есть соли брома и иода, а хлор вытесняет эти элементы. Но в 1825 г. это было в диковинку, несмотря на то что иод уже был открыт.

С подобным раствором уже сталкивался один из современников Балара — знаменитый немецкий химик Юстус Либих. Какая-то фирма прислала ему бутылку с желтоватой жидкостью и просила дать заключение о химическом составе раствора. Однако Либих не стал детально исследовать эту жидкость, решив, что она содержит смесь хлора с иодом и, возможно, их соединения. Он не «учуял» неизвестный еще химический элемент и позже горько раскаивался в этом. «Не может быть большего несчастья для химика, — писал он уже после открытия Балара, — как то, когда он сам не способен освободиться от предвзятых идей, а старается дать всем явлениям, не сходящимся с этими представлениями, объяснения, не основанные на опыте».

Балар тоже не сразу попал на след нового элемента. Вначале он полагал, что окраска верхнего слоя вызвана присутствием соединения хлора с иодом, но все попытки разделить предполагаемое соединение не дали результатов. Тогда Балар экстрагировал окрашивающее вещество из верхнего слоя раствора, восстановил его с помощью пиросульфита MnO_2 и серной кислоты и получил скверно пахнущую тяжелую красно-бурую жидкость. Он определил ее плотность, температуру кипения и некоторые важнейшие химические свойства. После этого сомнений в том, что жидкость — не соединение хлора с иодом, а новый элемент, их аналог, у Балара, видимо, уже не было. Он назвал новый элемент муридом, от латинского *muria*, что значит рассол, и 30 ноября 1825 г. послал в Парижскую академию наук «сообщение об особом веществе, содержащемся в морской воде».

Для проверки утверждений Балара Академия назначила комиссию в составе трех известных химиков: Луи Никола Воклена, Луи Тенара и Жозефа Гей-Люссака. Все оказалось так, как докладывал молодой химик из Монпелье. Комиссия рекомендовала только изменить название элемента, положив в основу одно из его свойств, как у хлора и иода. Так бром стал бромом. По-гречески $\beta\rho\omicron\mu\omega$ значит «зловонный».

Вскоре в журнале «Annales de chimie et de physique» была опубликована статья Балара о новом элементе. Новость стала достоянием всех французских химиков, и они, естественно, поспешили поделиться ею с зарубежными коллегами. Вот что писал Йенсу Якобу Берцелиусу Пьер



Антуан Жером Балар (1802—1876) — французский химик, первооткрыватель брома. Самое большое свое открытие Балар сделал в 23 года, будучи препаратором в Фармакологической школе при университете французского города Монпелье. Впоследствии он стал профессором этого университета

Луи Дюлонг: «Он (Балар) получил темно-красное жидкое вещество, кипящее при 47 градусах. Его удельный вес — 3. Сохраняется под серной кислотой. Оно соединяется с металлами и дает нейтральные соединения. Образует несколько летучих соединений».

Почти все в этом письме верно. Лишь более точные измерения плотности и температуры кипения, сделанные позже, дали несколько отличные цифры: 3,18 г/см³ и 58,8° С.

Бром всюду

Несмотря на значительную распространенность, элемент № 35 относят к рассеянным, и заслуженно. Как примесь, он есть в сотнях минералов, а собственных минералов брома, как говорится, раз два и обчелся. Самый известный из них — бромирит $AgBr$. В отличие от большинства бромидов, бромистое серебро нерастворимо в воде. Собственных минералов брома мало еще и потому, что его ион очень большой и не может надежно «засесть» в кристаллической решетке вместе с катионами средних размеров.

В почве бром присутствует главным образом в виде ионов, которые путешествуют вместе с грунтовыми водами. Часть земного брома связана в организмах растений

в сложные и большей частью нерастворимые органические соединения. Некоторые растения активно накапливают бром. Это в первую очередь бобовые — горох, фасоль, чечевица — и, конечно, морские водоросли. Ведь именно в море сосредоточена большая часть брома нашей планеты. Есть он и в воде соленых озер, и в подземных «водохранилищах», сопутствующих месторождениям горючих ископаемых, а также калийных солей и каменной соли.

Соленая вода — главный источник брома, добываемого промышленными методами, большей частью сходными с тем методом, которым получал его Балар. Каковы бы ни были особенности того или иного способа добычи брома, из раствора его всегда вытесняют хлором.

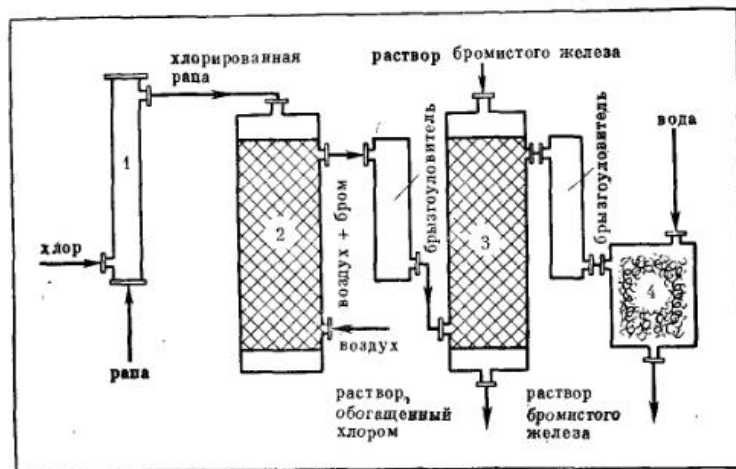


Схема получения брома методом выдувания. Рапу (насыщенную солями озерную или морскую воду) концентрируют и подкисляют серной кислотой, а затем в колонне 1 через нее пропускают хлор. Раствор, содержащий бром, поступает в верхнюю часть башни 2, заполненной насадкой — небольшими кольцами, сделанными из керамики. Раствор стекает по башне, а навстречу ему движется мощный воздушный поток. Воздух «выдувает» из раствора бром и увлекает его за собой. Эту смесь отправляют в башню 3, также наполненную насадкой. Эту башню орошают раствором бромистого железа, чтобы очистить бромовоздушную смесь от хлора. В следующей, поглощительной башне 4 бром извлекают из смеси влажной железной стружкой. Образуются темно-бурые кристаллы бромистого железа, из которых потом получают чистый бром и бромистые соли. В последнее время бром из бромовоздушной смеси все чаще извлекают растворами соды и едкого натра. Этот способ извлечения считается более перспективным

Есть бром и в атмосфере. Подсчитано, что ежегодно вместе с морской водой в воздух переходит около 4 млн. т брома, причем содержание этого элемента в воздухе приморских районов всегда больше, чем в районах с резко континентальным климатом.

Море — главный поставщик брома. Довольно много брома в организмах рыб. Он всегда присутствует и в организмах земных животных, не исключая человека. Потребность в бrome у разных органов и систем разная. В человеческом организме этот элемент обнаружен в крови, почках, печени и больше всего в мозге. Почему, будет ясно из следующей главы.

Бром лечит

Персонажи многих книг, написанных в прошлом веке, чтобы успокоиться, «принимают бром». Не сам бром, разумеется, а растворы бромистого натрия или бромистого калия. Применять их — как средство от бессонницы, невралгии, переутомления — начали уже лет через десять после открытия элемента № 35. Особенно полезными, по мнению врачей, бромистые препараты оказывались при нарушении нормального соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга. Вот почему мозг концентрирует, накапливает бром: это, если можно так выразиться, его самозащита, способ «авторегулирования» взаимосвязанных процессов.

В наше время растворы бромидов натрия и калия в медицине применяются все реже. Их стали вытеснять броморганические препараты, более эффективные и в отличие от бромидов не раздражающие слизистые оболочки. Сейчас соединения брома используют не только как успокаивающие. Их применяют при лечении некоторых сердечно-сосудистых заболеваний, при язвенной болезни, при эпилепсии. Год от года расширяется бромистый «арсенал» медицины. Как хорошие успокаивающие средства применяют брометон, бромалин, бромурал. Последний используют и как снотворное, а в больших дозах — и для наркоза. Четырехзамещенные бромиды аммония и ксероформ (трибромфенолят висмута) — прекрасные антисептики. Бромом модифицируют даже антибиотики; бромтетрациклин нашел широкое применение в борьбе с инфекциями.

AgBr и фотоэмульсии

Бром и серебро сопутствуют друг другу не только в минералах. Не будет преувеличением сказать, что бромистое серебро — главная соль химико-фотографической промышленности, потому что AgBr по светочувствительности намного превосходит иодид серебра и другие соли. Современные светочувствительные эмульсии на основе AgBr позволяют снимать с выдержкой в одну десятимиллионную долю секунды.

Здесь мы не будем останавливаться на химизме процессов съёмки и проявления, адресуя читателей к статье «Серебро», а расскажем коротко о том, как делают фотоматериалы.

Бромид серебра получают обычно из бромистого калия и азотнокислого серебра. Но если готовить это вещество не в водной среде, а в растворе желатини, то оно не выпадет в осадок, а распределится в виде мельчайших крупинок по всей массе желатини. Эту вязкую массу на спеціальных эмульсионно-полировочных машинах наносят на поверхность прозрачной пленки (на основе триацетата целлюлозы), стеклянных пластин или бумаги. Толщина эмульсионного слоя строго нормирована. Для пленки она может быть равна 2, 7, 10, 15 или 20 мкм, причем по всей поверхности огромного рулона, который потом разрежут на сотни «роликов», толщина эмульсии должна быть неизменной, даже если эмульсию наносят в несколько слоев.

Естественно, что эту операцию проводят в условиях идеальной чистоты, на полностью автоматизированных технологических линиях. Температура и влажность воздуха в помещении также должны быть строго постоянными. И за этим следит автоматика, в противном случае хороших кино- и фотоматериалов не получить.

В каждом квадратном сантиметре эмульсионного слоя в среднем 350 миллионов мельчайших частичек — зерен, а каждое зерно — это миниатюрный кристаллик галогенида серебра, чаще всего бромистого серебра, окруженный желатиновой пленкой. И, видимо, не случайно в названии большинства сортов фотобумаги как составляющая входит слово «бром»: «унибром», «бромпортрет» и так далее. Тем самым подчеркивается, что эмульсия этой бумаги содержит бромистое серебро и обладает высокой светочувствительностью.

Справедливости ради упомянем, что в фотографии широко применяется еще одна бромистая соль — бромистый калий. Его вводят в состав фотографических реактивов, чтобы на пленке или отпечатке не было вуали.

Кроме медицины и фотографии

Соединения брома нужны не только медикам и их пациентам, не только фотолюбителям и «киношникам». Многие отрасли промышленности тоже используют соединения элемента № 35.

Бромистый натрий добавляют в дубильные растворы, благодаря чему кожа становится тверже. В качестве катализаторов некоторых процессов органического синтеза используют бромиды алюминия, бериллия, магния. Между прочим, еще в 1884 г. русский химик Г. Г. Густавсон впервые получил комплексные соединения ароматических углеводородов с бромистым алюминием.

Из прозрачных кристаллов бромистого калия делают линзы, великолепно пропускающие инфракрасные лучи. Бактерицидные свойства бромистого калия помогают дольше сохранять овощи и фрукты.

Много «профессий» у бромистого лития. Он предотвращает коррозию в холодильных установках, обезвоживает минеральные масла, помогает кондиционировать воздух.

Текстильщики широко применяют органический краситель броминдиго, с помощью которого получают целую гамму ярких и чистых тонов — от синего до красного. Другое броморганическое соединение — бромхлорметан — отличный огнетушитель, который к тому же не проводит электричества и потому особенно эффективен, когда нужно, например, потушить загоревшуюся проводку. Броморганикой пропитывают древесину, чтобы придать ей большую стойкость к атмосферным воздействиям, грибкам, плесени.

Для получения большинства этих полезных соединений, прежде всего органических, нужен ядовитый, злобный, агрессивный, крайне неприятный в общении, но тем не менее незаменимый бром.

ЛЮБОПЫТНЫЙ ФАКТ. В 1946 г. в «Трудах Биогеохимической лаборатории АН СССР» была опубликована статья Л. С. Селиванова, который измерял содержание брома в воздухе и столкнулся

с любопытным фактом. Оказалось, что зимой в московском воздухе было больше брома, чем летом. Казалось бы, очень странное явление! Но объяснилось все просто. В то время большинство московских котельных топили углем, а уголь, как известно, образовался из древних растений. Многие растения концентрируют бром, рассеянный в почве, природных водах и атмосфере. По-видимому, этой способностью обладали и те растения, из которых получился каменный уголь. А если так, то дым котельных должен был «обогащать» воздух этим не очень редким, но рассеянным элементом.

Рассеянность брома частично объясняется тот факт, что бром был открыт лишь в 1825 г., на 14 лет позже своего намного более редкого аналога — иода. Сравните кларки (числа, выражающие содержание элемента в земной коре в весовых процентах) — $1,6 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-5}$.

ЛИСТЬЯ, КОРНИ И ГРИБЫ. Бром всегда есть в растениях, но разные части растения (листья, стебли, корни) снабжены бромом неодинаково. Зеленые части, как правило, содержат больше брома, чем корни. И еще одна любопытная деталь: довольно много брома в съедобных грибах. В боровиках, подберезовиках, подосиновиках — примерно $1,4 \cdot 10^{-2}$ % элемента № 35.

ПОЧЕМУ У СОБАКИ СЛЮНКИ ТЕКЛИ. Уже более столетия медики пользуются бромистыми препаратами для лечения нервных болезней, однако долгое время механизм действия этих препаратов на нервную систему оставался неизвестным.

Думали, что бромиды понижают возбудимость двигательной сферы головного мозга, уменьшая интенсивность возбудительных процессов в центральной нервной системе. В успокаивающем действии бромистых соединений находили сходство с действием спящего. Действительно, при введении животному большой дозы бромистого натрия удавалось увеличить порог возбудимости коры головного мозга к действию электрического тока, резким звукам и другим раздражителям. И лишь в 1910 г. один из учеников И. П. Павлова, П. М. Никифоровский, нашел правильное объяснение действию брома на нервную систему.

Были поставлены такие опыты. В течение нескольких дней собаке давали через каждые 5 минут сухой мясной порошок и подсчитывали капли падающей в баллончик слюны. При этом проверяли, как действуют на собаку различные раздражители: телефонный звонок, стук маятника, бульканье воды, вспышка лампочки, — и снова подсчитывали капли слюны. Спустя некоторое время за час до опыта собаку стали подкармливать молоком, смешанным с рас-

твором бромистого натрия. В остальных условиях опыта не меняли. С каждым разом железы животного выделяли все меньше и меньше слюны в ответ на раздражение, а спустя месяц выделение слюны в вовсе прекратилось; собака перестала реагировать и на звонок, и на стук, и на свет. Но как только собаке перестали давать бромистые соли, у нее снова «потекли слюнки» при гудении телефона, стуке маятника, вспышке лампочки.

Теперь уже ни у кого не осталось сомнений, что бром не уменьшает возбудимость, а усиливает торможение: в этом и заключается его целительное действие на нервную систему.

Разумеется, злоупотреблять бромными препаратами опасно. Накопление большого количества брома в организме вызывает отравление.

БРОМ-80 И ИЗОМЕРИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР. Бром оказался причастен к одному из важных открытий в области ядерной физики.

Еще в 1921 г. немецкий физик Отто Ган обнаружил две разновидности ядер урана-234. Ядра атомов, безусловно принадлежащих одному и тому же изотопу, вели себя по-разному: одни распадались с периодом полураспада 6,7 часа, другие — всего 1,14 минуты...

Это явление называли изомерией атомных ядер, но в течение многих лет физики считали утверждение Гана о существовании ядер-изомеров не слишком обоснованным, тем более что других примеров этого явления найти никто не мог. Даже спустя 15 лет известный австрийский физик Лизе Мейтнер говорила на физическом съезде в Париже: «В настоящее время трудно поверить в существование «изомерных атомных ядер», то есть таких ядер, которые при равном атомном весе и равном атомном номере обладают различными радиоактивными свойствами». Мейтнер не знала, что годом раньше в Ленинградском Физико-техническом институте молодой еще Игорь Васильевич Курчатов вместе с братом Борисом Васильевичем, Л. И. Русиновым и Л. В. Мысовским наблюдал это явление на искусственно полученных изотопах.

При облучении брома нейтронами они обнаружили, что образуются радиоактивные изотопы с периодами полураспада 18 минут, 4,2 часа (на эти изотопы указывал также Ферми) и 36 часов. А поскольку известны лишь два стабильных изотопа брома ^{79}Br и ^{81}Br , образование трех видов радиоактивных ядер поначалу казалось необъяснимым. Но физики доказали, что у атомов брома-80 есть два «сорта» ядер и тем самым открыли изомерию ядер искусственных изотопов. После этого и само явление получило «права гражданства».

Сейчас известно уже больше 100 ядерных изомеров, а число искусственных изотопов брома достигло 16. Некоторые из них применяют на практике. Так, изотопом бром-82 наряду с кобальтом-60 и натрием-24 лечат некоторые злокачественные опухоли. С помощью того же изотопа (его период полураспада 35,8 часа) исследовали механизм действия бромсодержащих лечебных препаратов. Что же касается стабильных изотопов брома с массовыми числами 79 и 81, то они распространены почти одинаково. Именно поэтому атомный вес элемента № 35 близок к 80, он равен 79,904; легкого изотопа в природном бrome немного больше.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. Бром ядовит. Поэтому, работая с ним, нужно быть осторожным. Предельно допустимая концентрация паров брома в воздухе 0,5 мг/м³. Больше (порядка 0,001%) содержание брома в воздухе приводит к головокружению, раздражению слизистых оболочек, кашлю, удушью. При легком отравлении парами брома необходимо дать пострадавшему вдыхать аммиак. Если жидкий бром попал на руки, то во избежание ожогов и медленно заживающих язв его необходимо сразу же смыть большим количеством воды, а еще лучше раствором соды. Затем пораженное место нужно смазать мазью, содержащей бикарбонат натрия.

КТО ЖЕ ОБИДЕЛ БАЛАРА? Из одной популярной книги в другую кочует утверждение, что огорченный тем, что в открытии брома никому неизвестный Антуан Балар опередил самого Юстуса Либиха, Либих воскликнул, что, дескать, не Балар открыл бром, а бром открыл Балара. (Было это утверждение и в первых изданиях «Популярной библиотеки химических элементов»). Однако это неправда или, точнее, не совсем правда. Фраза-то была, но принадлежала она не Ю. Либиху, а Шарлю Жерару, который очень хотел, чтобы кафедру химии в Сорбонне занял Огюст Лоран, а не избранный на должность профессора А. Балар.

КРИПТОН



Впервые криптоном был назван газ, выделенный Уильямом Рамзаем из минерала клевеита. Но очень скоро пришлось это имя снять и элемент «закрывать». Английский спектроскопист Уильям Крукс установил, что газ не что иное, как уже известный по солнечному спектру гелий. Спустя три года, в 1898 г., название «криптон» вновь появилось, его присвоили

новому элементу, новому благородному газу.

Открыл его опять же Рамзай, и почти случайно — «шел в дверь, попал в другую». Намереваясь выделить гелий из жидкого воздуха, ученый вначале пошел было по ложному следу: он пытался обнаружить гелий в высококипящих фракциях воздуха. Разумеется, гелия, самого низкокипящего из всех газов, там не могло быть, и Рамзай его не нашел. Зато он увидел в спектре тяжелых фракций желтую и зеленую линии в тех местах, где подобных следов не оставлял ни один из известных элементов.

Так был открыт криптон, элемент, имя которого в переводе с греческого значит «скрытый». Название несколько неожиданное для элемента, который сам шел в руки исследователя.

Родословная криптона

Известно, что гелий, радон, почти весь аргон и, вероятно, неон нашей планеты имеют радиогенное происхождение, т. е. они — продукты радиоактивного распада. А как обстоит дело с криптоном?

Среди известных природных ядерных процессов, порождающих криптон, наибольший интерес представляет самопроизвольное деление ядер урана и тория.

В 1939 г. Г. Н. Флеров и К. А. Петряк установили, что в природе (очень редко) происходит самопроизвольное расщепление ядер урана-238 на два осколка примерно равной массы. Еще реже таким же образом делятся ядра ^{232}Th и ^{235}U . Осколки — это атомы изотопов средней части периодической системы элементов. Будучи не-

устойчивыми («перегруженными» нейтронами), эти осколки проходят по цепи последовательных бета-распадов. Среди конечных продуктов распада есть и стабильные тяжелые изотопы криптона.

Подсчеты, однако, показывают, что радиоактивный распад (включая деление урана-235 медленными нейтронами) — не главный «изготовитель» криптона. За время существования Земли (если считать его равным 4,5 млрд. лет) эти процессы смогли выработать не более двух-трех десятых процента существующего на нашей планете элемента № 36. Откуда в таком случае основная его масса?

Сегодня на этот вопрос даются два обоснованных, но разных по смыслу ответа.

Часть ученых считает, что земной криптон возник в недрах планеты. Прародителями криптона были трансурановые элементы, некогда существовавшие на Земле, но теперь уже «вымершие». Следы их существования улавливают в том, что в земной коре есть элементы-долгожители нептуниевых радиоактивного ряда (ныне целиком искусственно воссозданного). Другой подобный след — микроколичества плутония и нептуния в земных минералах, хотя они могут быть и продуктами облучения урана космическими нейтронами.

В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что искусственно полученные актиноиды (не все, но многие) — активные «генераторы» криптона. Их ядра самопроизвольно делятся намного чаще, чем ядра атомов урана. Сравните периоды полураспада по спонтанному делению: $8,04 \cdot 10^{15}$ лет — для урана-238 и всего 2000 лет — для калифорния-246. А для фермия и менделевия соответствующие периоды полураспада измеряются всего лишь часами.

Иного мнения придерживается другая группа ученых. На их взгляд, земной криптон (как и ксенон) пришел на Землю из Вселенной, в процессе зарождения Земли. Он присутствовал еще в протопланетном облаке, его сорбировала первичная земная материя, откуда он потом, при разогреве планеты, выделился в атмосферу.

Это мнение тоже опирается на факты. В его пользу говорит, в частности, то, что криптон — газ тяжелый, малолетучий и относительно легко конденсирующийся (в отличие от иных компонентов первичной атмосферы) вряд ли смог бы оставить Землю на первых фазах ее формирования.

Кто же прав? Скорее всего, правы обе стороны: криптон нашей планеты, вероятно, представляет собою смесь газов как космического, так и земного происхождения. По данным исследований последних лет, земного намного больше.

Что же представляет собой эта смесь?

Глазами физика и химика

Газообразный криптон в 2,87 раза тяжелее воздуха, а жидкий — в 2,14 раза тяжелее воды. Криптон превращается в жидкость при $-153,9^{\circ}\text{C}$, а уже при $-156,6^{\circ}\text{C}$ он отвердевает. Заметим попутно, что малые температурные интервалы между жидким и твердым состояниями характерны для всех благородных газов. Это свидетельствует о слабости сил межмолекулярного взаимодействия, что вполне естественно: у этих атомов «замкнутые», целиком заполненные электронные оболочки. Молекула криптона одноатомна.

Криптон — первый из тяжелых благородных газов. Такое деление не искусственно. Обратите внимание на большой разрыв между значениями критических величин легких и тяжелых благородных газов. У первых они крайне низки, у вторых значительно выше. Так, точки кипения криптона и гелия разнятся, на $116,1^{\circ}\text{C}$. Сильно разнятся и другие важнейшие характеристики. Объяснить это логичнее всего характером сил межмолекулярного взаимодействия: с увеличением молекулярного веса благородного газа резко вырастает сила взаимопритяжения молекул.

Криптон — достаточно редкий и рассеянный газ. На Земле его больше всего в атмосфере — $3 \cdot 10^{-4}\%$ (по весу). Содержание криптона в атмосфере очень медленно (даже в масштабах геологических эпох) нарастает: криптон «выдыхают» некоторые минералы.

Природный криптон состоит из шести стабильных изотопов: ^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr и ^{86}Kr . И все они есть в горных породах, природных водах и атмосфере. Обильнее прочих представлен ^{84}Kr , на его долю приходится 56,9% атмосферного криптона.

В ядерных реакциях искусственно получены 18 радиоактивных изотопов криптона с массовыми числами от 72 до 95. Некоторые из этих изотопов нашли применение как радиоактивные индикаторы и генераторы излучения.

Особо важным оказался криптон-85 — почти чистый бета-излучатель с периодом полураспада 10,3 года.

Спектр криптона изобилует линиями во всем видимом диапазоне, особенно в коротковолновой области. Самые яркие линии расположены между 4807 и 5870 Å, оттого в обычных условиях криптон дает зеленовато-голубое свечение.

Благодаря хорошей растворимости в жидкостях организма криптон при парциальном давлении 3,5 атм уже оказывает наркотическое действие на человека.

А теперь о химии криптона.

В атоме криптона 36 электронов, распределенных на четырех энергетических уровнях (оболочках). Это обстоятельство в физическом и отчасти химическом смысле приближает криптон к обычным, «нормальным» газам. Почему?

В атомах тяжелых благородных газов внешние электронные оболочки замкнутые. Но будучи сравнительно отдаленными от ядра, оболочки получают некоторую автономность. Чем тяжелее атомы инертного газа, тем больше их способность объединяться с некоторыми другими атомами.

Химия «инертных» газов (теперь без кавычек не обойтись) — новая область науки. Но возникла она не на голлом месте. Еще в первой четверти XX в. ученые наблюдали образование в электрическом разряде ионизированных молекул инертных газов и как будто бы соединений этих газов с другими элементами. Вне разряда эти образования быстро распадались, и первые сообщения о соединениях инертных газов казались малообоснованными.

Позже стали известны кристаллические клатратные* соединения криптона с H_2O , H_2S , SO_2 , галогеноводородами, фенолами, толуолом и другими органическими веществами. Они устойчивы даже при комнатной температуре под давлением 2–4 атм. Но еще в 40-х годах советский ученый Б. А. Никитин показал, что в клатратных соединениях связь молекулярная, в них валентные электроны не взаимодействуют.

В 1933 г. Лайнус Полинг, позже дважды лауреат Нобелевской премии, развивая представление о валентных свя-

* Клатратные соединения (или соединения включения) — вещества, занимающие промежуточное положение между твердыми растворами и истинными химическими соединениями.

ях, предсказал возможность существования фторидов криптона и ксенона. Но лишь в 1962 г. было получено первое такое соединение — гексафтороплатинат ксенона. Вслед за тем были синтезированы фториды криптона, ксенона, радона и многочисленные их производные.

Разумеется, соединения криптона и других благородных газов получить не легко. Так, кристаллический KrF_2 был получен в результате воздействия тихого электрического разряда на смесь из фтора, криптона и аргона в молярном отношении 1 : 70 : 200. Условия реакции: давление — 20 мм ртутного столба, температура — минус 183° С.

Свойства дифторида криптона достаточно обычны: при комнатной температуре он неустойчив, но при температуре сухого льда (-78°C) его можно хранить очень долго. И не только хранить, а и исследовать взаимодействие этих бесцветных кристаллов с другими веществами. Дифторид криптона — весьма активный окислитель. Он вытесняет хлор из соляной кислоты и кислород из воды. Реагируя с органическими соединениями, он не только окисляет их — иногда при этом происходит замена хлора на фтор в органической молекуле. Впрочем, многие органические вещества, например этиловый спирт, от соприкосновения с дифторидом криптона воспламеняются. Через фторид криптона получены соединения этого элемента с переходными металлами; во всех этих соединениях есть и фтор. Общая формула таких соединений $KrF^+MeF_6^-$. Исключения составляют соединения мышьяка и сурьмы: $Kr_2F_3^+AsF_6^-$, $Kr_2F_3^+SbF_6^-$ и $KrF^+Sb_2F_{11}^-$. В реакциях с дифторидом криптона как очень сильным окислителем были получены некоторые уникальные неорганические соединения — пентафторид золота AuF_5 , гептафторид брома BrF_7 , перброматы.

Извлечение из воздуха

Криптон получают из воздуха. Но чтобы получить литр элемента № 36, приходится переработать более миллиона литров воздуха. Тем не менее современные масштабы производства кислорода позволяют попутно извлекать довольно значительное и с каждым годом возрастающее количество криптона.

Как наименее летучие компоненты воздуха, криптон и ксенон скапливаются в самой «теплой» части воздухо-

разделительного аппарата вместе с жидким кислородом. Из него-то и выделяют элемент № 36.

Ожиженную кислородную фракцию направляют в ректификационную колонну, нижняя часть, или «пристройка», которой (конденсатор) охлаждается жидким азотом. Здесь получается «бедный» криптоновый концентрат, содержащий 0,1–0,2% Kr; этот «бедняк» в 400 раз богаче криптоном, чем исходный кислород.

Прежде чем продолжить ректификацию, «бедный» концентрат очищают от метана, ацетилен и прочих углеводородов. Такая операция необходима, чтобы исключить опасность взрыва на последующих стадиях отделения криптона. Микропримеси углеводородов в воздухе есть всегда. Причины их появления: испарение нефтепродук-

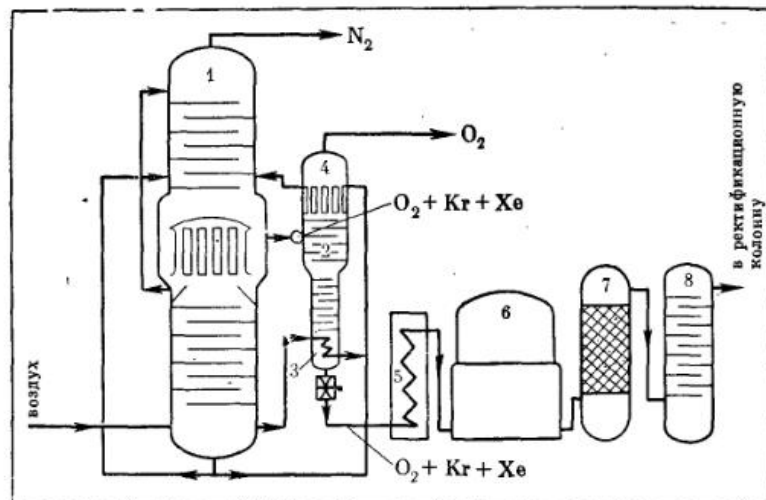


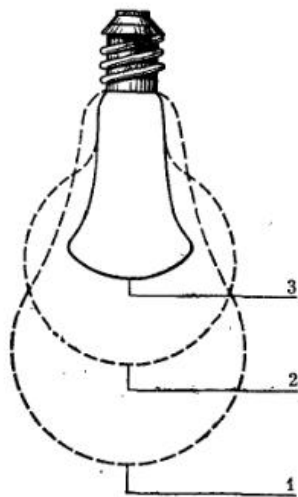
Схема извлечения криптона и ксенона из воздуха. Эти газы получают как ценные побочные продукты при разделении воздуха. Цифрами обозначены: 1 — основной аппарат для разделения воздуха на кислород и азот (он состоит из сочлененных ректификационных колонн: конденсатор нижней колонны служит испарителем верхней); 2 — дополнительная колонна для отделения криптона и ксенона; 3 — испаритель дополнительной колонны; 4 — дефлегматор (конденсатор) дополнительной колонны; 5 — испаритель, в который из колонны 2 поступает кубовая жидкость, обогащенная Kr и Xe; 6 — газгольдер; 7 — контактный аппарат, в котором выжигают углеводороды; 8 — абсорбер для поглощения CO_2 . Из последней ректификационной колонны выходит газовая смесь, в которой 50–75% криптона и ксенона

тов, утечка природного газа, бактериальный распад органических остатков и, наконец, промышленные выбросы.

В контактных аппаратах при 700°C в присутствии катализатора — CuO или Al_2O_3 — большая часть углеводородов выгорает. Очищенную смесь кислорода и криптона снова превращают в жидкость и отправляют во вторую ректификационную колонну. Здесь получают уже богатый концентрат — в нем 10–20% криптона. Но параллельно опять возрастает содержание углеводородов. И опять смесь переводится в газообразное состояние, и опять следует выжигание углеводородов. Затем весь этот цикл повторяется еще раз.

Окончательная криптоно-ксеноновая смесь содержит 90–98% $\text{Kr} + \text{Xe}$. Для тонкой очистки этой смеси остатки кислорода связывают водородом в воду, а примесь азота удаляют, пропуская смесь над стружками магния, — азот реагирует с ним, образуя нитрид.

Последний этап — разделение криптона и ксенона. Жидкую смесь опять превращают в газ и направляют в адсорбер с активированным углем. Здесь при температуре $65\text{--}75^{\circ}\text{C}$ ксенон и некоторое количество криптона поглощаются углем, а выходящий из адсорбера газ содержит по меньшей мере 97% криптона.



«Светить всегда»

Производство электроламп — главный потребитель криптона. Небольшие грибовидные лампы с криптоновым (или криптоно-ксеноновым) наполнением постепенно теснят лампы аргоно-азотного наполнения, которые в свое время вытеснили пустотные и азотнонаполненные лампы.

Достоинства криптона в лампах накаливания очевидны: он в 2,1 раза тяжелее аргона и

Относительные размеры ламп накаливания одинаковой мощности, заполненных азотом (1), аргоном (2) и криптоном (3)

почти вдвое хуже проводит тепло. В более плотном газе замедляется распыление раскаленной вольфрамовой нити — это увеличивает стабильность светового потока. Малая же теплопроводность криптона способствует увеличению доли видимого излучения в общем потоке лучистой энергии. Криптоновое наполнение в сравнении с аргоновым повышает мощность ламп на 5–15% и сроки службы на 40–170%. Вдобавок наполовину уменьшается объем колбы.

Криптоном заполняют и газосветные трубки низкого давления — преимущественно рекламные. Используют этот газ и в конструкциях ламп высокого давления. Яркий белый (с розоватым оттенком) свет таких ламп нужен в лакокрасочной и текстильной промышленности, при освещении сцен телевизионных студий, при киносъемках. Некоторые из таких ламп служат мощными источниками инфракрасного излучения.

Главное назначение криптона сегодня — «светить всегда, светить везде до дней последних донца...»

САМАЯ ПОСТОЯННАЯ. Еще недавно эталоном метра был платино-иридиевый стержень, хранящийся в Севре близ Парижа. Но с течением времени росла необходимость в точности линейных измерений. Драгоценная палка как эталон уже не удовлетворяла, и в 1960 г. заключили международное соглашение, определяющее метр, как 1 650 763,73 длины волны в вакууме излучения, соответствующего оранжевой линии стабильного изотопа криптона-86.

КРИПТОН — В ЗЕМЛЮ. Развитие ядерной энергетики обострило вопрос захоронения радиоактивных отходов, в том числе и криптона-85. Чтобы исключить выброс его в атмосферу и связанную с этим радиационную опасность, предложено закачивать этот газ под землю в пористые породы. Для этой цели пригодны, в частности, пласты выработанных газовых месторождений. Этот способ применяют на практике с середины 50-х годов.

«АТОМНЫЕ ЛАМПЫ». В 1957 г. на некоторых железных дорогах и рудниках США появились так называемые атомные лампы — предупредительные светящиеся знаки, не нуждающиеся в электропитании. В этих лампах есть радионуклиды криптона, в основном ^{85}Kr ; их излучение вызывает свечение специального состава, нанесенного на внутреннюю поверхность рефлектора. Свет такой лампы виден на расстоянии 500 м.

ЧТО ГОВОРИТ ТЕОРИЯ. Открытие истинных химических соединений криптона, ксенона и радона не повлекло за собой коренной ломки наших представлений о химической связи. Сдвинулись лишь акценты. Вот, в общих чертах, две трактовки связи в молекуле дифторида криптона. При контакте с таким активным партнером как фтор, электроны атома криптона переходят с *p*-орбитали на вакантную *d*-орбиталь; это ведет к образованию гибридной *pd*-орбитали, возникает ковалентная связь между «партнерами».

Вторая трактовка: *p*-орбиталь атома криптона, несущая два электрона, вступает во взаимодействие с двумя одноэлектронными орбиталями атома фтора. Возникает смешанная ковалентно-ионная делокализованная связь.

РУБИДИЙ



С первого взгляда рубидий не производит особого впечатления. Правда, его демонстрируют не на черном бархате, а в запаянной и предварительно вакуумированной стеклянной ампуле. Своим внешним видом — блестящей серебристо-белой поверхностью этот щелочной металл напоминает большинство других металлов. Однако при более близком зна-

комстве выявляется ряд присущих ему необычайных, подчас уникальных особенностей.

Так, стоит лишь несколько минут подержать в руках ампулу с рубидием, как он превращается в полужидкую массу — ведь температура плавления рубидия всего 39° С.

Атомная масса рубидия средняя между атомными массами меди и серебра, но его свойства резко отличны от свойств металлов-«соседей». Впрочем, этого следовало ожидать, если учесть местоположение рубидия в периодической системе. Прежде всего он легок (плотность 1,5 г/см³) и плохо проводит электрический ток. Но самое примечательное — это его исключительная химическая активность. В вакууме рубидий хранят не зря — на воздухе он моментально воспламеняется. При этом образуются соединения с высоким содержанием кислорода — перекиси и надперекиси рубидия. Не менее жадно (с воспламенением) соединяется он с хлором и другими галогенами, а с серой и фосфором — даже со взрывом.

Вообще рубидий вступает в реакцию почти со всеми элементами; в литературе описаны его соединения с водородом и азотом (гидриды и нитриды), с бором и кремнием (бориды и силициды), с золотом, кадмием и ртутью (ауриды, кадмиды, меркуриды) и многие другие.

При обычной температуре рубидий разлагает воду столь бурно, что выделяющийся водород тут же воспламеняется. При 300° С его пары разрушают стекло, вытесняя из него кремний.

Известно, что многие металлы обладают фотоэлектрическими свойствами. Свет, попадающий на катоды, изготовленные из этих металлов, возбуждает в цепи электрический ток. Но если в случае платины, например, для этого



Роберт Вильгельм Бунзен (1811—1899) — немецкий химик и изобретатель, один из первооткрывателей рубидия и цезия. Рубидий открыт Бунзеном и Кирхгофом в 1861 г. методом спектрального анализа, разработанным этими учеными

требуются лучи с очень малой длиной волны, то у рубидия, напротив, фотоэффект наступает под действием наиболее длинных волн видимого спектра — красных. Это значит, что для возбуждения тока в рубидиевом фотоэлементе требуются меньшие затраты энергии. В этом отношении рубидий уступает только цезию, который чувствителен не только к световым, но и к невидимым инфракрасным лучам.

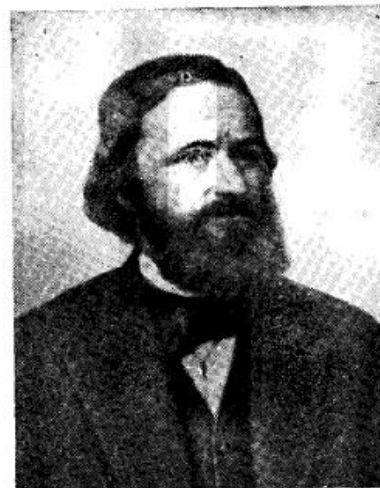
Исключительно высокая активность рубидия проявляется и в том, что один из его изотопов — ^{87}Rb (а на его долю приходится 27,85% природных запасов рубидия) — радиоактивен: он самопроизвольно испускает электроны (бета-лучи) и превращается в изотоп стронция с периодом полураспада в 50–60 млрд. лет.

Около 1% стронция образовалось на Земле именно этим путем, и если определить соотношение изотопов стронция и рубидия с атомной массой 87 в какой-либо горной породе, то можно с большой точностью вычислить ее возраст.

Такой метод пригоден применительно к наиболее древним породам и минералам. С его помощью установлено, например, что самые старые скалы американского континента возникли 2100 млн. лет тому назад.

Как видите, у этого внешне непритязательного серебристо-белого металла есть немало интересных свойств.

Густав Роберт Кирхгоф (1824—1887) — немецкий физик и химик, один из первооткрывателей рубидия и цезия. Широко известны работы Кирхгофа в области физики. Им открыт один из основных законов оптики, носящий его имя



Почему его назвали рубидием? Rubidus — по-латыни «красный». Казалось бы, это имя скорее подходит меди, чем очень обыкновенному по окраске рубидию. Но не будем спешить с выводами.

Это название было дано элементу № 37 его первооткрывателями Кирхгофом и Бунзеном. Сто с лишним лет назад, изучая с помощью спектроскопа различные минералы, они заметили, что один из образцов лепидолита, присланный из Розены (Саксония), дает особые линии в темно-красной области спектра. Эти линии не встречались в спектрах ни одного известного вещества. Вскоре аналогичные темно-красные линии были обнаружены в спектре осадка, полученного после испарения целебных вод из минеральных источников Шварцвальда. Естественно было предположить, что эти линии принадлежат какому-то новому, до того неизвестному элементу. Так в 1861 г. был открыт рубидий. Но содержание его в опробованных образцах было ничтожным, и, чтобы извлечь мало-мальски ощутимые количества, Бунзену пришлось выпарить свыше 40 м³ минеральных вод. Из упорного раствора он осадил смесь хлороплатинатов калия, рубидия и цезия. Для отделения рубидия от его ближайших родственников (и особенно от большого избытка калия) ученый подверг осадок многократной фракциони-

рованной кристаллизации и получил из наименее растворимой фракции хлориды рубидия и цезия. Бунаен перевел их затем в карбонаты и тартраты (соли винной кислоты), что позволило еще лучше очистить рубидий и освободить его от основной массы цезия. Огромный труд и незаурядная изобретательность принесли свои плоды: Бунаэну удалось разрешить весьма сложный вопрос и получить не только отдельные соли рубидия, но и сам элемент.

Металлический рубидий был впервые получен при восстановлении сажей кислого тартрата. В настоящее время наилучший способ извлечения рубидия — восстановление его хлорида металлическим кальцием. Реакцию ведут в железной пробирке, помещенной в трубчатый кварцевый прибор. В вакууме при $700-800^{\circ}\text{C}$ рубидий отдает кальцию свой хлор, а сам возгоняется. Его пары собираются в специальном отростке прибора; там они охлаждаются, после чего весь отросток с заключенным в нем рубидием отплавляют. После повторной перегонки в вакууме при 365°C можно получить металлический рубидий высокой степени чистоты.

Сколько рубидия на земном шаре и где он встречается? На последний вопрос ответить легче: практически везде; а вот на первый ответы довольно противоречивы. Разные исследователи называют разные цифры. Сейчас принято считать, что содержание рубидия в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-2}\%$. Это больше, чем у таких известнейших металлов, как медь, цинк, олово, свинец. Но выделить рубидий значительно сложнее, чем олово или свинец, и дело не только в большой химической активности элемента № 37. Беда в том, что рубидий не образует скоплений, у него нет собственных минералов. Он крайне рассеян и встречается вместе с другими щелочными металлами, всегда сопутствуя калию.

Рубидий обнаружен в очень многих горных породах и минералах, но его концентрация там крайне низка. Только лепидолиты содержат несколько больше Rb_2O , иногда $0,2\%$, а изредка и до $1-3\%$. Соли рубидия растворены в воде морей, океанов и озер. Концентрация их и здесь очень невелика, в среднем порядке 100 мкг/л . Значит, в мировом океане рубидия в сотни раз меньше, чем в земной коре. Впрочем, в отдельных случаях содержание рубидия в воде выше: в Одесских лиманах оно оказалось равным 670 мкг/л , а в Каспийском море — 5700 мкг/л . Повышен-

ное содержание рубидия обнаружено и в некоторых минеральных источниках Бразилии.

Рубидий найден в морских водорослях, в чае, кофе, в сахарном тростнике и табаке: в золе табачных листьев оказалось до $0,004\%$ рубидия (а калия в них в 1000 раз больше).

Из морской воды рубидий перешел в калийные соляные отложения, главным образом в карналлиты. В страссфуртских и соликамских карналлитах содержание рубидия колеблется в пределах от $0,037$ до $0,15\%$. Минерал карналлит — сложное химическое соединение, образованное хлоридами калия и магния с водой; его формула $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рубидий дает соль аналогичного состава $\text{RbCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, причем обе соли — калиевая и рубидиевая — имеют одинаковое строение и образуют непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизуясь совместно. Карналлит хорошо растворим в воде, потому «вскрытие» минерала не представляет большого труда. Сейчас разработаны и описаны в литературе вполне рациональные и экономичные методы извлечения рубидия из карналлита, попутно с другими элементами.

Мощные залежи карналлита, несомненно, — один из наиболее перспективных источников рубидиевого сырья. Хотя концентрация рубидия здесь и невелика, но общие запасы солей таковы, что количество рубидия изменяется миллионами тонн.

Где применяется рубидий? Куда он идет и какую пользу приносит? Увы, читатель! Послужной список рубидия невелик. Мировое производство этого металла ничтожно (несколько десятков килограммов в год), а стоимость непомерно велика: $2,5$ доллара за 1 г . Объясняется это главным образом ничтожными запасами рубидия в основных капиталистических странах. И все-таки совершенно «безработным» элементом его не назовешь.

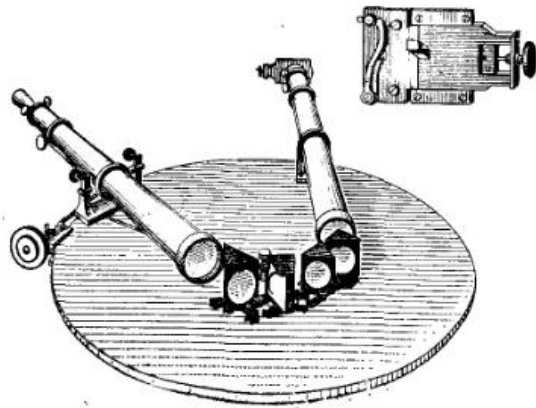
Рубидиевые препараты иногда применяются в медицине как спазмолитические и болеутоляющие средства, а также при лечении некоторых форм эпилепсии. Отдельные его соединения используются в аналитической химии как специфические реактивы на марганец, цирконий, золото, палладий и серебро. Сам металл изредка употребляют для изготовления фотоэлементов, но по чувствительности и диапазону действия рубидиевые фотокатоды уступают некоторым другим, в частности цезиевым.

Между тем исследования, проведенные учеными различных стран, показали, что рубидий и его соединения обладают многими практически ценными качествами. Среди них первостепенное значение имеет каталитическая активность.

Еще в 1921 г. немецкие химики Фишер и Тропш нашли, что карбонат рубидия — превосходный компонент катализатора для получения синтетической нефти — синтола. Синтолом была названа смесь спиртов, альдегидов и кетон, образующаяся из водяного газа (смеси водорода с окисью углерода) при 410°C и давлении 140–150 атм в присутствии специального катализатора. После добавления бензола эту смесь можно было использовать в качестве моторного топлива. Катализатором служила железная стружка, пропитанная гидроокисью калия. Но если калий заменить рубидием, то эффективность процесса значительно повышается. Во-первых, выход маслянистых продуктов и высших спиртов становится вдвое больше; во-вторых, рубидиевый катализатор (в отличие от калиевого) не покрывается сажей и поэтому сохраняет свою первоначальную активность значительно дольше.

Позднее были запатентованы специальные катализаторы с рубидием для синтеза метанола и высших спиртов, а также стирола и бутадиена. Исходными продуктами служили: в первом случае — водяной газ, во втором — этилбензол и бутиленовая фракция нефти.

Спектроскоп Бунзена и Кирхгофа



Стирол и бутадиен — исходные вещества для получения синтетического каучука и поэтому их производство занимает видное место в химической промышленности высокоразвитых стран. Обычно катализаторами здесь служат окислы железа с примесью окислов других металлов, главным образом меди, цинка, хрома, марганца или магния, пропитанные солями калия.

Но если вместо калия ввести в состав катализатора до 5% карбоната рубидия, то скорость реакции удваивается. Кроме того, значительно повышается так называемое селективное действие катализатора и его устойчивость, т. е. процесс идет в желаемом направлении, без образования побочных продуктов, а катализатор служит дольше и не требует частой смены.

В последние годы предложены катализаторы, содержащие в том или ином виде рубидий, для гидрогенизации, дегидрогенизации, полимеризации и некоторых других реакций органического синтеза. Так, например, металлический рубидий облегчает процесс получения циклогексана из бензола. В этом случае процесс идет при значительно более низких температурах и давлениях, чем при активации его натрием или калием, и ему почти не мешают «смертельные» для обычных катализаторов яды — вещества, содержащие серу.

Карбонат рубидия оказывает положительное действие на процесс полимеризации аминокислот; с его помощью получены синтетические полипептиды с молекулярной массой до 40 000, причем реакция протекает без инерции, моментально.

Очень интересное исследование было проведено в США в связи с работами по изысканию новых видов авиационного топлива. Было найдено, что тартрат рубидия может быть катализатором при окислении сажи окислами азота, значительно снижая температуру этой реакции по сравнению с солями калия.

По некоторым данным, рубидий ускоряет изотопный обмен ряда элементов. В частности, его способность непосредственно соединяться как с водородом, так и с дейтерием может быть использована для получения тяжелого водорода, так как дейтерид рубидия обладает большей летучестью, чем обычный гидрид. Не исключено, что гидрид и особенно борогидриды рубидия смогут быть применены в качестве высококалорийных добавок к твердым топливам.

Известно, что соединения рубидия с сурьмой, висмутом, теллуrom, пригодные для изготовления фотокатодов, обладают полупроводниковыми свойствами, а его однозамещенные фосфаты и арсенаты могут быть получены в виде пьезоэлектрических кристаллов.

Наконец у эвтектических * смесей хлоридов рубидия с хлоридами меди, серебра или лития электрическое сопротивление падает с повышением температуры столь резко, что они могут стать весьма удобными термисторами в различных электрических установках, работающих при температуре 150–290° С.

Таков далеко не полный перечень тех возможностей, которыми располагает рубидий...

На Северном Урале среди дремучих лесов расположен старинный русский город Соликамск. За годы Советской власти на высоком берегу Камы, вблизи старого Соликамска, вырос новый современный город. Здесь находится одна из первых шахт Соликамского калийного комбината. Спускаясь в эту шахту, попадаешь на довольно широкую площадку, чем-то напоминающую станцию метро. Здесь так же светло и уютно, а стены «облицованы» блестящим, как мрамор, калийно-натриевым минералом сильвинитом. Сильвинит окрашен в различные цвета: то он снежно-белый (чистейший сильвин — хлорид калия), то переливается всеми оттенками от светло-розового до почти красного и от светло-голубого до темно-синего. Он пронизан прозрачными и бесцветными кристаллами хлорида натрия. Но среди них иногда попадаются крупные блестящие и совершенно черные кубики.

Откуда взялась поваренная соль черного цвета?

Полагают, что это — почерк рубидия, что хлорид натрия почернел под действием радиоактивных излучений ⁸⁷Rb. Так рубидий напоминает о себе, дает знать о своем существовании.

НЕ ТОЛЬКО СПЕКТРОГРАФИСТЫ. Первооткрыватели рубидия и цезия немецкие ученые Р. Бунзен и Г. Кирхгоф прославились не только как создатели спектрального анализа. Каждому из них принадлежит немало и интересных работ и открытий.

* Эвтектикой называется наиболее легкоплавкий состав из двух (или нескольких) веществ, взятых в определенном соотношении.

КИРХГОФ. Густав Роберт Кирхгоф — физик с мировым именем. Он установил закономерности течения электрического тока в разветвленных цепях, ввел в физику понятие абсолютно черного тела, сформулировал основной закон теплового излучения.

В 1861 г. Кирхгоф установил, что Солнце состоит из раскаленной жидкой массы, окруженной атмосферой паров, и высказал правильные предположения о химическом составе этих паров.

Всю жизнь Кирхгоф был убежденным материалистом.

Спектральный анализ, основы которого заложены Кирхгофом и Бунзеном, стал важнейшим физико-химическим методом научных исследований. Он широко применяется и в наше время.

БУНЗЕН. Роберт Вильгельм Бунзен — выдающийся немецкий химик XIX в. Первой крупной работой Бунзена было исследование органических соединений мышьяка. В 1841 г. он изобрел угольно-цинковый гальванический элемент, электродвижущая сила которого достигала 1,7 в. По тем временам это был самый мощный гальванический элемент. Используя батарею таких элементов, Бунзен получил электролизом из расплавов солей магний, кальций, литий, стронций, барий.

Много внимания уделял ученый определению физических констант важнейших веществ. Он разработал точные методы газового анализа, изобрел и усовершенствовал многие лабораторные приборы и оборудование. Газовыми горелками и колбами Бунзена для фильтрования до сих пор пользуются в лабораториях всего мира.

Бунзен был самоотверженно предан науке. Работая с мышьяком, он тяжело отравился, во время одного из взрывов в лаборатории потерял глаз.

Заслуги ученого были признаны всем миром. В 1862 г. Российская Академия наук избрала его иностранным членом-корреспондентом.

СТРОНЦИЙ



Еще задолго до открытия стронция его нерасшифрованные соединения применяли в пиротехнике для получения красных огней. И до середины 40-х годов нашего века стронций был прежде всего металлом фейерверков, потех и салютов. Атомный век заставил взглянуть на него по-иному. Во-первых, как на серьезную угрозу

всему живому на Земле; во-вторых, как на материал, могущий быть очень полезным при решении серьезных проблем медицины и техники. Но об этом позже, а начнем с истории «потешного» металла, с истории, в которой встречаются имена многих больших ученых.

Четырежды открытая «земля»

В 1764 г. в свинцовом руднике близ шотландской деревни Стронциан был найден минерал, который называли стронцианитом. Долгое время его считали разновидностью флюорита CaF_2 или витерита BaCO_3 , но в 1790 г. английские минералоги Кроуфорд и Крюикшенк проанализировали этот минерал и установили, что в нем содержится новая «земля», а говоря нынешним языком, окисел.

Независимо от них тот же минерал изучал другой английский химик — Хоп. Придя к таким же результатам, он объявил, что в стронцианите есть новый элемент — металл стронций.

Видимо, открытие уже «вitalo в воздухе», потому что почти одновременно сообщил об обнаружении новой «земли» и видный немецкий химик Клапрот.

В те же годы на следы «стронциановой земли» натолкнулся и известный русский химик — академик Товий Егорович Ловиц. Его издавна интересовал минерал, известный под названием тяжелого шпата. В этом минерале (его состав BaSO_4) Карл Шееле открыл в 1774 г. окись нового элемента бария. Не знаем, отчего Ловиц был неравнодушен именно к тяжелому шпату; известно только, что ученый, открывший адсорбционные свойства угля и сделавший еще много в области общей и органической химии,

коллекционировал образцы этого минерала. Но Ловиц не был просто собирателем, вскоре он начал систематически исследовать тяжелый шпат и в 1792 г. пришел к выводу, что в этом минерале содержится неизвестная примесь. Он сумел извлечь из своей коллекции довольно много — больше 100 г новой «земли» и продолжал исследовать ее свойства. Результаты исследования были опубликованы в 1795 г. Ловиц писал тогда: «Я был приятно поражен, когда прочел... прекрасную статью г-на профессора Клапрота, о стронциановой земле, о которой до этого имелось очень неясное представление... Все указанные им свойства солекислых и селитроокислых средних солей во всех пунктах совершеннейшим образом совпадают со свойствами моих таких же солей... Мне оставалось только проверить... замечательное свойство стронциановой земли — окрашивать спиртовое пламя в карминово-красный цвет, и, действительно, моя соль... обладала в полной мере этим свойством».

Так почти одновременно несколько исследователей в разных странах вплотную подошли к открытию стронция. Но в элементарном виде его выделили лишь в 1808 г.

Выдающийся ученый своего времени Хэмфри Дэви понимал уже, что элемент стронциановой земли должен быть, по-видимому, щелочноземельным металлом, и получил его электролизом, т. е. тем же способом, что и кальций, магний, барий. А если говорить конкретнее, то первый в мире металлический стронций был получен при электролизе его увлажненной гидроокиси. Выделявшийся на катоде стронций мгновенно соединился с ртутью, образуя амальгаму. Разложив амальгаму нагреванием, Дэви выделил чистый металл.

Металл этот белого цвета, не тяжелый (плотность $2,6 \text{ г/см}^3$), довольно мягкий, плавящийся при 770°C . По химическим свойствам он типичный представитель семейства щелочноземельных металлов. Сходство с кальцием, магнием, барием настолько велико, что в монографиях и учебниках индивидуальные свойства стронция, как правило, не рассматриваются — их разбирают на примере кальция или магния.

И в области практических применений эти металлы не раз заступали дорогу стронцию, потому что они более доступны и дешевы. Так произошло, например, в сахарном производстве. Когда-то один химик обнаружил, что с по-

мощью дисахарата стронция ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$), нерастворимого в воде, можно выделять сахар из мелассы. Внимание к стронцию сразу же возросло, получать его стали больше, особенно в Германии и Англии. Но скоро другой химик нашел, что аналогичный сахарат кальция тоже нерастворим. И интерес к стронцию тут же пропал. Выгоднее ведь использовать дешевый, чаще встречающийся кальций.

Это не значит, конечно, что стронций совсем «потерял свое лицо». Есть качества, которые отличают и выделяют его среди других щелочноземельных металлов. О них-то мы и расскажем подробнее.

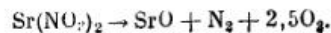
Металл красных огней

Так называл стронций академик А. Е. Ферсман. Действительно, стоит бросить в пламя щепотку одной из летучих солей стронция, как пламя тотчас окрасится в яркий карминово-красный цвет. В спектре пламени появятся линии стронция.

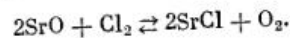
Попробуем разобраться в сущности этого простейшего опыта. На пяти электронных оболочках атома стронция 38 электронов. Заполнены целиком три ближайшие к ядру оболочки, а на двух последних есть «вакансии». В пламени горелки электроны термически возбуждаются и, приобретая более высокую энергию, переходят с нижних энергетических уровней на верхние. Но такое возбужденное состояние неустойчиво, и электроны возвращаются на более выгодные нижние уровни, выделяя при этом энергию в виде световых квантов. Атом (или ион) стронция излучает преимущественно кванты с такими частотами, которые соответствуют длине красных и оранжевых световых волн. Отсюда карминово-красный цвет пламени.

Это свойство летучих солей стронция сделало их незаменимыми компонентами различных пиротехнических составов. Красные фигуры фейерверков, красные огни сигнальных и осветительных ракет — «дело рук» стронция.

Чаще всего в пиротехнике используют нитрат $Sr(NO_3)_2$, оксалат SrC_2O_4 и карбонат $SrCO_3$ стронция. Нитрату стронция отдают предпочтение: он не только окрашивает пламя, но и одновременно служит окислителем. Разлагаясь в пламени, он выделяет свободный кислород:



Окись стронция SrO окрашивает пламя лишь в розовый цвет. Поэтому в пиротехнические составы вводят хлор в том или ином виде (обычно в виде хлорорганических соединений), чтобы его избыток сдвинул равновесие реакции вправо:



Излучение монохлорида стронция $SrCl$ интенсивнее и ярче излучения SrO . Кроме этих компонентов, в пиротехнические составы входят органические и неорганические горючие вещества, назначение которых — давать большое неокрашенное пламя.

Рецептов красных огней довольно много. Приведем для примера два из них. Первый: $Sr(NO_3)_2$ — 30%, Mg — 40%, смолы — 5%, гексахлорбензола — 5%, перхлората калия $KClO_4$ — 20%. Второй: хлората калия $KClO_3$ — 60%, SrC_2O_4 — 25%, смолы — 15%. Такие составы приготовить несложно, но следует помнить, что любые, даже самые проверенные, пиротехнические составы требуют «обращення на вы». Самодельная пиротехника опасна...

Стронций, глазурь и эмаль

Первые глазури появились чуть ли не на заре гончарного производства. Известно, что еще в IV тысячелетии до н. э. ими покрывали изделия из глины. Заметили, что если покрыть гончарные изделия взвесью тонкоизмельченного песка, поташа и мела в воде, а затем высушить их и отжечь в печи, то грубый глиняный порошок покроется тонкой пленкой стекловидного вещества и станет гладким, блестящим. Стекловидное покрытие закрывает поры и делает сосуд непроницаемым для воздуха и влаги. Это стекловидное вещество и есть глазурь. Позже изделия из глины стали сначала покрывать красками, а затем глазурью. Оказалось, что глазурь довольно долго не дает краскам тускнеть и блекнуть. Еще позже глазури пришли в фарфоровое и фарфоровое производство. В наши дни глазурью покрывают керамику и металл, фарфор и фаянс, различные строительные изделия.

Какова же здесь роль стронция?

Чтобы ответить на этот вопрос, придется еще раз обратиться к истории. Основу глазурей составляют различные окислы. Издавна известны щелочные (поташные) и свин-

цовые глазури. Основу первых составляют окислы кремния, щелочных металлов (K и Na) и кальция. Во вторых присутствует еще и окись свинца. Позже стали широко использовать глазури, содержащие бор. Добавки свинца и бора придают глазурям зеркальный блеск, лучше сохраняют подглазурные краски. Однако соединения свинца ядовиты, а бор дефицитен.

В 1920 г. американец Хилл впервые применил матовую глазурь, в состав которой входили окислы стронция (система Sr—Ca—Zn). Однако этот факт остался незамеченным, и только в годы второй мировой войны, когда свинец стал особо дефицитным, вспомнили об открытии Хилла. И хлынула лавина исследований: в разных странах появились десятки (!) рецептов стронциевых глазурей. Предпринимались попытки и здесь заменить стронций кальцием, но кальциевые глазури оказались неконкурентоспособными.

Стронциевые глазури не только безвредны, но и доступны (карбонат стронция SrCO₃ в 3,5 раза дешевле свинцового сурика). Все положительные качества свинцовых глазурей свойственны и им. Более того, изделия, покрытые такими глазурями, приобретают дополнительную твердость, термостойкость, химическую стойкость.

На основе окислов кремния и стронция готовят также эмали — непрозрачные глазури. Непрозрачными их делают добавки окислов титана и цинка. Изделия из фарфора, особенно вазы, часто украшают глазурью «кракле». Такая ваза словно покрыта сеткой окрашенных трещин. Основа технологии «кракле» — разные коэффициенты термического расширения глазури и фарфора. Фарфор, покрытый глазурью, обжигают при температуре 1280—1300° С, затем температуру снижают до 150—220° С и еще не до конца остывшее изделие опускают в раствор красящих солей (например, солей кобальта, если нужно получить черную сетку). Эти соли заполняют возникающие трещины. После этого изделие сушат и вновь нагревают до 800—850° С — соли плавятся в трещинах и герметизируют их. Глазурь «кракле» популярна и широко распространена во многих странах мира. Произведения декоративно-прикладного искусства, выполненные в этой манере, ценят любители.

Остается добавить, что использование стронциевых безборных глазурей дает большой экономический эффект.

Стронций радиоактивный

Еще одна особенность стронция, резко выделяющая его среди щелочноземельных металлов, — существование радиоактивного изотопа стронция-90, который волнует биофизиков, физиологов, радиобиологов, биохимиков и просто химиков уже давно.

В результате цепной ядерной реакции из атомов плутония и урана образуются около 200 радиоактивных изотопов. Большинство из них короткоживущие. Но в тех же процессах рождаются и ядра стронция-90, период полураспада которого 27,7 года. Стронций-90 — чистый бета-излучатель. Это значит, что он испускает потоки энергичных электронов, которые действуют на все живое на сравнительно небольших расстояниях, но очень активно. Стронций как аналог кальция активно участвует в обмене веществ и вместе с кальцием откладывается в костной ткани.

Стронций-90, а также образующийся при его распаде дочерний изотоп иттрий-90 (с периодом полураспада 64 часа, излучает бета-частицы) поражают костную ткань и, самое главное, особо чувствительный к действию радиации костный мозг. Под действием облучения в живом веществе происходят химические изменения. Нарушаются нормальная структура и функции клеток. Это приводит к серьезным нарушениям обмена веществ в тканях. А в итоге развитие смертельно опасных болезней — рака крови (лейкемия) и костей. Кроме того, излучение действует на молекулы ДНК и, следовательно, влияет на наследственность. Влияет пагубно.

Содержание стронция-90 в человеческом организме находится в прямой зависимости от общей мощности взорванного атомного оружия. Он попадает в организм при вдыхании радиоактивной пыли, образующейся в процессе взрыва и разносимой ветром на большие расстояния. Другим источником заражения служат питьевая вода, растительная и молочная пища. Но и в том и в другом случаях природа ставит естественные препоны на пути стронция-90 в организм. В тончайшие структуры дыхательных органов могут попасть лишь частицы величиной до 5 мкм, а таких частиц при взрыве образуется немного. Во-вторых, стронций при взрыве выделяется в виде окиси SrO, растворимость которой в жидкостях организма весьма

ограничена. Проникновению стронция через пищевую систему препятствует фактор, который называют «дискриминацией стронция в пользу кальция». Он выражается в том, что при одновременном присутствии кальция и стронция организм предпочитает кальций. Соотношение Ca : Sr в растениях вдвое больше, чем в почвах. Далее, в молоке и сыре содержание стронция в 5—10 раз меньше, чем в траве, идущей на корм скоту.

Однако целиком полагаться на эти благоприятные факторы не приходится — они способны лишь в какой-то степени предохранить от стронция-90. Не случайно до тех пор, пока не были запрещены испытания атомного и водородного оружия в трех средах, число пострадавших от стронция росло из года в год.

Но те же страшные свойства стронция-90 — и мощную ионизацию, и большой период полураспада — удалось обратить на благо человека.

Радиоактивный стронций нашел применение в качестве изотопного индикатора при исследовании кинетики различных процессов. Именно этим методом в опытах с животными установили, как ведет себя стронций в живом организме: где преимущественно он локализуется, каким образом участвует в обмене веществ и так далее.

Тот же изотоп применяют в качестве источника излучения при лучевой терапии. Аппликаторами со стронцием-90 пользуются при лечении глазных и кожных болезней.

Препараты стронция-90 применяют также в дефектоскопах, в устройствах для борьбы со статическим электричеством, в некоторых исследовательских приборах, в атомных батареях.

Нет открытий принципиально вредных — все дело в том, в чьих руках окажется открытие. История радиоактивно-го стронция — тому подтверждение.

СТРОНЦИЙ В ПРИРОДЕ. Содержание стронция в земной коре довольно велико — $3,4 \cdot 10^{-2}\%$. Чаще всего он присутствует как примесь в различных кальциевых минералах. Всего известно более 25 минералов, содержащих стронций. Собственно стронциевых из них два: целестин SrSO_4 и стронцианит SrCO_3 . Еще недавно только эти минералы имели промышленное значение как источники стронция и его солей. В Советском Союзе месторождения этих минералов найдены в Архангельской области, Верхнем и Среднем

Поволжье, Башкирии, Якутии, Таджикистане, Крыму. За рубежом основные запасы стронциевых руд находятся в Англии, Испании, ФРГ, ГДР, США, Мексике, Пакистане.

СТРОНЦИЙ И ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ. Стронций способен накапливаться в живом организме. По данным академика А. П. Виноградова, среднее содержание стронция в живом веществе равно 0,002%. Некоторые морские организмы аккумулируют стронций из морской воды (там его 0,013%). Известны радиолярии, скелет которых целиком состоит из SrSO_4 . Минерал целестин, имеющий такой же состав, встречается в осадочных породах и образуется как продукт химического осаждения из вод замкнутых бассейнов. В «Воспоминаниях о камне» академик А. Е. Ферсман рассказал историю о том, как за миллионы лет из бесцветных иголок морских звезд акантарий выросли сказочно красивые голубые кристаллы целестина (лат. *cellestis* — небесно-голубой).

КАК ПОЛУЧАЮТ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СТРОНЦИЙ. Металлический стронций сейчас получают алюмотермическим способом. Окись SrO смешивают с порошком или стружкой алюминия и при температуре 1100—1150°С в электровакуумной печи (давление 0,01 мм ртутного столба) начинают реакцию



Электролиз соединений стронция (метод, которым пользовался еще Дэви) менее эффективен.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОНЦИЙ. Стронций — активный металл. Это препятствует его широкому применению в технике. Но, с другой стороны, высокая химическая активность стронция позволяет использовать его в определенных областях народного хозяйства. В частности, его применяют при выплавке меди и бронз — стронций связывает серу, фосфор, углерод и повышает текучесть плака. Таким образом, стронций способствует очистке металла от многочисленных примесей. Кроме того, добавка стронция повышает твердость меди, почти не снижая ее электропроводности. В электровакуумные трубки стронций вводят, чтобы поглотить остатки кислорода и азота, сделать вакуум более глубоким. Многократно очищенный стронций используют в качестве восстановителя при получении урана.

СТРОНЦИЕВЫЙ БУМ. В самом конце 60-х годов в большинстве промышленно развитых стран стало наблюдаться явление, получившее название стронциевого бума. Действительно, в это время резко возросли добыча стронциевых минералов и практическое

использование некоторых его соединений. Этот подъем был вызван возросшей потребностью в окиси стронция и его карбонате в производстве цветных телевизоров и появлением новых керамических материалов для производства ферритов. В составе этих керамик карбонат стронция заменил карбонат бария, благодаря чему значительно улучшились магнитные свойства этих композиций.

Расход окиси стронция в телевизионной технике довольно велик: до килограмма SrO на каждый цветной телевизор. Окись стронция вводится в состав стекол, эффективно задерживающих рентгеновское излучение кинескопов. Рост спроса на магнитные материалы с карбонатом стронция объясняется не только потребностями вычислительной техники в высококачественных ферритах. Подобные же магнитные материалы нужны для производства портативных электромоторов. Поэтому полагают, что массовое производство электромобилей может вызвать в недалеком будущем еще один стронциевый бум.

СТРОНЦИЙ ИЗ АПАТИТОВ. В последние годы в связи со значительным ростом спроса на стронций встал вопрос об извлечении его из апатитов. Его в них немало — до 2,5%, но при традиционной технологии обработки апатитового концентрата весь этот стронций безвозвратно теряется. При обработке апатитового концентрата серной кислотой сульфат стронция осаждается вместе с фосфогипсом. Но если на тот же концентрат подействовать азотной кислотой, можно выделить нитрат стронция, а затем перевести его в пужыный телевизионной технике и другим отраслям производства карбонат. Новая технология позволяет выделить из тонны апатита около 20 кг $SrCO_3$.



ИТТРИЙ

Остров Руслаген — один из многочисленных островков на Балтике близ столицы Швеции Стокгольма — знаменит тем, что здесь находится городок Иттербю, название которого отражено в именах четырех химических элементов — иттрия, иттербия, тербия и эрбия. В 1787 г. лейтенант шведской армии минералог-любитель Карл Аррениус нашел здесь, в заброшенном карьере, неизвестный прежде черный блестящий минерал. Этот минерал называли иттербитом. Спустя 130 лет финский минералог Флинт скажет, что он «сыграл в истории неорганической химии, быть может, большую роль, чем какой-либо другой минерал».

В этом утверждении безусловно есть преувеличение. Но так же безусловно, что минерал, в котором нашли семь новых химических элементов, — вещь незаурядная. Тем не менее ни в одном минералогическом справочнике названия «иттербит» сейчас не найти.

Первым серьезным исследователем этого минерала и первооткрывателем окиси иттрия был финский химик Юхан Гадолин (1760—1852). Это он, проанализировав иттербит, обнаружил в нем окислы железа, кальция, магния и кремния, а также 38% окиси неизвестного еще элемента. Через три года шведский ученый Экеберг подтвердил результат финского коллеги и ввел в химический обиход название «иттриевая земля». Позже, еще при жизни Гадолина, было решено называть открытый им элемент иттрием, а минерал из Иттербю переименовали в гадолинит.

Впрочем, впоследствии оказалось, что упоминавшиеся 38% приходятся на долю не одного, а нескольких новых элементов. «Расщепление» окиси иттрия заняло больше 100 лет.

В 1843 г. Карл Мозандер поделил ее на три компонента, три окисла: бесцветный, коричневый и розовый. Три окисла — три элемента, название каждого происходит от фрагментов также «расщепленного» слова Иттербю. От «итт» — иттрий (бесцветная окись), от «тер» — тербий (коричневая) и от «эрб» — эрбий (розовая окись).



Юхан Габалин (1760—1852) — финский химик, профессор университета в Або, член-корреспондент Петербургской академии наук. В 1794 г. в минерале иттербите, переименованном позже в гадолинит, он обнаружил окис нового элемента иттрия. Много работал в области редкоземельных элементов. На рисунке — медаль Габалина, присуждаемая за выдающиеся исследования в области редких земель.

В 1879 г. из окиси иттрия были выделены окислы еще трех элементов — иттербия, тулия и предсказанного Менделеевым скандия. А в 1907 г. к ним прибавился еще один элемент — лютеций.

Это единственный случай в истории науки: один минерал, причем редкий минерал, оказался «хранителем» семи новых элементов.

С позиций современной химии этот факт легко объяснить: электронное строение атомов редкоземельных элементов — а к ним относятся скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов — очень сходно. Химические свойства их, в том числе свойства, определяющие поведение элемента в земной коре, трудноразличимы. Очень близки размеры их ионов. В частности, у иттрия и тяжелых элементов семейства лантаноидов — гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия — размеры трехвалентного иона практически одинаковы, разница в сотые доли ангстрема.

Трудность выделения иттрия (как, впрочем, и любого из его аналогов) привела к тому, что на протяжении десятилетий свойства этого элемента оставались почти не изученными. Первый металлический иттрий (сильно загрязненный примесями) получен Фридрихом Вёлером в 1828 г., но и через 100 лет плотность иттрия не была определена достаточно точно. Даже состав окиси иттрия никто не определил верно до появления периодического закона. Считали, что это YO; правильную формулу — Y_2O_3 — первым указал Менделеев,

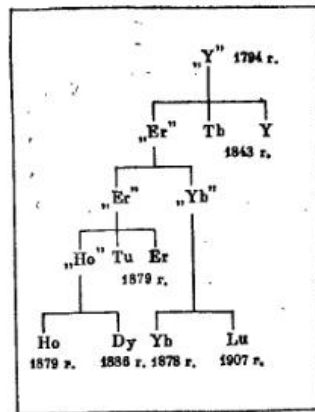
Ближайший аналог лантаноидов

К числу «редких земель» иттрий отнесли не случайно. Всем своим обликом и поведением он подобен лантану и лантаноидам.

Иттрий легко растворяется в минеральных кислотах, кроме, как это ни странно, плавиковой. В кипящей воде он постепенно окисляется, а на воздухе при температуре 400°C окисление иттрия идет достаточно быстро. Но при этом образуется темная блестящая пленка окиси, плотно окутывающая металл и препятствующая окислению в массе. Лишь при 760°C эта пленка теряет защитные свойства, и тогда окисление превращает светло-серый металл в бесцветную или черную (от примесей) окись.

Как и многие лантаноиды, иттрий относится к числу довольно распространенных металлов. По данным геохимиков, содержание иттрия в земной коре 0,0028% — это значит, что элемент № 39 входит в число 30 наиболее распространенных элементов Земли. Тем не менее о нем до последнего времени говорили и писали как о перспективном, но пока «безработном» элементе. Объясняется это прежде всего чрезвычайной рассеянностью элемента № 39, что еще раз подчеркивает его «кровное родство» со скандием, лантаном и лантаноидами.

Минералов, в которых обнаружен иттрий, известно больше сотни. Он есть в полевых шпатах и слюдах, минералах железа, кальция и марганца, в цериевых, урановых и ториевых рудах. Но даже если примесь иттрия сравнительно велика — 1–5% (напомним, что медная руда, содержащая 3% Cu, считается очень богатой), извлечь чистый иттрий чрезвычайно трудно. Мешает сходство, прежде всего сходство с други-



Окись иттрия, выделенная из гадолинита, в действительности оказалась смесью окислов нескольких элементов. Больше ста лет продолжалось «расщепление» иттрия на все новые и новые элементы. Основные этапы этого «расщепления» отражены на диаграмме

ми редкими землями и, более отдаленное — с кальцием, цирконием и гафнием, ураном и торием, другими «крупно-атомными» элементами (радиус ионов 0,8–1,2 Å).

Иттрий плотно заперт в кристаллической решетке минерала и вырвать его оттуда далеко не просто. Правда, сейчас уже во многих странах налажено попутное извлечение иттрия при переработке цериевых, урановых и ториевых руд; как источник элемента № 39 используют бастнезит и некоторые минералы самого иттрия, прежде всего ксенотим. Но во всех случаях извлечение этого металла — дело трудное и долгое.

Вот как, к примеру, получают иттрий из ксенотима.

Казалось бы, просто. Формула минерала — YPO_4 . Давно известно, что лучше всего восстанавливать иттрий из его галогенидов. Значит, нужно провести обменную реакцию: вместо фосфата иттрия получить фторид или хлорид, а затем восстановить его. Всего две производственных стадии — чего проще!

Но просто все лишь на бумаге. В действительности в ксенотиме, уже обогащенном на магнитном сепараторе, всего 36% Y_2O_3 (в виде фосфата) и 24% окислов других редкоземельных элементов. И здесь мешает ставшая уже притчей во языцех общность всех этих элементов.

«Вскрывают» минерал, обрабатывая его серной кислотой при высокой температуре. Полученный раствор подают на ионообменную колонну, заполненную катионообменной смолой. Избирательная способность катионита не слишком высока: он принимает почти все трехвалентные положительно заряженные ионы. Значит, на этой стадии иттрий отделяется лишь от «неродственных» элементов, а редкоземельные остаются в колонне вместе с ним.

Чтобы «смыть» иттрий с катионита, через колонку начинают пропускать элюент — раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты. Такой «душ» полезен потому, что на этой стадии образуются комплексные соединения иттрия и других редких земель, отличающиеся одно от другого больше, чем классические соединения этих элементов, отчего ионы иттрия и ионы прочих редкоземельных элементов удерживаются катионитом с неодинаковой силой. Значит, в разных фракциях элюента будут преобладать уже разные элементы.

Отобрав иттриевую фракцию и подвергнув ее дополнительной очистке, на нее воздействуют щавелевой кислотой

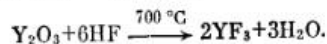
и получают оксалат иттрия. Его прокаливают, превращая в окись. Этим способом на 12 колоннах (высотой 3 и диаметром 0,75 м) за месяц получают чуть больше 100 кг Y_2O_3 . Впрочем, считать месячную производительность неразумно: процесс длится два месяца. Выход 99,9%-ной окиси иттрия за два месяца — 225 кг.

Еще раз напомним, что описанная схема — одна из многих; чаще всего окись иттрия получают из бастнезита совсем другим путем.

Окись иттрия находит самостоятельное применение. Известно, что она, как и окись скандия, входит в состав ферритов — элементов памяти электронно-вычислительных машин.

От окисла к металлу

После того как иттрий отделен от основной массы редкоземельных элементов, его нужно восстановить. Для этого окись превращают в один из галогенидов иттрия, например, во фторид:



Это соединение смешивают с дважды перегнанным металлургическим кальцием, помещают все в танталовый тигель и закрывают перфорированной крышкой. Тигель отправляют в кварцевую индукционную печь. Печь закрывают, откачивают из нее воздух и начинают медленно нагревать. Когда температура достигнет $600^\circ C$, в печь пускают аргон, а прекращают его подачу, когда давление в печи достигнет 500 мм ртутного столба. Затем температуру повышают до $1000^\circ C$, и восстановление начинается. Реакция $2YF_3 + 3Ca \rightarrow 2Y + 3CaF_2$ — экзотермическая, и температура в печи продолжает расти. Тогда еще «поддают жару», доводят температуру до $1600^\circ C$ (в этих условиях лучше разделяются металл и шлак), после чего дают печи остыть.

Шлак легко откалывается, и остается слиток иттрия чистой до 99%. Примесь кальция без труда удаляется вакуумной переплавкой; труднее избавиться от тантала (0,5–2%) и кислорода (0,05–0,2%). Но и это можно сделать и получить слитки, пригодные для промышленного использования и для уточнения физико-химических характеристик элемента № 39.

Рассказывая о свойствах иттрия, обороты «только один» или «только одна» можно применить лишь дважды.

Во-первых, для этого элемента неприменимо такое общее, казалось бы, понятие, как «природная смесь изотопов». Нет у него природной смеси: весь естественный иттрий — это только один стабильный изотоп иттрий-89.

И только одну валентность (3+) проявляет иттрий во всех известных соединениях. Но, возможно, это утверждение не есть «истина в последней инстанции». Сложности получения элементного иттрия и высокая цена (килограмм иттрия еще недавно стоил 440 долларов) в течение многих лет сдерживали исследования элемента № 39 и его соединений. Поэтому не исключено, что когда-нибудь будут получены соединения иттрия с «нестандартной» валентностью, как это случилось, например, с алюминием. Ведь во времена, когда алюминиевая посуда была привилегией королей, ни один химик не подозревал о существовании соединений одновалентного алюминия.

Не только перспективы

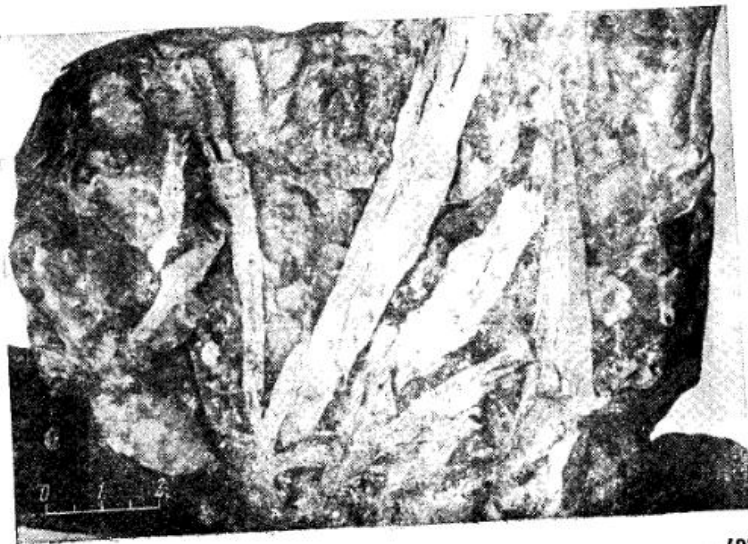
Иттрий долго ходил в «перспективных». Еще в книгах, изданных в начале 60-х годов нашего века, этот металл считали перспективным и не больше. Так, во втором издании известного английского справочника «Rare Metals Handbook», вышедшем в Лондоне в 1961 г., последняя часть раздела «Иттрий» посвящена не применению этого элемента, а лишь перспективам его применения. В «Курсе общей химии» Б. В. Некрасова (издание 1962 г.) говорится: «Практического применения отдельные элементы подгруппы скандия (а значит, и иттрий.— *Ред.*) и их производные еще не находят...» И это отражало истинное положение вещей.

Можно было считать иттрий перспективным. Залогом тому — его свойства: высокие температуры плавления и кипения — соответственно 1520 и 3030°С; упругость примерно такая же, как у алюминия и магния; прочность, сравнимая с прочностью титана. И плюс к этому относительная легкость (плотность иттрия 4,47 г/см³) и малое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, т. е. способность почти не тормозить цепную реакцию, если иттрий применен в конструкции атомного реактора,

Но по каждой отдельно взятой характеристике иттрий уступал тому или иному металлу. Авиаконструкторы и проектировщики новых реакторов могут пока обойтись без него. Они, видимо, охотно применили бы иттрий, будь он более доступен, но каждый раз закладывали в свои проекты другие материалы — или с лучшими «природными данными», или менее дефицитные.

Лишь в последние годы положение стало меняться. Все чаще в печати появляются сообщения о том, что иттрий и его сплавы применили в том или ином детище новейшей техники. В частности, из иттрия стали делать трубопроводы, по которым транспортируют жидкое ядерное горючее — расплавленный уран или плутоний. Иттрий высокой чистоты легко вытягивается в трубы, хорошо сваривается в атмосфере инертного газа и, что очень важно, отлично шлифуется. С ураном и плутонием он практически не реагирует, что, естественно, делает иттриевые трубы более долговечными. Из сплавов иттрия с бериллием стали

Элемент № 39 содержится во множестве минералов. Еще один богатый им минерал найден в 1961 г. в Казахстане и назван гагаринитом — в честь Юрия Гагарина. На снимке: кристаллы гагаринита в кварце (в натуральную величину). Фото минералога А. В. Степанова, одного из первооткрывателей гагаринита



делать отражатели и замедлители нейтронов, работающие в атомных реакторах при температуре более 1100°C .

Появились сообщения о применении иттрия в авиационном строительстве. Это тоже понятно: известно, что иттрий-алюминиевые сплавы по прочности почти не уступают стали, что добавка элемента № 39 значительно повышает прочность легких авиационных сплавов на основе магния, особенно при повышенных температурах.

Наконец, иттрий начали применять и как «витамин витаминов». «Витаминами стали» называют хром, ванадий, молибден и другие легирующие металлы. Небольшие добавки иттрия улучшают многие свойства этих «витаминов». Всего 0,1–0,2% элемента № 39, добавленные в хром, цирконий, титан, молибден, делают структуру этих металлов более мелкозернистой. Облагороженный иттрием ванадий становится и более пластичным — иттрий действует как раскислитель, связывает кислород и азот, в результате чего промышленный ванадий утрачивает присущую ему хрупкость.

Начинается проникновение иттрия и в черную металлургию — работа его в качестве легирующего металла. Так, нержавеющая сталь, содержащая 25% хрома, устойчива против окисления при температурах до 1093°C . Добавка 1% иттрия повышает этот предел до 1371°C .

Все эти примеры показывают, что сегодня считать иттрий только «перспективным» неправильно, его служба людям уже началась. И мы не ошибемся, утверждая, что в статье об иттрии, которую напишут лет через десять, число подобных примеров станет несравненно больше.

Фридрих Энгельс писал, что когда у общества появляется техническая потребность, то она продвигает науку быстрее, чем десяток университетов. Техническая потребность в иттрии уже появилась.

ПОПУТНО ИЗВЛЕЧЕННЫЙ. Собственно иттриевые минералы (20–30% Y_2O_3) — ксенотим YPO_4 , фергусонит YNbO_4 , эвксенит YNbTiO_6 , таленит $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и другие — слишком редки, чтобы считаться реальным источником элемента № 39 в будущем. Будущее иттрия во многом зависит от того, насколько успешно будет решена проблема комплексного использования горно-химического сырья. Многие тысячи тонн иттрия и других редкоземельных металлов можно будет получать, в частности, из фосфоритов Прибалтики и хибинского апатита. А поскольку иттрий предполагается

извлекать попутно (из некоторых минералов его уже получают в процессе комплексной переработки), он будет становиться все доступнее и дешевле. Уже сейчас за рубежом расходуют более 100 т иттрия в год, и почти весь этот иттрий попутно извлеченный.

МИНЕРАЛ ГАГАРИНИТ. Сравнительно недавно, в 1961 г., советские минералоги А. В. Степанов и Э. А. Северов обнаружили в Казахстане скопления неизвестного ранее иттрийсодержащего минерала. Он был назван гагаринитом в честь первого космонавта. Анализ, выполненный А. В. Быковой, показал, что минерал представляет собой щелочной фторид кальция и иттрия. Всестороннее кристаллохимическое исследование гагаринита, предпринятое А. А. Воронковым, Ю. А. Пятенко и Н. Г. Шумяцкой, привело к полной расшифровке структуры минерала: его формула NaYCaF_6 . Один из первых образцов гагаринита — крупные светло-желтые шестигранные кристаллы — первооткрыватели подарили Юрию Алексеевичу Гагарину. Сейчас другу гагаринита можно увидеть в Минералогическом музее АН СССР им. А. Е. Ферсмана.

ИТТРИЙ И ЦВЕТНОЕ ТЕЛЕВИДЕНИЕ. Развитию массового производства цветных телевизоров долго препятствовала исключительная сложность получения светящихся покрытий для их экранов. Люминофоры трех цветов нужно нанести так, чтобы луч каждой из трех электронных пушек возбуждал лишь частицы одного цвета. А ведь частицы эти — их на экране более миллиона — должны быть рационально «перемешаны». Отсюда масса требований к веществам, дающим цветное свечение экрана. Сейчас за рубежом чаще всего применяют красные люминофоры на основе соединений иттрия. Японские специалисты используют окись иттрия, активированную европием, в других странах распространен ванадиевокислый иттрий, опять-таки активированный европием. Для выпуска миллиона трубок цветных телевизоров нужно, по японским данным, примерно 5 т чистой окиси иттрия. Так что цветное телевидение становится еще одним довольно крупным потребителем элемента № 39.

ИТТРИЙ И КЕРАМИКА. Несколько лет назад разработан новый жаропрочный материал цитрит. Это мелкозернистая циркониевая керамика, стабилизированная иттрием. Она обладает минимальной теплопроводностью и сохраняет свои свойства до 2200°C . Другой керамический материал, известный под названием иттрий-локс, — твердый раствор двуокиси тория в окиси иттрия. Для видимого света этот материал прозрачен, как стекло, и, кроме того,

он хорошо пропускает инфракрасное излучение. Поэтому его можно использовать для изготовления инфракрасных «окоп» специальной аппаратуры и ракет, а также вставлять в смотровые «глазки» высокотемпературных печей. Плавится иттрийлокс лишь при 2204° С.

ДВАДЦАТЬ ПРОТИВ ОДНОГО. На один стабильный изотоп иттрия ^{89}Y приходится двадцать радиоактивных с массовыми числами от 81 до 102, исключая еще не полученный иттрий-101. Самый долгоживущий из радиоактивных изотопов элемента № 39 — иттрий-88 с периодом полураспада около 105 дней.

ВАЖНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ. Как известно, первым источником лазерного излучения (1960 г.) был кристалл искусственного рубина — Al_2O_3 , активированный ионами Cr^{3+} . Однако с тех пор появились сотни других лазерных материалов — кристаллических, стеклообразных, газообразных, жидких... Источниками лазерного излучения стали даже некоторые вещества в четвертом — плазменном состоянии. Но не утратили значения и кристаллы, в том числе кристаллы искусственно выращиваемого иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$. Между прочим, небольшой примесью окиси кобальта эти искусственные кристаллы можно окрасить в небесно-голубой цвет и получить тем самым голубой карбункул, описанный в знаменитом рассказе А. Конан Дойла. Ибо слова «гранат» и «карбункул» (камень) — синонимы.

ЦИРКОНИЙ



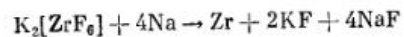
В 1789 г. член Берлинской академии наук Мартин Генрих Клапрот опубликовал результаты анализа драгоценного камня, привезенного с берегов Цейлона. В ходе этого анализа было выделено вещество, которое Клапрот назвал цирконовой землей.

Происхождение этого названия объясняют по-разному. Одни находят его истоки в арабском слове «зар-кун», что значит минерал, другие считают, что слово «цирконий» произошло от двух персидских слов «цар» — золото и «гун» — цвет (из-за золотистой окраски драгоценной разновидности циркона — гиацанта).

Как получали и получают цирконий

Выделенное Клапротом вещество не было новым элементом, но было окислом нового элемента, который впоследствии занял в таблице Д. И. Менделеева сороковую клетку. Пользуясь современными символами, формулу вещества, полученного Клапротом, записывают так: ZrO_2 .

Через 35 лет после опытов Клапрота известнейшему шведскому химику Йенсу Якобу Берцелиусу удалось получить металлический цирконий. Берцелиус восстановил фторцирконат калия металлическим натрием:



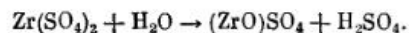
и получил серебристо-серый металл.

Цирконий, образовавшийся в результате этой реакции, был хрупким из-за значительного содержания примесей. Металл не поддавался обработке и не смог найти практического применения. Но можно было предположить, что очищенный цирконий, подобно многим другим металлам, окажется достаточно пластичным.

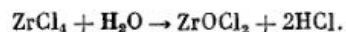
В XIX и начале XX в. многие ученые пытались получить чистый цирконий, но все попытки долгое время заканчивались неудачей. Не помог испытанный алюмотермический метод, не привели к цели опыты, авторы которых стремились получить металлический цирконий из

растворов его солей. Последнее объясняется в первую очередь высоким химическим сродством циркония к кислороду.

Для того чтобы можно было получить какой-либо металл электролизом из раствора его соли, этот металл должен образовывать одноатомные ионы. А цирконий таких ионов не образует. Сульфат циркония $Zr(SO_4)_2$, например, существует только в концентрированной серной кислоте, а при разбавлении начинаются реакции гидролиза и комплексообразования. В конечном счете получается



В водном растворе гидролизуетесь и хлористый цирконий



Некоторые исследователи считали, что им удалось-таки получить цирконий электролизом растворов, но они были введены в заблуждение видом продуктов, осевших на электродах. В одних случаях это были действительно металлы, но не цирконий, а никель или медь, примеси которых содержались в циркониевом сырье; в других — внешне похожая на металл гидроокись циркония.

Лишь в 20-х годах нашего столетия (через 100 лет после того, как Берцелиус получил первые образцы циркония!) был разработан первый промышленный способ получения этого металла.

Это метод «наращивания», разработанный голландскими учеными ван Аркемем и де Буром. Суть его заключается в том, что летучее соединение (в данном случае тетраиодид циркония ZrI_4) подвергается термическому распаду в вакууме и на раскаленной нити вольфрама откладывается чистый металл.

Этим способом был получен металлический цирконий, поддающийся обработке — ковке, вальцовке, прокатке — примерно так же легко, как медь.

Позже металлурги обнаружили, что пластические свойства циркония зависят главным образом от содержания в нем кислорода. Если в расплавленном цирконий проникнет свыше 0,7% кислорода, то металл будет хрупким из-за образования твердых растворов кислорода в цирконии, свойства которых сильно отличаются от свойств чистого металла.

Метод наращивания получил сначала некоторое распространение, но высокая стоимость циркония, полученного этим методом, сильно ограничивала области его применения. А свойства циркония оказались интересными. (О них ниже.) Назрела необходимость в разработке нового, более дешевого способа получения циркония. Таким методом стал усовершенствованный метод Кролля.

Метод Кролля позволяет получать цирконий при вдвое меньших затратах, чем по методу наращивания. Схема этого производства предусматривает две основные стадии: двуокись циркония хлорируется, а полученный четыреххлористый цирконий восстанавливается металлическим магнием под слоем расплавленного металла. Конечный продукт — циркониевая губка переплавляется в прутки и в таком виде направляется потребителю.

Двуокись циркония

Пока ученые искали способ получения металлического циркония, практики уже начали применять некоторые из его соединений, в первую очередь двуокись циркония. Свойства двуокиси циркония в значительной мере зависят от того, каким способом она получена. ZrO_2 , образующаяся при прокаливании некоторых термически нестойких солей циркония, нерастворима в воде. Слабо прокаленная двуокись хорошо растворяется в кислотах, но, сильно прокаленная, она становится нерастворимой в минеральных кислотах, исключая плавиковую.

Еще одно интересное свойство: сильно нагретая двуокись циркония излучает свет настолько интенсивно, что ее можно применять в осветительной технике. Этим ее свойством воспользовался известный немецкий ученый Вальтер Герман Нернст. Стержни накаливания в лампе Нернста были изготовлены из ZrO_2 . В качестве источника света раскаленная двуокись циркония иногда и сейчас служит при лабораторных опытах.

В промышленности двуокись циркония первыми применили силикатные производства и металлургия. Еще в начале нашего века были изготовлены цирконовые огнеупоры, которые служат в три раза дольше обычных. Огнеупоры, содержащие добавку ZrO_2 , позволяют провести до 1200 плавов стали без ремонта печи. Это много.

Цирконовые кирпичи потеснили шамот (широко распространенный огнеупорный материал на основе глины или каолина) при выплавке металлического алюминия, и вот почему. Шамот сплавляется с алюминием, и на его поверхности образуются наросты шлака, которые надо периодически счищать. А цирконовые кирпичи расплавленным алюминием не смачиваются. Это позволяет печам, футерованным цирконом, непрерывно работать в течение десяти месяцев.

Значительные количества двуокиси циркония потребляют производства керамики, фарфора и стекла.

Список отраслей промышленности, нуждающихся в двуокиси циркония, можно было бы продолжить еще и еще. Но посмотрим, на что пригодился металлический цирконий, который так долго не удавалось получить.

Цирконий и металлургия

Самым первым потребителем металлического циркония была черная металлургия. Цирконий оказался хорошим раскислителем. По раскисляющему действию он превосходит даже марганец и титан. Одновременно цирконий уменьшает содержание в стали газов и серы, присутствие которых делает ее менее пластичной.

Стали, легированные цирконием, не теряют необходимой вязкости в широком интервале температур, они хорошо сопротивляются ударным нагрузкам. Поэтому цирконий добавляют в сталь, идущую на изготовление броневых плит. При этом, вероятно, учитывается и тот факт, что добавки циркония положительно сказываются и на прочности стали. Если образец стали, не легированной цирконием, разрушается при нагрузке около 900 кг, то сталь той же рецептуры, но с добавкой всего лишь 0,1% циркония выдерживает нагрузку уже в 1600 кг.

Значительные количества циркония потребляет и цветная металлургия. Здесь его действие весьма разнообразно. Незначительные добавки циркония повышают теплостойкость алюминиевых сплавов, а многокомпонентные магниевые сплавы с добавкой циркония становятся более коррозионно-устойчивыми. Цирконий повышает стойкость титана к действию кислот. Коррозионная стойкость сплава титана с 14% Zr в 5%-ной соляной кислоте при 100°С в 70 раз (!) больше, чем у технически чистого титана.

Иначе влияет цирконий на молибден. Добавка 5% циркония удваивает твердость этого тугоплавкого, но довольно мягкого металла.

Есть и другие области применения металлического циркония. Высокая коррозионная стойкость и относительная тугоплавкость позволили использовать его во многих отраслях промышленности. Фильтры для производства искусственного волокна, детали горячей арматуры, лабораторное и медицинское оборудование, катализаторы — вот далеко не полный перечень изделий из металлического циркония.

Однако не металлургия и не машиностроение стали основными потребителями этого металла. Огромные количества циркония потребовались ядерной энергетике.

Проблема циркония «реакторной чистоты»

В ядерную технику цирконий пришел не сразу. Для того чтобы стать полезным в этой отрасли, металл должен обладать определенным комплексом свойств. (Особенно, если он претендует на роль конструкционного материала при строительстве реакторов.) Главное из этих свойств — малое сечение захвата тепловых нейтронов. В принципе эту характеристику можно определить как способность материала задерживать, поглощать нейтроны и тем самым препятствовать распространению цепной реакции.

Величина сечения захвата нейтронов измеряется в барнах. Чем больше эта величина, тем больше нейтронов поглощает материал и тем сильнее препятствует развитию цепной реакции. Естественно, что для реакционной зоны реакторов выбираются материалы с минимальным сечением захвата.

У чистого металлического циркония эта величина равна 0,18 барна. Многие более дешевые металлы имеют сечение захвата такого же порядка: у олова, например, оно равно 0,65 барна, у алюминия — 0,22 барна, а у магния — всего 0,06 барна. Но и олово, и магний, и алюминий легкоплавки и нежаропрочны; цирконий же плавится лишь при 1860°С.

Казалось, единственное ограничение — довольно высокая цена элемента № 40 (хотя для этой отрасли денег жалеть не приходится), но возникло другое осложнение.

В земной коре цирконию всегда сопутствует гафний.

В циркониевых рудах, например, его содержание обычно составляет от 0,5 до 2,0%. Химический аналог циркония (в менделеевской таблице гафний стоит непосредственно под цирконием) захватывает тепловые нейтроны в 500 раз интенсивнее циркония. Даже незначительные примеси гафния сильно сказываются на ходе реакции. Например, 1,5%-ная примесь гафния в 20 раз повышает сечение захвата циркония.

Перед техникой встала проблема — полностью разделить цирконий и гафний. Если индивидуальные свойства обоих металлов весьма привлекательны, то их совместное присутствие делает материал абсолютно непригодным для атомной техники.

Проблема разделения гафния и циркония оказалась очень сложной — химические свойства их почти одинаковы из-за чрезвычайного сходства в строении атомов. Для их разделения применяют сложную многоступенчатую очистку: ионный обмен, многократное осаждение, экстракцию.

Все эти операции значительно удорожают цирконий, а он и без того дорог: пластичный металл (99,7% Zr) во много раз дороже концентрата. Проблема экономичного разделения циркония и гафния еще не до конца решена практически.

И все-таки цирконий стал «атомным» металлом.

Об этом, в частности, свидетельствуют такие факты. На первой американской атомной подводной лодке «Наутилус» был установлен реактор из циркония. Позже выяснилось, что выгоднее делать из циркония оболочки топливных элементов, а не стационарные детали активной зоны реактора.

Тем не менее производство этого металла увеличивается из года в год, и темпы этого роста необыкновенно высоки. Достаточно сказать, что за десятилетие, с 1949 по 1959 г., мировое производство циркония выросло в 100 раз! По американским данным, в 1975 г. мировое производство циркония составило около 3000 т. А к 1985 г., по американским же прогнозам, только атомной энергетике потребуется 5000 т циркония. Еще 2000 т этого металла понадобится военным ведомствам, а тысячу тонн израсходуют в химическом машиностроении для придания различным металлам и сплавам повышенной коррозионной стойкости. Еще несколько сот тонн циркония нужны

будут для производства фотографических ламп-вспышек высочайшей надежности... Рост производства элемента № 40 продолжается.

Цирконий, воздух и вода

В предыдущих главах почти ничего не рассказано о химических свойствах элемента № 40. Главная причина этого — нежелание повторять многие статьи и монографии об элементах-металлах. Цирконий — типичнейший металл, характерный представитель своей группы (и подгруппы) и своего периода. Ему свойственна довольно высокая химическая активность, которая существует, однако, в скрытой форме.

О причинах этой скрытности и отношении циркония к воде и компонентам воздуха стоит рассказать подробнее.

Компактный металлический цирконий внешне очень похож на сталь. Он ничем не проявляет своей химической активности и в обычных условиях по отношению к атмосферным газам ведет себя исключительно инертно. Кажущаяся химическая пассивность циркония объясняется довольно традиционно: на его поверхности всегда есть невидимая окисная пленка, предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Чтобы полностью окислить цирконий, надо повысить температуру до 700° С. Только тогда окисная пленка частично разрушится, а частично растворится в металле.

Итак, 700° С — тот температурный предел, за которым кончается химическая стойкость циркония. К сожалению, и эта цифра слишком оптимистична. Уже при 300° С цирконий начинает более активно взаимодействовать с кислородом и другими компонентами атмосферы: водяными парами (образуя двуокись и гидрид), с углекислым газом (образуя карбид и двуокись), с азотом (продукт реакции — нитрид циркония). Но при температурах ниже 300° С окисная пленка — надежный щит, гарантирующий высокую химическую стойкость циркония.

Иначе, чем компактный металлический цирконий, ведут себя на воздухе его порошок и стружка. Это пирофорные вещества, которые легко самовозгораются на воздухе даже при комнатной температуре. При этом выделяется много тепла. Циркониевая пыль в смеси с воздухом способна даже взрываться.

Интересно отношение циркония к воде. Явные признаки

взаимодействия металла с водой долгое время не видны. Но на поверхности смоченного водой циркония происходит не совсем обычный для металлов процесс. Как известно, многие металлы под действием воды подвергаются гальванической коррозии, которая заключается в переходе их катионов в воду. Цирконий же и под действием воды окисляется и покрывается защитной пленкой, которая в воде не растворяется и предотвращает дальнейшее окисление металла.

Перевести ионы циркония в воду проще всего растворением некоторых его солей. Химическое поведение четырехвалентного иона циркония в водных растворах очень сложно. Оно зависит от множества химических факторов и процессов, протекающих в водных растворах.

Существование иона Zr^{4+} «в чистом виде» маловероятно. Долгое время считали, что в водных растворах цирконий существует в виде ионов цирконила ZrO^{2+} . Более поздние исследования показали, что в действительности в растворах кроме цирконил-ионов присутствует большое число различных комплексных — гидратированных и гидролизированных — ионов циркония. Их общая сокращенная формула $[Zr_p(H_2O)_n(OH)^{-m}]^{(4p-m)+}$.

Такое сложное поведение циркония в растворе объясняется большой химической активностью этого элемента. Препаративный цирконий (очищенный от ZrO_2) вступает во множество реакций, образуя простые и сложные соединения. «Секрет» повышенной химической активности циркония кроется в строении его электронных оболочек. Атомы циркония построены таким образом, что им свойственно стремление присоединить к себе как можно больше других ионов; если таких ионов в растворе недостаточно, то ионы циркония соединяются между собой и происходит полимеризация. При этом химическая активность циркония утрачивается; реакционная способность полимеризованных ионов циркония намного ниже, чем неполимеризованных. При полимеризации уменьшается и активность раствора в целом.

Такова в общих чертах «визитная карточка» одного из важных металлов нашего времени — элемента № 40, циркония.

«НЕСОВЕРШЕННЫЕ АЛМАЗЫ». В средние века были хорошо известны ювелирные украшения из так называемых несовершен-

ных алмазов. Несовершенство их заключалось в меньшей, чем у обычного алмаза, твердости и несколько худшей игре цветов после огранки. Было у них и другое название — матарские (по месту добычи — Матаре, району острова Шри Ланка). Средневековые ювелиры не знали, что используемый ими драгоценный минерал — это монокристаллы циркона, основного минерала циркония. Циркон бывает самой различной окраски — от бесцветного до кроваво-красного. Красный драгоценный циркон ювелиры называют гиацитом. Гиациты известны очень давно. По библейскому преданию, древние первосвященники носили на груди 12 драгоценных камней и среди них гиацит.

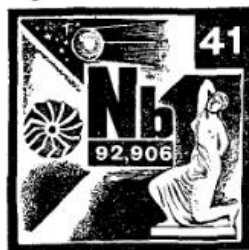
РЕДКИЙ ЛИ? В виде различных химических соединений цирконий широко распространен в природе. Его содержание в земной коре довольно велико — 0,025%, по распространенности он занимает двенадцатое место среди металлов. Несмотря на это, цирконий пользуется меньшей популярностью, чем многие из действительно редких металлов. Это произошло из-за крайней рассеянности циркония в земной коре и отсутствия крупных залежей его природных соединений.

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ. Их известно более сорока. Цирконий присутствует в них в виде окислов или солей. Двоокись циркония, бадделит ZrO_2 , и силикат циркония, циркон $ZrSiO_4$, имеют наибольшее промышленное значение. Самые мощные из разведанных залежей циркона и бадделита расположены в США, Австралии, Бразилии, Индии, Западной Африке.

СССР располагает значительными запасами цирконового сырья, находящимися в различных районах Украины, Урала и Сибири.

$PbZrO_3$ — ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК. Пьезокристаллы нужны для многих радиотехнических приборов: стабилизаторов частот, генераторов ультразвуковых колебаний и других. Иногда им приходится работать в условиях повышенных температур. Кристаллы цирконата свинца практически не изменяют своих пьезоэлектрических свойств при температуре до 300° С.

ЦИРКОНИЙ И МОЗГ. Высокая коррозионная стойкость циркония позволила применить его в нейрохирургии. Из сплавов циркония делают кровоостанавливающие зажимы, хирургический инструмент и иногда даже нити для наложения швов при операциях мозга.



НИОБИЙ

С элементом, занимающим в менделеевской таблице 41-ю клетку, человечество знакомо давно. Возраст его нынешнего названия — ниобий — почти на полстолетия меньше. Случилось так, что элемент № 41 был открыт дважды. Первый раз — в 1801 г. английский ученый Чарльз Хатчет исследовал образец черного минерала, присланного в Британский

музей из Америки. Из этого минерала он выделил окисел неизвестного прежде элемента. Новый элемент Хатчет назвал колумбием, отмечая тем самым его заокеанское происхождение. А черный минерал получил название колумбита.

Через год шведский химик Экеберг выделил из колумбита окисел еще одного нового элемента, названного танталом. Сходство соединений колумбия и тантала было так велико, что в течение 40 лет большинство химиков считало: тантал и колумбий — один и тот же элемент.

В 1844 г. немецкий химик Генрих Розе исследовал образцы колумбита, найденные в Баварии. Он вновь обнаружил окислы двух металлов. Один из них был окислом известного уже тантала. Окислы были похожи, и, подчеркивая их сходство, Розе назвал элемент, образующий второй окисел, ниобием по имени Ниобы, дочери мифологического мученика Тантала.

Впрочем, Розе, как и Хатчет, не сумел получить этот элемент в свободном состоянии.

Металлический ниобий был впервые получен лишь в 1866 г. шведским ученым Бломстрандом при восстановлении хлорида ниобия водородом. В конце XIX в. были найдены еще два способа получения этого элемента. Сначала Муассан получил его в электропечи, восстанавливая окись ниобия углеродом, а затем Гольдшмидт сумел восстановить тот же элемент алюминием.

А называть элемент № 41 в разных странах продолжали по-разному: в Англии и США — колумбием, в остальных странах — ниобием. Конец разногласия положил Международный союз теоретической и прикладной химии

Чарльз Хатчет (1765—1847) — английский ученый, выделивший в 1801 г. из минерала колумбита окисел нового элемента колумбия. Позже, из-за того что окись этого элемента открывали вновь другие ученые, элемент был назван ниобием в честь мифологической Ниобы, дочери Тантала. Этим как бы подчеркивалось сходство тантала и ниобия



(ИЮПАК) в 1950 г. Было решено повсеместно узаконить название элемента «ниобий», а за основным минералом ниобия так и закрепилось наименование «колумбит». Его формула $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$.

Глазами химика

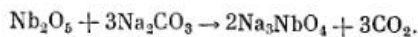
Элементный ниобий — чрезвычайно тугоплавкий (2468°C) и высококипящий (4927°C) металл, очень стойкий во многих агрессивных средах. Все кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на него. Кислоты-окислители «пассивируют» ниобий, покрывая его защитной окисной пленкой (Nb_2O_5). Но при высоких температурах химическая активность ниобия повышается. Если при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ окисляется лишь небольшой поверхностный слой металла, то при $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ толщина окисной пленки значительно увеличивается.

Ниобий активно реагирует со многими неметаллами. С ним образуют соединения галогены, азот, водород, углерод, сера. При этом ниобий может проявлять разные валентности — от двух до пяти. Но главная валентность этого элемента 5^+ . Пятивалентный ниобий может входить в состав соли и как катион, и как один из элементов аниона, что свидетельствует об амфотерном характере элемента № 41.



Генрих Розе (1795—1864) — немецкий химик, установивший, что ниобий и тантал — разные металлы, а колумбий и ниобий — одно и то же

Соли ниобиевых кислот называют ниобатами. Их получают в результате обменных реакций после сплавления пятиоксида ниобия с содой:



Довольно хорошо изучены соли нескольких ниобиевых кислот, в первую очередь метаниобиевой HNbO_3 , а также диниобаты и пентаниобаты ($\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{K}_7\text{Nb}_5\text{O}_{18} \cdot m\text{H}_2\text{O}$). А соли, в которых элемент № 41 выступает как катион, обычно получают прямым взаимодействием простых веществ, например $2\text{Nb} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NbCl}_5$.

Ярко окрашенные игольчатые кристаллы пентагалогенидов ниобия (NbCl_5 — желтого цвета, NbBr_5 — пурпурно-красного) легко растворяются в органических растворителях — хлороформе, эфире, спирте. Но при растворении в воде эти соединения полностью разлагаются, гидролизуются с образованием ниобатов:



Гидролиз можно предотвратить, если в водный раствор добавить какую-либо сильную кислоту. В таких растворах пентагалогениды ниобия растворяются, не гидролизуясь.

Ниобий образует двойные соли и комплексные соединения, наиболее легко — фтористые. Фторниобаты — так

называются эти двойные соли. Они получаются, если в раствор ниобиевой и плавиковой кислот добавить фторид какого-либо металла.

Состав комплексного соединения зависит от соотношения реагирующих в растворе компонентов. Рентгенометрический анализ одного из этих соединений показал строение, отвечающее формуле K_2NbF_7 . Могут образоваться и оксосоединения ниобия, например оксофторниобат калия $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Химическая характеристика элемента не исчерпывается, конечно, этими сведениями. Сегодня самые важные из соединений элемента № 41 — это его соединения с другими металлами.

Ниобий и сверхпроводимость

Удивительное явление сверхпроводимости, когда при понижении температуры проводника в нем происходит скачкообразное исчезновение электрического сопротивления, впервые наблюдал голландский физик Г. Камерлинг-Оннес в 1911 г. Первым сверхпроводником оказалась ртуть, но не ей, а ниобию и некоторым интерметаллическим соединениям ниобия суждено было стать первыми технически важными сверхпроводящими материалами.

Практически важны две характеристики сверхпроводников: величина критической температуры, при которой происходит переход в состояние сверхпроводимости, и критического магнитного поля (еще Камерлинг-Оннес наблюдал утрату сверхпроводником сверхпроводимости при воздействии на него достаточно сильного магнитного поля).

Сейчас известно уже больше 2000 сверхпроводящих металлов, материалов и соединений, но подавляющее их большинство не пришло и видимо никогда не придет в технику либо из-за чрезвычайно низких величин критических параметров, о которых сказано выше, либо из-за неприемлемых технологических характеристик. Среди сверхпроводников, имеющих практическое значение, особенно популярны ниобий-титановые сплавы. Из них изготовлено большинство работающих в наши дни сверхпроводящих магнитов. Они пластичны, из них можно делать технические устройства и проводники сложных форм.

Как материал ленточных сверхпроводников ценен сплав

ниобия с оловом Nb_3Sn , стагнитид ниобия, открытый еще в 1954 г. Сверхпроводящий токонесущий элемент — шина со 150 000 жил — из стагнитид ниобия изготовлен в нашей стране. Подобные многожильные сверхпроводящие проводники намереваются использовать в новых термоядерных установках «Токомак-15».

Интерес для практики представляет еще одно интерметаллическое соединение ниобия — Nb_3Ge . У тонкой пленки такого состава рекордно высокая критическая температура — 24,3 К. Правда, у литого Nb_3Ge критическая температура — всего 6 К, да и технология приготовления сверхпроводящих элементов из этого материала достаточно сложна.

Довольно высокими значениями критической температуры обладают тройные сплавы: ниобий—германий—алюминий, а также некоторые интерметаллические соединения ванадия. И все же именно с ниобием и его соединениями связаны наибольшие надежды специалистов по сверхпроводникам.

Ниобий — металл

Металлический ниобий можно получить восстановлением его соединений, например хлорида ниобия или фторида ниобата калия, при высокой температуре:



Но прежде чем достигнуть этой в сущности последней стадии производства, ниобиевая руда проходит множество этапов переработки. Первый из них — обогащение руды, получение концентратов. Концентрат сплавляют с различными плавнями: едким натром или содой. Полученный сплав выщелачивают. Но растворяется он не полностью. Нерастворимый осадок и есть ниобий. Правда, он здесь еще в составе гидроокиси, не разделен со своим аналогом по подгруппе — танталом — и не очищен от некоторых примесей.

До 1866 г. не было известно ни одного пригодного для производственных условий способа разделения тантала и ниобия. Первым метод разделения этих чрезвычайно похожих элементов предложил Жан Шарль Галиссар де Мариньяк. Метод основан на разной растворимости комплексных соединений этих металлов и называется фторид-

ным. Комплексный фторид тантала нерастворим в воде, а аналогичное соединение ниобия растворимо.

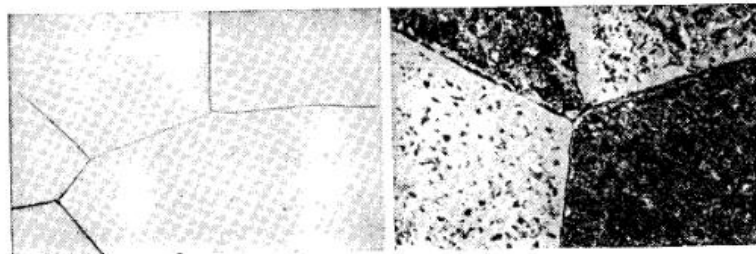
Фторидный метод сложен и не позволяет полностью разделить ниобий и тантал. Поэтому в наши дни он почти не применяется. На смену ему пришли методы избирательной экстракции, ионного обмена, ректификации галогенидов и др. Этими методами получают окисел и хлорид пятивалентного ниобия.

После разделения ниобия и тантала идет основная операция — восстановление. Пятиокись ниобия Nb_2O_5 восстанавливают алюминием, натрием, сажей или карбидом ниобия, полученным при взаимодействии Nb_2O_5 с углеродом; пентахлорид ниобия восстанавливают металлическим натрием или амальгамой натрия. Так получают порошкообразный ниобий, который нужно затем превратить в монолит, сделать пластичным, компактным, пригодным для обработки. Как и другие тугоплавкие металлы, ниобий-монолит получают методами порошковой металлургии, суть которой в следующем.

Из полученного металлического порошка под большим давлением (1 т/см^2) прессуют так называемые штабики прямоугольного или квадратного сечения. В вакууме при 2300°C эти штабики спекают, соединяют в пруты, которые плавят в вакуумных дуговых печах, причем пруты в этих печах выполняют роль электрода. Такой процесс называется плавкой с расходуемым электродом.

Монокристаллический пластичный ниобий получают методом бестигельной зонной электронно-лучевой плавки. Суть его в том, что на порошкообразный ниобий (операции прессования и спекания исключены!) направляют мощный пучок электронов, который плавит порошок.

Микроструктура образцов ниобия, подвергнутых разной обработке



Капли металла стекают на ниобиевый слиток, который постепенно растет и выводится из рабочей камеры.

Как видите, путь ниобия от руды до металла в любом случае довольно долг, а способы производства сложны.

Ниобий и металлы

Рассказ о применении ниобия логичнее всего начать с металлургии, так как именно в металлургии он нашел наиболее широкое применение. И в цветной металлургии, и в черной.

Сталь, легированная ниобием, обладает хорошей коррозионной стойкостью. «Ну и что? — скажет иной искусственный читатель. — Хром тоже повышает коррозионную стойкость стали, и он намного дешевле ниобия». Этот читатель прав и неправ одновременно. Неправ потому, что забыл об одном.

В хромоникелевой стали, как и во всякой другой, всегда есть углерод. Но углерод соединяется с хромом, образуя карбид, который делает сталь более хрупкой. Ниобий имеет большее сродство к углероду, чем хром. Поэтому при добавлении в сталь ниобия обязательно образуется карбид ниобия. Легированная ниобием сталь приобретает высокие антикоррозионные свойства и не теряет своей пластичности. Нужный эффект достигается, когда в тонну стали добавлено всего 200 г металлического ниобия. А хромомарганцевой стали ниобий придает высокую износостойчивость.

Ниобием легируют и многие цветные металлы. Так, алюминий, легко растворяющийся в щелочах, не реагирует с ними, если в него добавлено всего 0,05% ниобия. А медь, известную своей мягкостью, и многие ее сплавы ниобий словно закаляет. Он увеличивает прочность таких металлов, как титан, молибден, цирконий, и одновременно повышает их жаростойкость и жаропрочность.

Сейчас свойства и возможности ниобия по достоинству оценены авиацией, машиностроением, радиотехникой, химической промышленностью, ядерной энергетикой. Все они стали потребителями ниобия.

Уникальное свойство — отсутствие заметного взаимодействия ниобия с ураном при температуре до 1100°С и, кроме того, хорошая теплопроводность, небольшое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов сделали

ниобий серьезным конкурентом признанных в атомной промышленности металлов — алюминия, бериллия и циркония. К тому же искусственная (наведенная) радиоактивность ниобия невелика. Поэтому из него можно делать контейнеры для хранения радиоактивных отходов или установки по их использованию.

Химическая промышленность потребляет сравнительно немного ниобия, но это объясняется только его дефицитностью. Из ниобийсодержащих сплавов и реже из листового ниобия иногда делают аппаратуру для производства высокочистых кислот. Способность ниобия влиять на скорость некоторых химических реакций используется, например, при синтезе спирта из бутадиена.

Потребителями элемента № 41 стали также ракетная и космическая техника. Не секрет, что на околоземных орбитах уже вращаются какие-то количества этого элемента. Из ниобийсодержащих сплавов и чистого ниобия сделаны некоторые детали ракет и бортовой аппаратуры искусственных спутников Земли.

МИНЕРАЛЫ НИОБИЯ. Колумбит $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ был первым минералом ниобия, известным человечеству. И этот же минерал — самый богатый элементом № 41. На долю оксидов ниобия и тантала приходится до 80% веса колумбита. Гораздо меньше ниобия в пирохлоре $(Ca, Na)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_8(O, OH, F)$ и лопарите $(Na, Ce, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6$. А всего известно больше 100 минералов, в состав которых входит ниобий. Значительные месторождения таких минералов есть в разных странах: США, Канаде, Норвегии, Финляндии, но крупнейшим поставщиком концентратов ниобия на мировой рынок стало африканское государство Нигерия. В СССР есть большие запасы лопарита, они найдены на Кольском полуострове.

РОЗОВЫЙ КАРБИД. Монокарбид ниобия NbC — пластичное вещество с характерным розоватым блеском. Это важное соединение довольно легко образуется при взаимодействии металлического ниобия с углеводородами. Сочетание хорошей ковкости и высокой термостойкости с приятными «внешними данными» сделало монокарбид ниобия ценным материалом для изготовления покрытий. Слой этого вещества толщиной всего 0,5 мм надежно защищает от коррозии при высоких температурах многие материалы, в частности графит, который другими покрытиями фактически незащитим. NbC используется и как конструкционный материал в ракетостроении и производстве турбин.

НЕРВЫ, ШИТЫЕ НИОБИЕМ. Высокая коррозионная стойкость ниобия позволила использовать его в медицине. Ниобиевые нити не вызывают раздражения живой ткани и хорошо срачиваются с ней. Восстановительная хирургия успешно использует такие нити для сшивания порванных сухожилий, кровеносных сосудов и даже нервов.

НАРУЖНОСТЬ НЕ ОБМАНЧИВА. Ниобий не только обладает комплексом нужных технике свойств, но и выглядит достаточно красиво. Этот белый блестящий металл ювелиры пытались использовать для изготовления корпусов ручных часов. Сплавы ниобия с вольфрамом или рением иногда заменяют благородные металлы: золото, платину, иридий. Последнее особенно важно, так как сплав ниобия с рением не только внешне похож на металлический иридий, но почти так же износостоек. Это позволило некоторым странам обходиться без дорогого иридия в производстве напаяек для перьев авторучек.

НИОБИЙ И СВАРКА. В конце 20-х годов нашего века электро- и газосварка стали вытеснять клепку и другие способы соединения узлов и деталей. Сварка повысила качество изделий, ускорила и удешевила процессы их сборки. Особенно перспективной сварка казалась при монтаже крупных установок, работающих в коррозионно-активных средах или под большим давлением. Но тут выяснилось, что при сварке нержавеющей стали сварной шов имеет намного меньшую прочность, чем сама сталь. Чтобы улучшить свойства шва, в «нержавежку» стали вводить различные добавки. Лучшей из них оказался ниобий.

ЗАНИЖЕННЫЕ ЦИФРЫ. Ниобий не случайно считается редким элементом: он действительно встречается не часто и в небольших количествах, причем всегда в виде минералов и никогда в самородном состоянии. Любопытная деталь: в разных справочных изданиях кларк (содержание в земной коре) ниобия разный. Это объясняется главным образом тем, что в последние годы в странах Африки найдены новые месторождения минералов, содержащих ниобий. В «Справочнике химика», т. 1 (М., «Химия», 1963) приведены цифры: $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ (1939 г.), $1 \cdot 10^{-3}\%$ (1949 г.) и $2,4 \cdot 10^{-3}\%$ (1954 г.). Но и последние цифры занижены: африканские месторождения, открытые в последние годы, сюда не вошли. Тем не менее подсчитано, что из минералов уже известных месторождений можно выплавить примерно 1,5 млн. т металлического ниобия.

МОЛИБДЕН



Название элемента № 42 происходит от латинского слова *molybdaena*, которым в средние века обозначали все минералы, способные оставлять след на бумаге: и графит, и галенит (свинцовый блеск) PbS , и даже сам свинец. И еще минерал, который сейчас называют молибденитом, или молибденовым блеском. Впоследствии оказалось, что это главный минерал тогда еще неизвестного элемента № 42. Но до середины XVIII в. молибденит и графит не различали. Лишь в 1758 г. известный шведский химик и минералог Аксель Фредерик Кронстедт предположил, что это два самостоятельных вещества, но прошло еще 20 лет, прежде чем это сумели доказать на опыте.

Минерал, которым писали, попал в лабораторию другого большого химика (тоже шведа), Карла Вильгельма Шееле. Первое, что сделал Шееле, это исследовал, как на этот минерал действуют крепкие кислоты. В концентрированной азотной кислоте минерал растворился, но при этом в колбе выпал белый осадок. Высушив его в исследованной, Шееле установил, что «особая белая земля» обладает, говоря теперешним языком, свойствами ангидрида, кислотного окисла.

В то время химики еще не имели четкого представления о том, что ангидрид («кислота минус вода») — это соединение элемента с кислородом. Однако собственный опыт подсказывал ученому: чтобы выделить элемент из «земли», нужно прокалить ее с чистым углем. Но для этого у Шееле не было подходящей печи. И он попросил проделать этот опыт другого химика, Гельма, у которого такая печь была. Гельм согласился.

Лишенный чувства зависти, беззаветно преданный науке, Шееле с волнением ждал результата. И когда опыты завершились получением неизвестного прежде металла, Шееле написал Гельму: «Радуюсь, что мы теперь обладаем металлом — молибденом».

Это было в 1790 г. Новый металл получил имя — чужое имя, потому что латинское *molybdaena* происходит от древнегреческого названия свинца — *μολυβδος*. В этом есть

известный парадокс — трудно найти металлы, более не-
скожкие, чем молибден и свинец.

Но металл, полученный Шееле и Гельммом, не был
чистым: при прокаливании с углем триоксида молибдена
 MoO_3 невозможно получить чистый молибден, потому что
он реагирует с углем, образуя карбид.

Уже после смерти обоих первооткрывателей их знаме-
нитый соотечественник Берцелиус восстановил молибде-
новый ангидрид не углем, а водородом, получил действи-
тельно чистый молибден, установил его атомный вес и
подробно исследовал его свойства.

Анализ и синтез

Новый металл и его соединения заинтересовали хими-
ков XIX столетия. Чистый молибден при хранении совер-
шенно не изменялся, он прекрасно противостоял действию
влаги и воздуха. Но так было лишь при невысоких тем-
пературах: стоило нагреть его, и он начинал реагировать
с кислородом; при температуре около 500°C он превращал-
ся в окисел целиком. Это, конечно, огорчало. Металл с хо-
рошими физико-механическими свойствами и к тому же
тугоплавкий при сравнительно небольшом нагреве терял
металлические свойства. Это обстоятельство (вместе со
сложностью получения металлического молибдена) на-
долго отсрочило время, когда этот металл нашел первое
практическое применение.

Соединения элемента № 42 стали применять намного
раньше.

В 1848 г. русский химик Г. В. Струве вместе со шведом
Л. Сванбергом изучал свойства молибденового ангидрида
и образуемой им кислоты. Они растворили MoO_3 в кон-
центрированном растворе аммиака и к полученному рас-
твору прилили винного спирта. Выпал осадок канареечно-
желтого цвета — молибдат аммония. Этой соли суждено
было сыграть большую роль в аналитической химии.

Как раз в эти годы возникала наука о плодородии, как
раз в это время благодаря работам Либиха и других уче-
ных довольно бурно развивалась агрохимия. Специальные
фабрики стали вырабатывать удобрения, содержащие фос-
фор и азот. И сразу понадобились реактивы, с помощью
которых можно было бы легко и точно определять содер-
жание этих элементов в различных веществах.

*Скульптурный портрет первоот-
крывателя молибдена Карла
Вильгельма Шееле, выдаю-
щегося шведского химика*



Полученный Струве и Сван-
бергом молибдат аммония
оказался прекрасным реакти-
вом на фосфор — реактивом,
полностью осаждающим фос-
фор из растворов, позволяю-
щим определить его содержа-
ние в любых продуктах — ту-
ках, металлах, рудах. Реактив
оказался настолько хорош,
что и сегодня им охотно
пользуются в аналитических
лабораториях, когда нужно
определить содержание фос-
фора в образце.

Молибдат аммония нашел и
другое применение. Оказа-
лось, что он губительно дей-
ствует на микроорганизмы,
и его стали применять в качестве дезинфицирующего
средства. Первоначально шелковые и хлопчатобумажные
ткани пропитывали этим веществом только ради того,
чтобы продлить срок их службы. Но позже открылась
еще одна особенность воздействия этого вещества на
ткань.

Если пропитанную молибдатом аммония ткань протя-
нуть затем через раствор восстановителя (хлористого оло-
ва), то она в зависимости от концентрации реактивов ок-
рашивается в небесно-голубой или синий цвет. Это вообще
характерно для кислых растворов солей молибденовой ки-
слоты: под действием восстановителей они синеют. Такую
краску называют молибденовой синью, или минеральным
индиго. Было составлено много рецептов для окрашивания
тканей молибденовыми солями не только в синий, но и а
красный, желтый, черный, бурый цвета. Окрашивали эти-
ми солями шерсть, мех, кожу, дерево и резину. Использо-
вали молибденовые соединения и для приготовления лаков,
и для окраски керамики. Например, фарфор окрашивается

в голубой цвет молибдатом натрия, а в желтый — все тем же молибдатом аммония. Очень ценится оранжевая краска из молибдата и хромата свинца.

А сернистый молибден, из которого в давние времена делали карандаши, стали добавлять к глине, окрашивая керамические изделия при обжиге в желтый или красный цвет (в зависимости от количества MoS_2).

Вторжение в металлургию

Оно произошло лишь в последней четверти прошлого века. В 1885 г. на Путиловском заводе выплавляли сталь, в которой содержалось 0,52% углерода и 3,72% молибдена. Свойства ее оказались почти такими же, как у вольфрамовой стали; прежде всего привлекала ее большая твердость и как следствие — пригодность для изготовления металлорежущего инструмента. Всего 0,3% молибдена увеличивали твердость стали в такой же степени, как 1% вольфрама, но это узнали уже позже.

Влияет молибден и на качество чугуна. Добавка молибдена позволяет получить мелкокристаллический чугун с повышенной прочностью и износостойчивостью.

В 1900 г. на Всемирной промышленной выставке в Париже была выставлена сталь, содержащая молибден и обладавшая замечательным свойством: резцы из нее закалялись в процессе работы. А за 10 лет до этого, в год столетия со дня открытия элемента № 42, был разработан процесс выплавки ферромолибдена — сплава молибдена с железом. Добавляя в плавку определенные количества этого сплава, начали выпускать специальные сорта стали. Молибден наряду с хромом, никелем, кобальтом нашел широкое применение как легирующий элемент, причем сталь легируют обычно не техническим молибденом, а ферромолибденом — так выгоднее.

Тем временем приближалась первая мировая война. Военные ведомства европейских держав требовали от промышленности крепкой брони для кораблей и укрепления, особо прочной стали для пушек. Орудийные стволы начали изготавливать из хромомолибденовых и никельмолибденовых сталей, отличающихся высоким пределом упругости и в то же время поддающихся токарной обработке с высокой степенью точности. Из хромомолибденовой делали броневые снаряды, судовые валы и другие важные детали.

Фирма «Винчестер» применила эту сталь для изготовления винтовочных стволов и ствольных коробок.

Появлялось все больше тяжелых моторов. Для них нужны были крупные шариковые и роликовые подшипники, выдерживающие большую нагрузку. И для этой цели подошли хромомолибденовые и никельмолибденовые стали.

В наше время, когда ежегодно добывают из недр Земли миллионы тонн молибденовых руд, 90% всего молибдена поглощает черная металлургия.

Молибден и авиация

Когда самолеты перестали делать из дерева и парусины, понадобились не только мощные моторы и легкие металлические листы обшивки, но и жесткий каркас из металлических труб. Вначале авиация довольствовалась трубами из углеродистой стали, но размеры самолетов все росли... Потребовались трубы значительно большего диаметра, но с малой толщиной стенки. Трубы из хромованадиевой стали в принципе могли бы подойти, но эта сталь не выдерживала протяжки до нужных размеров, а в местах сварки такие трубы при охлаждении «отпускались» и теряли прочность.

Выйти из этого тупика удалось благодаря хромомолибденовой стали. Трубы из нее хорошо протягивались, прекрасно сваривались и, что главное, в тонких сечениях не «отпускались» при сварке, а, наоборот, самозакалялись на воздухе. Количество молибдена в стали, из которой их протягивали, было крайне невелико: 0,15–0,30%.

Электричество и радиотехника

Нити накаливания обычных электрических ламп делают из вольфрама, более тугоплавкого, чем все прочие металлы, и дающего наибольшую светоотдачу. Но если впасть вольфрамовую нить в стеклянный стержнек в центре лампочки, то он вскоре треснет из-за теплового расширения нити.

Когда исследовали физические свойства молибдена, то обнаружили, что у него ничтожно малый коэффициент теплового расширения. При нагреве от 25 до 500°С размеры молибденовой детали увеличатся всего на 0,0000055 первоначальной величины. И даже при нагреве до 1200°С

молибден почти не расширяется. Поэтому вольфрамовые нити накаливания стали подвешивать на молибденовых крючках, впаянных в стекло. В дальнейшем молибден сыграл еще большую роль в электровакуумной технике. К вакуумным приборам электрический ток подводится через молибденовые прутки, впаянные в специальное стекло, имеющее одинаковый с молибденом коэффициент теплового расширения (это стекло носит название молибденового).

В 20-е годы нашего века радио стало всеобщим увлечением и потребностью. Началась настоящая радиогорючка.

Радиоприемники тех лет были обычно безламповыми — детекторными. Лучшую слышимость подбирали, пробуя в разных местах контакт между стальным тонким щупом (контактной пружиной) и кристаллом молибденита.

Металлический молибден служит в радиоприемниках и в наше время. Он хорошо прокатывается в тонкие листы толщиной 0,1–0,2 мм, выдерживает сильный нагрев. Поэтому он оказался хорошим материалом для анодов радиоламп.

Жаропрочные сплавы

Техника сверхскоростных и космических полетов ставит перед металлургами задачу получать все более жаростойкие материалы. Прочность при высоких температурах зависит прежде всего от типа кристаллической решетки и, конечно, от химической природы материала. Температурный предел эксплуатации титановых сплавов 550–600°С, молибденовых — 860, а титано-молибденовых — 1500°С!

Чем объяснить столь значительный скачок? Его причина — в строении кристаллической решетки. В объемно-центрированную структуру молибдена внедряются посторонние атомы, на этот раз атомы титана. Получается так называемый твердый раствор внедрения, структуру которого можно представить так. Атомы молибдена, металла-основы, располагаются по углам куба, а атомы добавленного металла, титана, — в центрах этих кубов. Вместо объемно-центрированной кристаллической решетки появляется гранецентрированная, в которой процессы разупрочнения под действием температур происходят намного менее интенсивно.

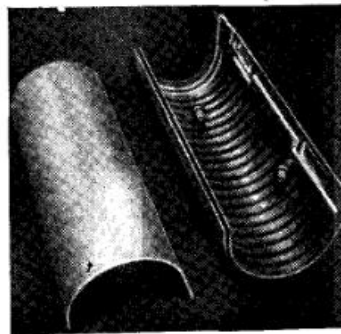
В таком целенаправленном изменении кристаллической структуры металлов состоит один из основных принципов легирования.

Другая причина столь резкого увеличения жаропрочности кроется в том, что сплавляются очень непохожие металлы — молибден и титан. Это общее правило: чем больше разница между атомами легирующего металла и металла-основы, тем прочнее образующиеся связи. Металлическая связь как бы дополняется химической.

Легирование, однако, вовсе не последнее слово в решении проблемы жаропрочных сплавов. Уже в наше время обнаружены необычайные свойства нитевидных кристаллов, или «усов». Прочность их по сравнению с металлами, обычно используемыми в технике, поразительно велика. Объясняется это тем, что кристаллическая структура усов практически лишена дефектов, и техника сверхскоростных полетов берет на вооружение усы, создавая с их помощью композиционные жаропрочные материалы. Один из таких материалов — это окись алюминия, армированная молибденовыми усами, другой представляет собой пачиненный той же арматурой технический титан. По сравнению с обычным титаном этот материал может работать в жестких условиях в 1000 раз дольше.

Что можно противопоставить огненному смерчу, обрушивающемуся на космический корабль при входе в плотные слои атмосферы? Прежде всего теплозащитную обшивку и охлаждение. Да, охлаждение, подобное в принципе охлаждению автомобильных двигателей с помощью радиаторов. Только работать здесь должны более энергоемкие процессы. Много тепла нужно на испарение веществ, но еще больше на сублимацию — перевод из твердого состояния непосредственно в газообразное. При высоких температурах сублимировать способны молибден, вольфрам, золото. Покрытие носовой части корабля молибденом или другим из перечисленных (более дорогих) металлов в значитель-

Детали ракеты, сделанные из молибденового сплава



ной мере ослабит силу огненного смерча, через который надо пройти возвращаемому аппарату космического корабля.

Другие области применения

Сплав из молибдена с вольфрамом в паре с чистым вольфрамом можно использовать для измерения температуры до 2900° С в восстановительной атмосфере. Молибденовая проволока может служить обмоткой в высокотемпературных (до 2200° С) индукционных печах, но опять-таки только не в окислительной среде.

В технике используют и вредное в принципе свойство молибдена окисляться при повышенной температуре. Молибденом пользуются для очистки благородных газов от примеси кислорода. Для этого аргон или неон пропускают над нагретой до 600—900° С молибденовой поверхностью, и она жадно впитывает кислород.

Тугоплавкий, ковкий, не тускнеющий, обладающий приятным цветом молибден получил признание у ювелиров. Им иногда заменяют драгоценную платину.

В химической промышленности молибден и соли молибденовой кислоты применяют как катализаторы. Кожевенники добавляют некоторые соединения молибдена в дубильные растворы, чтобы улучшить качество натуральной кожи.

А молибденит, который 200 лет назад не отличали от графита, в наше время иногда применяют вместо графита как высокотемпературную смазку. Ведь по кристаллической структуре он действительно подобен графиту.

И еще молибден так же, как бор, медь, марганец, цинк, — жизненно необходимый микроэлемент, обладающий специфическим действием на растительные и животные организмы. Впрочем, это тема самостоятельного рассказа. А доказывать важность и необходимость этого элемента для техники после всего, что уже рассказано, вряд ли нужно. Нельзя считать его бесполезным и для науки XX в., хотя бы потому, что благодаря молибдену был, наконец, открыт первый искусственный элемент — технеций.

МОЛИБДЕН И СТАТИСТИКА. По классификации советского геохимика В. В. Щербины, редкими считаются элементы, которых в земной коре меньше 0,001%. Следовательно, молибден, доля ко-

торого как раз 0,001% (по Ферману), — элемент не редкий. Есть у него и собственные минералы, имеющие промышленное значение (молибденит MoS_2 — важнейший из всех, повеллит CaMoO_4 , молибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и вульфенит PbMoO_4). Следовательно, не относится он и к числу рассеянных элементов. Всего известно около 20 минералов молибдена.

Добыча молибденовых руд началась лишь в 80-х годах прошлого века. До начала первой мировой войны в промышленных масштабах их добывали лишь две страны — Австралия и Норвегия. В годы войны потребность в молибдене — для получения высококачественной стали — резко возросла, мировое производство его достигло 800 т в год. К странам, добывающим молибденовую руду, прибавились США и Канада. В дальнейшем Соединенные Штаты стали почти монопольным производителем этого металла в капиталистическом мире.

Характерно, что производство молибдена в капиталистических странах росло скачкообразно: резкие пики приходится на годы больших войн. Так, в 1943 г. добывали больше молибдена, чем в 1952: 30 и 22 тыс. т соответственно.

В 1975 г. в капиталистических странах произведено 72 тыс. т молибдена, в 1980 — около 94 тыс. т.

СОВЕТСКИЙ МОЛИБДЕН. В России молибден начали добывать в начале XX в. в Забайкалье на Чикойском руднике, попавшем в концессию иностранной фирме. На месте руду не перерабатывали, а отправляли в Германию, а оттуда уже везли назад металл. С началом первой мировой войны импорт молибдена, естественно, прекратился; пришлось организовывать собственное производство. Добыча молибденовой руды на Чикойском руднике выросла, но ее все равно не хватало, и через Владивосток Россия начала ввозить австралийскую руду. Вскоре Чикойский рудник был закрыт, и добыча молибдена в Забайкалье прекратилась до 1926 г.

В 1921 г. при химическом отделе ВСНХ был организован отдел новых производств во главе с В. И. Глебовой. По ее инициативе создали «Бюро редких элементов», которое занялось прежде всего организацией производства молибдена и вольфрама из отечественных руд. Исследовательские работы возглавили профессор И. А. Каблуков и молодой химик Владимир Иванович Спицын. Вольфрам, абсолютно необходимый для производства электрических ламп, сумели получить раньше, чем молибден. Первое в стране производство молибденовой проволоки началось в 1928 г. В 1931 г. Московский электрозавод выпустил уже 70 млн. м вольфрамовой и 20 млн. м молибденовой проволоки. Добыча молибде-

новых руд в Забайкалье возобновилась в 20-е годы. Позже советские геологи обнаружили много молибденовых месторождений в Сибири, Казахстане, на Кавказе и в других районах страны.

С ЧЕГО НАЧАЛАСЬ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ. Даже после того как молибден стал играть важную роль в сталелитейной промышленности, в чистом виде он не находил практического применения. Ведь получали не монолитный металл, а порошок, переплавить который не могли: температура плавления молибдена 2620°C — и обычная футеровка печей не выдерживала...

Первую молибденовую проволоку получили лишь в 1907 г., применив «обходный маневр». Порошкообразный молибден смешивали с клейким органическим веществом, например с сахаром. Полученную массу продавливали через отверстия матрицы. Получалась клейкая нить. Поместив эту нить в атмосферу водорода (чтобы при разогреве молибден не окислился), пропускали через нить электрический ток. Нить, естественно, разогревалась, органика выгорала, а металл проплавлялся, осаждаясь на проволоке. А еще через три года Джеймс Куллидж взял патент на получение тугоплавких металлов методом металлокерамики, или порошковой металлургии. Металлический порошок смешивают с раствором глицерина в спирте. Из этой массы прессуют штабики, которые потом спекают. В случае молибдена этот процесс длится 2—3 часа при $1100\text{—}1200^{\circ}\text{C}$. Затем через полученные брикеты пропускают постоянный ток низкого напряжения. Они разогреваются и свариваются — получается компактная монолитная масса молибдена высокой чистоты. Этот способ производства тугоплавких материалов получил широчайшее распространение. Им широко пользуются и в наши дни.

МОЛИБДЕН И ЖИЗНЬ. Роль молибдена в жизни (имея в виду только биологические аспекты) двойная. Он считается необходимым микроэлементом. Его обнаружили в зеленой массе растений (около 1 мг на килограмм сухого вещества). Много молибдена оказалось в горохе и бобах. Нашли его и в различных животных организмах. Тем не менее выяснить, какова роль молибдена в обмене веществ и вообще в жизни, долгое время не удавалось.

Началось с того, что в одном из опытных хозяйств Новой Зеландии заметили, будто добавление в почву незначительных количеств молибденовых солей примерно на 30% увеличивало урожай люцерны и клевера. Вскоре выяснили, что микроколичества молибдена увеличивают активность клубеньковых бактерий и благодаря этому растения лучше усваивают азот. Особенно эффективен молибден на кислых почвах. На красноземах и буроземах, в

которых много железа, действие молибдена, напротив, минимально. Тем не менее в некоторых странах увлечение молибденовыми удобрениями приняло массовый характер, и лишь после этого открылась оборотная сторона медали. Избыток молибдена оказался вреден («все излишества от лукавого») не только для растений, но и для животных и даже для человека. Более того, оказалось, что именно молибден — виновник подагры — болезни, известной много столетий. Но почему молибден в одних случаях полезен, а в других опасен, удалось выяснить лишь в последние десятилетия.

Было установлено, что молибден входит в состав важного фермента ксантиноксидазы. Если в пище мало молибдена, то фермент этот образуется в недостаточном количестве, и организм болезненно реагирует на его нехватку.

Если же молибдена в пище больше, чем нужно, то обмен веществ тоже нарушается. Ксантиноксидаза ускоряет азотистый обмен в организме, в частности пуриновый обмен. В результате распадается пуринов образуется мочевая кислота. Если этой кислоты слишком много, то почки не успевают выводить ее из организма; тогда в суставах и мышечных сухожилиях скапливаются растворенные в этой кислоте соли. Суставы начинают болеть; начинается подагра...

ЧЕТЫРЕ СУЛЬФИДА. С серой молибден образует не только всем известный графитоподобный дисульфид MoS_2 , но и еще три соединения, получаемые лишь искусственно. Полуторный сульфид Mo_2S_3 образуется при быстром нагревании дисульфида до $1700\text{—}1800^{\circ}\text{C}$. Как и дисульфид, он серого цвета, но с игольчатыми кристаллами. Совсем иначе выглядят пента- (Mo_2S_5) и трисульфид (MoS_3). Это аморфные вещества темно-коричневого цвета. Кроме MoS_2 , практически применяют лишь MoS_3 , да и то редко. Он используется в аналитической химии и в производстве молибдена — для извлечения последнего из бедных растворов и отделения его от вольфрама.

ТЕХНЕЦИЙ



В 1936 г. еще совсем молодой итальянский физик Эмилио Сегре же нился и уехал из Рима. Он держал путь в Палермо, древнюю столицу Сицилии, где в местном университете ему были предоставлены кафедра и должность декана физического факультета.

В Риме Сегре работал в лаборатории Энрико Ферми, участвовал в знаменитых нейтронных опытах, в ходе которых впервые в мире уран обстреливали потоком нейтронов.

Итальянские физики считали, что таким путем можно будет получить новые химические элементы, более тяжелые, чем уран.

Кусок облученного молибдена

Естественно, что, отправляясь в Палермо, Сегре надеялся продолжить работы, связанные с радиоактивностью и поиском новых элементов, хотя оснований для таких надежд было немного. Во всех странах в те годы радиоактивные материалы представляли большую ценность, а итальянские лаборатории были крайне бедны — Муссолини сразу вспоминал о дефиците бюджета, когда речь заходила о науке. Достаточно сказать, что на упоминавшиеся уже нейтронные опыты Ферми было отпущено всего 100 долларов...

Но безвыходные положения бывают крайне редко, и Сегре нашел выход. В конце того же 1936 г. он отправился в Америку, в Калифорнийский университет, и смог привезти оттуда кусок облученного в циклотроне молибдена.

Здесь мы должны сделать небольшое, чисто физическое отступление, иначе будет непонятно, почему этот кусок молибдена был так нужен Сегре. Из молибдена был сделан «зуб» отклоняющей пластины первого в мире, маломощного по нынешним масштабам, циклотрона. Циклотрон — это машина, ускоряющая движение заряженных частиц, например дейтронов — ядер тяжелого водорода, дейтерия. Частицы разгоняются высокочастотным электрическим

Профессор Эмилио Сегре (р. 1905) — первооткрыватель технеция. Снимок сделан осенью 1969 г. в Ленинграде на X юбилейном Менделеевском съезде, участником которого был Сегре



полем по спирали и с каждым витком приобретают все большую энергию. Поток таких частиц обрушивается на мишень, сделанную из вещества, которое нужно облучить.

Всем, кто когда-либо работал на циклотроне, хорошо известно, как трудно бывает вести эксперимент, если мишень установлена непосредственно в вакуумной камере циклотрона. Значительно удобнее работать на выведенном пучке, в специальной камере, где можно разместить всю необходимую аппаратуру. Но вытащить пучок из циклотрона далеко не просто. Делается это с помощью специальной отклоняющей пластины, на которую подано высокое напряжение. Пластина устанавливается на пути разогнанного уже пучка частиц и отклоняет его в нужном направлении. Расчет наилучшей конфигурации пластины — целая наука. Но несмотря на то что пластины для циклотронов изготавливают и устанавливают с максимальной точностью, ее лобовая часть, или «зуб», поглощает примерно половину ударов нейтронов. Естественно, «зуб» разогревается от ударов, потому его и сейчас делают из тугоплавкого молибдена.

Но так же естественно, что частицы, поглощенные материалом зуба, должны вызвать в нем ядерные реакции, более или менее интересные для физиков. Сегре считал, что в молибдене возможна исключительно интересная

ядерная реакция, в результате которой может быть, наконец, по-настоящему открыт много раз открывавшийся и неизменно «закрывавшийся» прежде элемент № 43.

От ильменита до мазурия

Элемент № 43 искали давно. И долго. Искали его в рудах и минералах, преимущественно марганцевых. Менделеев, оставляя в таблице пустую клетку для этого элемента, называл его экамарганцем. Впрочем, первые претенденты на эту клетку появились еще до открытия периодического закона. В 1846 г. из минерала ильменита был якобы выделен аналог марганца — ильменит. После того как ильменит «закрыли», появились новые кандидаты: дэвий, люций, ницпоний. Но и они оказались «джеэлементами». Сорок третья клетка таблицы Менделеева продолжала пустовать.

В 20-х годах нашего века проблемой экамарганца и двимарганца (эка означает «один», дви — «два»), т. е. элементов № 43 и 75, занялись прекрасные экспериментаторы супруги Ида и Вальтер Ноддак. Проследив закономерности изменения свойств элементов по группам и периодам, они пришли к казавшейся крамольной, но по существу верной мысли, что сходство марганца и его эка- и див-аналогов намного меньше, чем считали раньше, что разумнее искать эти элементы не в марганцевых рудах, а в сырой платине и в молибденовых рудах.

Эксперименты супругов Ноддак продолжались много месяцев. В 1925 г. они объявили об открытии новых элементов — мазурия (элемент № 43) и рения (элемент № 75). Символы новых элементов заняли пустующие клетки менделеевской таблицы, но впоследствии оказалось, что лишь одно из двух открытий совершилось в действительности. За мазурий Ида и Вальтер Ноддак приняли примеси, не имеющие ничего общего с элементом № 43.

Символ Ма стоял в таблице элементов больше 10 лет, хотя еще в 1934 г. появились две теоретические работы, которые утверждали, что элемент № 43 нельзя обнаружить ни в марганцевых, ни в платиновых, ни в каких-либо иных рудах. Речь идет о правиле запрета, сформулированном почти одновременно немецким физиком Г. Маттаухом и советским химиком С. А. Щукаревым.

«Запрещенный» элемент и ядерные реакции

Вскоре после открытия изотопов было установлено и существование изобаров. Заметим, что изобар и изобара — понятия, столь же далекие, как графин и графиня. Изобарами называют атомы с одинаковыми массовыми числами, принадлежащие разным элементам. Пример нескольких изобаров: ^{93}Zr , ^{93}Nb , ^{93}Mo .

Смысл правила Маттауха — Щукарева в том, что у стабильных изотопов с нечетными номерами не может быть стабильных же изобаров. Так, если изотоп элемента № 41 ниобий-93 стабилен, то изотопы соседних элементов — цирконий-93 и молибден-93 — должны быть обязательно радиоактивными. Правило распространяется на все элементы, в том числе и на элемент № 43.

Этот элемент расположен между молибденом (атомная масса 95,92) и рутением (атомная масса 101,07). Следовательно, массовые числа изотопов этого элемента не должны выйти за пределы диапазона 96—102. Но все стабильные «вакансии» этого диапазона заняты. У молибдена стабильны изотопы с массовыми числами 96, 97, 98 и 100, у рутения — 99, 101, 102 и некоторые другие. Это значит, что у элемента № 43 не может быть ни одного нерадиоактивного изотопа. Впрочем, из этого вовсе не следует, что его нельзя найти в земной коре: существуют же радий, уран, торий.

Уран и торий сохранились на земном шаре благодаря огромному времени жизни некоторых их изотопов. Прочие радиоактивные элементы — это продукты их радиоактивного распада. Элемент № 43 можно было бы обнаружить только в двух случаях: или если у него есть изотопы, период полураспада которых измеряется миллионами лет, или если его долгоживущие изотопы образуются (и достаточно часто) при распаде элементов № 90 и 92.

На первое Сегре не рассчитывал: существовать долгоживущие изотопы элемента № 43, их бы нашли раньше. Второе тоже маловероятно: большинство атомов тория и урана распадаются, испуская альфа-частицы, и цепочка таких распадов заканчивается стабильными изотопами свинца, элемента с атомным номером 82. Более легкие элементы при альфа-распаде урана и тория образоваться не могут.

Правда, есть другой вид распада — спонтанное деление, при котором тяжелые ядра самопроизвольно делятся на два осколка примерно одинаковой массы. При спонтанном делении урана ядра элемента № 43 могли бы образоваться, но таких ядер было бы очень мало: в среднем спонтанно делится одно ядро урана из двух миллионов, а из ста актов спонтанного деления ядер урана элемент № 43 образуется лишь в двух. Впрочем, этого Эмилио Сегре тогда не знал. Спонтанное деление было открыто лишь спустя два года после открытия элемента № 43.

Как же нашли технеций

Сегре вез через океан кусок облученного молибдена. Но уверенности, что в нем будет обнаружен новый элемент, не было, да и не могло быть. Были «за», были и «против».

Падая на молибденовую пластину, быстрый дейтрон довольно глубоко пропикает в ее толщу. В некоторых случаях один из дейтронов может слиться с ядром атома молибдена. Для этого прежде всего необходимо, чтобы энергии дейтрона хватило для преодоления сил электрического отталкивания. А это значит, что циклотрон должен разогнать дейтрон до скорости около 15 тыс. км/сек. Составное ядро, образующееся при слиянии дейтрона и ядра молибдена, неустойчиво. Оно должно избавиться от избытка энергии. Поэтому, едва произошло слияние, из такого ядра вылетает нейтрон, и бывшее ядро атома молибдена превращается в ядро атома элемента № 43.

Природный молибден состоит из шести изотопов, значит, в принципе в облученном куске молибдена могли быть атомы шести изотопов нового элемента. Это важно потому, что одни изотопы могут быть короткоживущими и оттого неуловимыми химически, тем более что со времени облучения прошло больше месяца. Зато другие изотопы нового элемента могли «выжить». Их-то и надеялся обнаружить Сегре.

На этом, собственно, все «за» кончались. «Против» было значительно больше.

Против исследователей работало незнание периодов полураспада изотопов элемента № 43. Могло ведь случиться и так, что ни один изотоп элемента № 43 не существует больше месяца. Против исследователей работали и

«попутные» ядерные реакции, в которых образовывались радиоактивные изотопы молибдена, ниобия и некоторых других элементов.

Выделить минимальное количество неизвестного элемента из радиоактивной многокомпонентной смеси очень сложно. Но именно это предстояло сделать Сегре и его немногочисленным помощникам.

Работа началась 30 января 1937 г. Прежде всего выяснили, какие частицы излучает молибден, побывавший в циклотроне и пересекший океан. Он излучал бета-частицы — быстрые ядерные электроны. Когда около 200 мг облученного молибдена растворили в царской водке, бета-активность раствора оказалась примерно такой же, как у нескольких десятков граммов урана.

Неизвестная прежде активность была обнаружена, оставалось определить, кто же ее «виновник».

Сначала из раствора химическим путем выделили радиоактивный фосфор-32, образовавшийся из примесей, которые были в молибдене. Затем тот же раствор подвергли «перекрестному допросу» по строке и столбцу менделеевской таблицы. Носителями неизвестной активности могли быть изотопы ниобия, циркония, рения, рутения, самого молибдена, наконец. Только доказав, что ни один из этих элементов не причастен к испускаемым электронам, можно было говорить об открытии элемента № 43.

Два метода были положены в основу работы: один — логический, метод исключения, другой — широко применяемый химиками для разделения смесей метод «посетелей», когда в раствор, содержащий, по-видимому, тот или иной элемент, «подсовывается» соединение этого элемента или другого, сходного с ним по химическим свойствам. И если вещество-носитель выводится из смеси, оно уносит оттуда «родственные» атомы.

В первую очередь исключили ниобий. Раствор выпарили, и полученный осадок вновь растворили, на этот раз в гидроокиси калия. Некоторые элементы остались в нерастворенной части, но неизвестная активность перешла в раствор. И тогда к нему добавили ниобат калия, чтобы стабильный ниобий «увел» радиоактивный. Если, конечно, тот присутствовал в растворе. Ниобий ушел — активность осталась. Такому же испытанию подвергли цирконий. Но и циркониевая фракция оказалась неактивной.

Затем осадили сульфид молибдена, но активность по-прежнему оставалась в растворе.

После этого началось самое сложное: предстояло разделить неизвестную активность и рений. Ведь примеси, содержащиеся в материале «зуба», могли превратиться не только в фосфор-32, но и в радиоактивные изотопы рения. Это казалось тем более вероятным, что именно соединение рения вынесло из раствора неизвестную активность. А как выяснили еще супруги Ноддак, элемент № 43 должен быть похож на рений больше, чем на марганец или любой другой элемент. Отделить неизвестную активность от рения — значило найти новый элемент, потому что все другие «кандидаты» уже были отвергнуты.

Эмилио Сегре и его ближайший помощник Карло Перье смогли это сделать. Они установили, что в солянокислых растворах (0,4–5-нормальных) носитель неизвестной активности выпадает в осадок, когда через раствор пропускают сероводород. Но одновременно выпадает и рений. Если же осаждение вести из более концентрированного раствора (10-нормального), то рений выпадает в осадок полностью, а элемент, несущий неизвестную активность, лишь частично.

Напоследок, для контроля, Перье поставил опыты по отделению носителя неизвестной активности от рутения и марганца. И тогда стало ясно, что бета-частицы могут излучаться лишь ядрами нового элемента, который назвали технецием (от греческого *τεχνη*, что значит «искусственный»).

Эти опыты были закончены в июне 1937 г.

Так был воссоздан первый из химических «динозавров» — элементов, некогда существовавших в природе, но полностью «вымерших» в результате радиоактивного распада.

Позже удалось обнаружить в земле крайне незначительные количества технеция, образовавшегося в результате спонтанного деления урана. То же, кстати, произошло с нептунием и плутонием: сначала элемент получили искусственно, а уже потом, изучив его, сумели найти в природе.

Сейчас технеций получают из осколков деления урана-235 в ядерных реакторах. Правда, выделить его из массы осколков непросто. На килограмм осколков приходится

около 10 г элемента № 43. В основном это изотоп технеций-99, период полураспада которого равен 212 тыс. лет. Благодаря накоплению технеция в реакторах удалось определить свойства этого элемента, получить его в чистом виде, исследовать довольно многие его соединения. В них технеций проявляет валентность 2+, 3+ и 7+. Так же, как и рений, технеций — металл тяжелый (плотность 11,5 г/см³), тугоплавкий (температура плавления 2140° С), химически стойкий.

Несмотря на то что технеций — один из самых редких и дорогих металлов (намного дороже золота), он уже принес практическую пользу.

Чем полезен технеций

Ущерб, наносимый человечеству коррозией, огромен. В среднем каждая десятая доменная печь работает на «покрытие расходов» от коррозии. Есть вещества-ингибиторы, замедляющие коррозию металлов. Самыми лучшими ингибиторами оказались пертехнаты — соли технециевой кислоты HTcO_4 . Добавка одной десятитысячной моля TcO_4^- предотвращает коррозию железа и малоуглеродистой стали — важнейшего конструкционного материала.

Широкому применению пертехнатов препятствуют два обстоятельства: радиоактивность технеция и его высокая стоимость. Это особенно досадно потому, что аналогичные соединения рения и марганца не предотвращают коррозии.

У элемента № 43 есть еще одно уникальное свойство. Температура, при которой этот металл становится сверхпроводником (11,2 К), выше, чем у любого другого чистого металла. Правда, эта цифра получена на образцах не очень высокой чистоты — всего 99,9%. Тем не менее есть основания полагать, что сплавы технеция с другими металлами окажутся идеальными сверхпроводниками. (Как правило, температура переходов в состояние сверхпроводимости у сплавов выше, чем у технически чистых металлов.)

Пусть не так утилитарно, но полезную службу сослужил технеций и астрономам. Его обнаружили спектральными методами на некоторых звездах, например на звезде R созвездия Андромеды. Судя по спектрам, элемент

№ 43 распространен там не меньше, чем цирконий, ниобий, молибден, рутений. Это значит, что синтез элементов во Вселенной продолжается и сейчас.

Интервью с Эмилио Сегре

На X юбилейном Менделеевском съезде (Ленинград, сентябрь 1969 г.) первооткрыватель технеция лауреат Нобелевской премии профессор Эмилио Сегре дал интервью корреспондентам журнала «Химия и жизнь» В. К. Черниковой и Д. Н. Осокиной. В беседе принимала участие и г-жа Сегре. Воспроизводим это интервью с небольшими сокращениями.

Профессор Сегре, вам посчастливилось долгое время работать с замечательным ученым Энрико Ферми. Какое из ваших личных воспоминаний о нем особенно вам дорого?

Ферми был внешне самым непримечательным человеком в мире. Говорят, что у гениев страньше характеры, что это люди немного не в себе... Ферми — совершенно противоположный пример этому. Только одна вещь его отличала. Он делал очень мало ошибок, он почти совсем не делал ошибок! Он работал по четырнадцать часов ежедневно. Он писал и говорил не очень изящно, но очень ясно и четко... всегда. И он был очень терпимым и никогда не сердился... Он на самом деле производил глубокое впечатление и оказывал большое влияние на всех, кто с ним работал.

И еще вот что — это нельзя забыть: он был неутомим, неутомим во всем, не только в работе... Мог играть в теннис после обеда, в самую страшную жару — это в Нью-Йорке. И его партнеры уже теряли силы, а он словно не чувствовал никакой усталости и даже шутил с нами: «Вы же еще так молоды!»

Если вы знаете, есть очень милая книга Лауры Ферми «Атомы у нас дома», которая дает представление о Ферми. Я сейчас тоже написал о нем книгу — как об ученом-физике.

Рассказываете ли вы в своей книге о том, как было открыто деление урана?

Да, но совсем немного. Только то, что мы сами видели и что связано с нашими работами в Риме. Когда мы в Риме в тридцать четвертом облучали уран нейтронами, деление происходило совершенно заведомо, оно не могло не происходить! Но мы его не увидели. Это совершенная загадка, почему мы не открыли деление! Почему понадобилось еще почти пять лет, чтобы явление распознали... Можно сказать, что это довольно таинственная история, но так было.

Над чем вы сейчас работаете?

В радиационной лаборатории в Беркли руковожу группой физиков. Мы занимаемся физикой элементарных частиц. Например, ищем очень редкие виды распада частиц. Одна и та же частица миллион раз распадается одним путем, а один раз из миллиона — другим... Вот мы и стараемся найти следы этих редких распадов. Мы чувствуем, что это достаточно важно — проверить, существуют ли такие редкие виды распада. В прошлые годы было несколько сюрпризов — распады, которые абсолютно запрещены теорией и которые не допускались не только нами, но и другими исследователями... Мы также исследуем атомы, в которых электроны заменены мезонами, — эти атомы называются мезоатомами.

Как вы оцениваете современную ситуацию в той области науки, в которой работаете?

В физике элементарных частиц сейчас есть многое от той ситуации, которая складывалась с химическими элементами во времена Менделеева... Конечно, сейчас уже нельзя применить старые методы... Методы решения должны быть другими, но некая классификация, подобная по природе периодическому закону, некая организация всех элементарных частиц, которые уже известны, — это должно быть сделано. И это будет в обозримом будущем.

Г-жа Сегре, разделяете ли вы научные интересы мужа, приходилось ли вам работать вместе с ним?

Это было так давно, в Палермо, когда Сегре впервые искусственно получил элемент № 43 — технеций. Я была тогда простым техническим работником у него в лаборатории. А потом, когда мы поженились и у нас появились дети, за ними надо было ухаживать... Совместная работа кончилась.

Профессор Сегре: Я должен сказать, что много раз в своей жизни видел мрачную картину, когда муж и жена, оба физики, соревновались в работе. Ужасная вещь! Женщины, как правило, более честолюбивы, и в этих случаях держат в руках плетку о семи хвостах...

Г-жа Сегре, не считаете ли вы, что быть женой известного ученого не совсем легкая участь?

Это имеет свои преимущества и свои недостатки. В общем могу сказать, что мы прожили хорошую жизнь вместе. Но, конечно, не всегда было легко... Сегре очень мало времени уделяет семье, он всегда занят работой, только работой...

Профессор Сегре: Быть ученым — в этом нет ничего особенного. Все профессии требуют полной отдачи. Если вы хотите быть

генералом, вы должны идти на войну. Если хотите быть исследователем, вы должны идти исследовать.

Г-жа Сегре: Один известный итальянский ученый сказал мне, когда мы с Эмилио поженились: «До тех пор, пока вы будете оставлять его со своими игрушками, он будет счастлив...» Я запомнила эти слова. Потом мне часто приходилось выслушивать жен молодых итальянских ученых, которые стажировались у нас в Беркли. Они жаловались, что у мужей совсем нет для них времени. И я говорила им, что если мужья отдают свое время делу, которое их интересует, не стоит пытаться занять их чем-то другим...

Есть ли у вашего мужа любимые и нелюбимые вами привычки?

Я никогда не старалась изменить его привычки, потому что очень трудно изменить что-либо во взрослом человеке... У него есть привычки, которые доставляют нам обоим радость. Это любовь к путешествиям. В конце недели мы берем палатку, спальные мешки и едем... Мы проводим много времени, собирая цветы. Особенно белые цветы. Муж их любит больше всего. И еще он очень любит рыбную ловлю. Я не интересуюсь рыбной ловлей, но терплю это...

Профессор Сегре, когда вы впервые услышали о физике?

Когда мне было пять-шесть лет. У нас дома была одна хорошая книжка... с описанием всяких опытов. Такая хорошая книжка, что мама учила меня по ней грамматике...

Занимались ли вы в детстве опытами, экспериментами?

Конечно, конечно!

Читаете ли вы фантастику?

Нет.

Кто ваш любимый актер?

Пожалуй... Пожалуй, Анна Маньяни.

А любимая книга?

Г-жа Сегре: Сегре читает всегда, читает все, что угодно, читает очень много...

Профессор Сегре: Самая любимая... Самую любимую назвать трудно. Из того, что читал за последнее время, — «Мертвые души» Гоголя. А еще, пожалуй, «Капитанская дочка»...

Выступаете ли вы как автор научно-популярных произведений? Пишете ли для молодых?

Я писал статьи для журнала «Science» — это не для детей. И иногда для газет.

Ваше любимое «не ваше» открытие?

Ну, хотя бы квантовая механика. Я больше всего люблю то, что сделал в ней Шредингер.

А свое?

Знаете, открытия — как дети. Как выделить любимого? Конечно, все же бывают симпатии, они есть и у меня. Это работы простые, элегантные, которые легко дались. Когда я закончил учебу, я провел некоторые спектрографические работы на запрещенных линиях... Я любил эту работу всю мою жизнь, потому что это была первая оригинальная работа, сделанная мною. Она убедила меня — мне тогда было уже 24 года, — что я могу быть физиком.

Еще я люблю открытие технеция, потому что оно было сделано очень простыми средствами, в провинциальном университете, куда я только что приехал новым профессором. Все это случилось при довольно неожиданных обстоятельствах...

Последний вопрос: какие пожелания вы передали бы через наш журнал молодым читателям, которые хотят пойти в науку?

Найти в науке свой интерес! Самое главное — найти для себя самое интересное в жизни. Независимо от того, что думают другие — важно это или нет... Найти свою точку зрения, свое призвание! Стать Менделеевым трудно, но Менделеев может служить примером для многих...



РУТЕНИЙ

Для начала несколько фактов, характеризующих особое положение рутения среди всех химических элементов.

Рутений — один из аналогов платины. Он самый легкий и, если можно так выразиться, самый «неблагородный» из платиновых металлов.

Рутений — самый «многовалентный» элемент: он может существовать по

крайней мере в девяти валентных состояниях.

Рутений — первый элемент, который позволял связать азот воздуха в химическое соединение (комплексное соединение рутения), подобно тому как это делают некоторые бактерии. Еще в 1962 г. одному из авторов этой статьи удалось получить комплексное соединение рутения с молекулярным азотом. Состав этого комплекса $[(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]\text{Cl}_6$. В 1965 г. канадский ученый Альберт Аллен получил более простое соединение (тоже комплексное) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$.

Рутений образуется при работе ядерных реакторов и при взрыве атомных бомб. Это один из наиболее неприятных осколочных элементов.

Рутений — элемент, открытый в нашей стране в 1844 г. и названный в честь нашей страны. Ruthenia — по-латыни Россия. Автором открытия был профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус.

Рутений ставит сегодня перед химиками как минимум три проблемы. О них и будет рассказано в этой статье.

Проблема № 1:

как избавиться от рутения

У рутения немало ценных и интересных свойств. По многим механическим, электрическим и химическим характеристикам он может соперничать со многими металлами и даже с платиной и золотом. Однако в отличие от этих металлов рутений очень хрупок, и поэтому изготовить из него какие-либо изделия пока не удастся. По-видимому, хрупкость и неподатливость рутения механической обработке объясняются недостаточной чистотой

образцов, подвергаемых испытаниям. Физические свойства этого металла очень сильно зависят от способа получения, а выделить рутений высокой чистоты пока еще не удалось никому. Попытки получить чистый рутений спеканием в брикетах, зонной плавкой и другими методами не привели к положительным результатам. По этой причине до сих пор точно не установлены такие техниче-ские характеристики, как предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Лишь недавно точно определена температура плавления рутения — 2250°C , а точка его кипения лежит где-то в районе 4900°C . Металлический рутений очень активно сорбирует водород. Обычно эталоном водородного сорбента считается палладий, кубический сантиметр которого поглощает 940 см^3 водорода. Поглотительная способность рутения выше. Он сорбирует 1500 объемов водорода.

Еще одно немаловажное свойство рутения: при температуре $0,47\text{ K}$ он становится сверхпроводником.

Компактный металлический рутений не растворяется в щелочах, кислотах и даже в кипящей царской водке, но частично растворяется в азотной кислоте с добавками сильных окислителей — перхлоратов или броматов. Рутений можно растворить в щелочной среде гипохлоритами или в кислой среде электрохимическим методом.

При нагревании на воздухе рутений начинает частично окисляться. Максимальная скорость окисления наблюдается при 800°C . До температуры 1000°C рутений всегда окисляется только в двуокись RuO_2 , но если нагревать его до 1200°C и выше, он начинает превращаться в летучую четырехокись RuO_4 , проявляя высшую валентность $8+$.

RuO_4 — очень интересное соединение. В обычных условиях это золотисто-желтые игольчатые кристаллы, которые уже при 25°C плавятся, превращаясь в коричнево-оранжевую жидкость со специфическим запахом, похожим на запах озона. При соприкосновении с малейшими следами большинства органических веществ четырехокись рутения моментально взрывается. В то же время она хорошо растворяется в хлороформе и четыреххлористом углероде. RuO_4 ядовита: при длительном вдыхании ее паров у человека начинается головокружение, бывают приступы рвоты и удушья. У некоторых химиков, работавших с четырехокисью рутения, развивалась экзема.

Способность рутения к образованию четырехокиси сыграла существенную роль в химии этого элемента. Путем перевода в летучую RuO_4 удается отделить рутений от других благородных и неблагородных металлов и после ее восстановления получить наиболее чистый рутений. Этим же способом удаляют из родия, иридия и платины примеси рутения.

Но не металлургия сделала проблему борьбы с рутением столь актуальной. Проблема № 1 поставлена перед учеными атомной техникой.

Радиоактивные изотопы рутения в природе не существуют, но они образуются в результате деления ядер урана и плутония в реакторах атомных электростанций, подводных лодок, кораблей, при взрывах атомных бомб. Большинство радиоактивных изотопов рутения недолговечны, но два — рутений-103 и рутений-106 — имеют достаточно большие периоды полураспада (39,8 суток и 1,01 года) и накапливаются в реакторах. Знаменательно, что при распаде плутония изотопы рутения составляют до 30% общей массы всех осколков деления. С теоретической точки зрения этот факт безусловно интересен. В нем даже есть особая «изюминка»: осуществилась мечта алхимиков — неблагородный металл превратился в благородный. Действительно, в наши дни предприятия по производству плутония выбрасывают десятки килограммов благородного металла рутения. Но практический вред, наносимый этим процессом атомной технике, не окупился бы даже в том случае, если бы удалось применить с пользой весь рутений, полученный в ядерных реакторах.

Чем же так вреден рутений?

Одно из главных достоинств ядерного горючего — его воспроизводимость. Как известно, при «сжигании» урановых блоков в ядерных реакторах образуется новое ядерное горючее — плутоний. Одновременно образуется и «зола» — осколки деления ядер урана, в том числе и изотопы рутения. Зола, естественно, приходится удалять. Мало того, что ядра осколочных элементов захватывают нейтроны и обрывают ценную реакцию, они еще создают уровни радиации, значительно превышающие допустимые. Основную массу осколков отделить от урана и плутония относительно легко, что и делается на специальных заводах, а вот радиоактивный рутений доставляет много неприятностей.

Плутоний, неизрасходованный уран и осколки разделяют на специальных установках. Первая стадия разделения — растворение урановых блоков в азотной кислоте. Здесь и начинаются неприятности с рутением. При растворении часть его превращается в комплексные нитрозосоединения, в основе которых трехвалентная группировка $(RuNO)^{3+}$. Эта группировка образует в азотной кислоте комплексные соединения всевозможного состава. Они взаимодействуют между собой или с другими ионами, находящимися в растворе, гидролизуются или даже объединяются в неорганические полимерные молекулы. Комплексы совершенно разные, но разделить и идентифицировать их очень трудно. Бесконечное разнообразие свойств нитрозосоединений рутения ставит перед химиками и технологами множество сложнейших вопросов.

Существует несколько методов отделения осколков от плутония и урана. Один из них ионообменный. Раствор, содержащий различные ионы, проходит через систему ионообменных аппаратов. Смысл этой операции состоит в том, что уран и плутоний задерживаются ионитами в аппаратах, а прочие элементы свободно проходят через всю систему. Однако рутений уходит лишь частично. Часть его остается на ионообменнике вместе с ураном.

В другом методе — осадительном — уран переводится в осадок специальными реактивами, а осколки остаются в растворе. Но вместе с ураном в осадок переходит и часть рутения.

При очистке методом экстракции уран извлекается из водного раствора органическими растворителями, например эфирами фосфорорганических кислот. Осколки остаются в водной фазе, но не все — рутений частично переходит в органическую фазу вместе с ураном.

Трудностей очистки ядерного горючего от рутения пытались избежать, применяя сухие методы, исключая растворение урановых блоков. Вместо азотной кислоты их обрабатывали фтором. Предполагалось, что уран при этом перейдет в летучий гексафторид и отделится от нелетучих фторидов осколочных элементов. Но рутений и тут остался верен себе. Оказалось, он тоже образует летучие фториды.

Трудности с рутением преследуют технологов и на следующих стадиях работы с делящимися материалами. При улавливании осколков из сбросных растворов большую часть посторонних элементов удается перевести в осадок,

а рутений опять-таки частично остается в растворе. Не гарантирует его удаление и биологическая очистка, когда сбросные растворы сливают в специальные бессточные водоемы.

Рутений начинает постепенно мигрировать в грунт, создавая опасность радиоактивного загрязнения на больших расстояниях от водоема. То же самое происходит при захоронении осколков в шахтах на большой глубине. Радиоактивный рутений, обладающий (в виде растворимых в воде нитрозосоединений) чрезвычайной подвижностью, или, правильнее сказать, миграционной способностью, может уйти с грунтовыми водами очень далеко.

Проблема очистки — дезактивация оборудования, одежды и т. д. — от радиорутения также имеет свою специфику. В зависимости от того, в каком химическом состоянии находился рутений, его либо удается легко отмыть и удалить, либо он дезактивируется с большим трудом.

Борьбе с радиоактивным рутением уделяют много внимания физики, химики, технологи и особенно радиохимики многих стран. На I и II Международных конференциях по мирному использованию атомной энергии в Женеве этой проблеме было посвящено несколько докладов. Однако до сих пор нет оснований считать борьбу с рутением окончательной успешно, и, видимо, химикам придется еще немало поработать для того, чтобы эту проблему можно было перевести в категорию окончательно решенных.

Проблема № 2:

дальнейшее изучение химии рутения и его соединений

Необычайная актуальность проблемы № 1 заставляет исследователей все глубже проникать в химию рутения и его соединений. Открытие радиорутения в продуктах деления ядерного горючего послужило мощным толчком для многочисленных работ по химии рутения, сделало его объектом пристального внимания. Раньше им занимались не так уж много.

В 1844 г. профессор химии Казанского университета Карл Карлович Клаус получил из сырой платины 6 г неизвестного серебристо-белого металла, определил его атомную массу, основные физико-химические константы и отдельные свойства некоторых его соединений. Рутений стал 57-м элементом, известным химикам.

Карл Карлович Клаус (1796—1864) — русский химик, профессор Казанского университета, открывший в 1844 г. последний из элементов платиновой группы — рутений. Клаус начал свою работу в Прибалтике, а открытие, принесшее ему всемирную известность, сделал, работая уже в Казани, при исследовании уральской самородной платины



Разработкой отдельных вопросов химии рутения в различные годы занимались многие известные химики: Берцелиус, Сент-Клер Девиль, Дебрэ, Реми, Вернер и др. Было установлено, что по некоторым химическим свойствам рутений близок к железу, а по другим — к родию и особенно к осмию, что он может проявлять несколько валентностей, что устойчивый окисел рутения имеет формулу RuO_2 .

Рутений — редкий и очень рассеянный элемент. Известен единственный минерал, который он образует в естественных условиях. Это лаурит RuS_2 — очень твердое тяжелое вещество черного цвета, встречающееся в природе крайне редко. В некоторых других природных соединениях рутений — всего лишь изоморфная примесь, количество которой, как правило, не превышает десятых долей процента. Небольшие примеси соединений рутения были обнаружены в медно-пикелевых рудах канадского месторождения Седбери, а потом и на других рудниках.

Академик А. Е. Ферсман нашел следы рутения в изверженных кислых породах и многих минералах. Однако вопрос о рассеянии рутения при разрушении горных пород и его дальнейшей судьбе до сих пор до конца не изучен. Его решение осложняется тем, что рутений, с одной стороны, дает труднорастворимые окислы, которые накапливаются в остатках горных пород, а с другой стороны, ми-

неральные и поверхностные воды растворяют часть рутения, он переходит в раствор и рассеивается. Сильные адсорбенты и биохимические агенты могут вновь концентрировать рутений из растворов. Так, повышенные концентрации рутения обнаружены в минерале пиролюзите MnO_2 . Способностью накапливать этот элемент обладают также некоторые виды растений, в частности он концентрируется в корнях бобовых.

Одно из самых замечательных химических свойств рутения — его многочисленные валентные состояния. Легкость перехода рутения из одного валентного состояния в другое и обилие этих состояний приводят к чрезвычайной сложности и своеобразию химии рутения, которая до сих пор изобилует множеством белых пятен.

Посмотрите, как многочисленны соединения рутения, представленные ниже, сколько среди них сложных и еще мало изученных соединений (символом М обозначены одновалентные металлы).

Валентное состояние рутения в соединениях

8
7
6
5
4
3
2
1
0

Примеры соединений

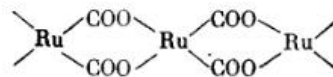
RuO_4 ; $RuO_4 \cdot PCl_5$
 $M[RuO_4]$
 $M_2[RuO_4]$; $M_2[RuF_8]$, RuF_6
 $M[RuF_6]$; RuF_5
 $RuCl_4$; RuO_2 ; $M_2[RuCl_6]$
 $RuCl_3$; $M_3[RuCl_6]$
 $M_2[RuCl_4]$; $M_4[Ru(CN)_6]$
 $Ru(CO)_nBr$
 $Ru(CO)_n$

Очень немногие ученые систематически занимались химией рутения. Некоторые из них опубликовали по одной-две работы и занялись другими элементами, а иные, не в силах справиться с лавиной постоянно возникающих новых и новых вопросов, оставляли свои работы по рутению даже не доведенными до конца. Именно по этой причине мы считаем себя обязанными упомянуть в этой статье имя очень рано умершего советского ученого Сергея Михайловича Старостина, который всю свою жизнь посвятил изучению химии рутения и его соединений. Это он установил, что огромные трудности, возникающие при отделении рутения от плутония и урана, связаны с образованием и свойствами нитрозокомплексов рутения.

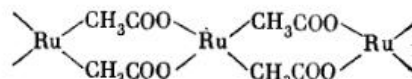
Но вернемся к многочисленным валентностям рутения. Ознакомившись с его соединениями, вы встретились с девятью валентностями — от нуля до восьми. Казалось бы, куда больше! Но это еще не все. Рутений способен и к образованию соединений с кратными связями, в создании которых участвует не одна, а несколько пар электронов. Помимо ковалентных связей, образующихся благодаря спариванию свободного электрона рутения с электроном любого другого атома, этот элемент может образовывать и более сложные — дативные и донорно-акцепторные связи. Например, установлено, что в соединении $K_4(Ru_2OCl_{10}) \cdot H_2O$ связь $Ru \rightleftharpoons O \rightleftharpoons Ru$ ($2 \times 1,8 \text{ \AA}$) кратная. Она более короткая и прочная, чем одинарная $Ru-O$.

В образовании нитрозокомплексов рутения участвуют связи всех трех видов. Присутствие в этих соединениях нитрозогруппы приводит к образованию рутением очень устойчивой 18-электронной конфигурации инертного газа криптона, что объясняет необычайно высокую химическую и термическую стойкость нитрозокомплексов рутения — соединений, представляющих наибольший интерес для атомной техники. Валентность рутения в его нитрозокомплексах следует считать равной четырем; это наиболее устойчивая валентная форма рутения.

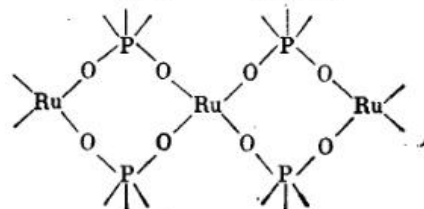
Помимо всего прочего, рутений может образовывать длинноцепочечные полимерные молекулы. Для него характерно образование цепей, аналогичных силиконовым: $-Ru-O-Ru-O-Ru-O-$. Кроме того, доказано существование полимерных соединений, построенных так:



так:



или так:



Некоторые ученые предполагают, что удастся выделить и неорганические полимеры на основе нитрозокомплексов рутения.

Несколько десятилетий назад комплексные соединения рутения сослужили теории химии важную службу, став прекрасной моделью, с помощью которой Вернер создал свою знаменитую координационную теорию. Возможно, полимерные соединения рутения послужат моделью и для создания теории неорганических полимеров.

Проблема № 3: получение и использование рутения

Несмотря на малую распространенность в природе и ограниченные масштабы добычи рутения, этот элемент никак не назовешь безработным.

Рутений — самый благородный из платиновых металлов, однако ему присуще большинство их свойств. Более того, он обладает и рядом специфических свойств. С каждым годом все более расширяются области применения рутения. В связи с этим возникает проблема № 3, диаметрально противоположная проблеме № 1, — как увеличить производство рутения, найти новые, более эффективные способы его извлечения из полупродуктов медно-никелевого производства, где этот элемент присутствует совместно с другими благородными и неблагородными металлами. В данном случае на повестку дня вновь встает проблема № 2. Действительно, чтобы эффективно извлекать рутений, нужно хорошо знать химию его соединений, особенности поведения в растворах и различных процессах. Используя электрохимические методы, экстракцию и осаждение, научились выделять и отделять рутений от всех сопутствующих элементов.

В Казани до сих пор хранится склянка с одним из первых препаратов рутения, полученных Клаусом



Где же используется рутений и каковы перспективы его применения?

Рутений, так же как платина и палладий, обладает каталитическими свойствами, но часто отличается от них большей селективностью и избирательностью. В гетерогенном катализе используются металлический рутений и его сплавы. Наиболее эффективные катализаторы получают при нанесении рутения на различные носители с сильно развитыми поверхностями. Во многих случаях его применяют вместе с платиной для того, чтобы увеличить ее каталитическую активность. Сплав родия, рутения и платины ускоряет окисление аммиака в производстве азотной кислоты. Рутений применяют для синтеза синильной кислоты из аммиака и метана, для получения предельных углеводородов из водорода и окиси углерода. За границей запатентован способ полимеризации этилена на рутениевом катализаторе.

Важное значение приобрели рутениевые катализаторы для реакции получения глицерина и других многоатомных спиртов из целлюлозы путем ее гидрирования. Известный советский ученый академик А. А. Балацкий и его сотрудники с помощью рутения сумели превратить в ценные химические продукты древесные опилки, кукурузные кочерыжки, шелуху от семян подсолнуха и коробочки хлопчатника. В печати промелькнуло сообщение о том, что рутениевый катализатор был успешно применен при синтезе алмазов.

Металлоорганические соединения рутения находят применение в гомогенном катализе для различных реакций гидрирования, причем по селективности и каталитической активности они не уступают признанным катализаторам на основе родия.

Главное достоинство рутения-катализатора в его высокой избирательной способности. Именно она позволяет химикам использовать рутений для синтеза самых разнообразных органических и неорганических продуктов. Рутений-катализатор начинает всерьез конкурировать с платиной, иридием и родием.

Несколько меньше возможности элемента № 44 в металлургии, но его применяют и в этой отрасли. Небольшие добавки рутения обычно увеличивают коррозионную стойкость, прочность и твердость сплава. Чаще всего его вводят в металлы, из которых изготавливают контакты для

электротехники и радиоаппаратуры. Сплав рутения с платиной нашел применение в топливных элементах некоторых американских искусственных спутников Земли. Сплавы рутения с лантаном, церием, скандием, иттрием обладают сверхпроводимостью. Термопары, изготовленные из сплава придия с рутением, позволяют измерять самые высокие температуры.

Многого можно ожидать и от использования рутениевых покрытий, нанесенных в виде тонкого слоя (пленки) на различные материалы и изделия. Подобная пленка существенно изменяет свойства и качество изделий, повышает их химическую и механическую стойкость, делает их коррозионно-устойчивыми, резко улучшает электрические свойства и т. д. Тонкие покрытия из благородных металлов, и в том числе из рутения, в последние годы приобретают все большее значение в различных областях электроники, радио- и электротехники, химической промышленности, а также в ювелирном деле.

Интересное свойство металлического рутения — сорбировать и пропускать водород — с успехом может быть использовано для извлечения водорода из смеси газов и получения сверхчистого водорода.

Полезными свойствами обладают многие соединения рутения. Некоторые из них используют в качестве добавок в стекла и эмали как стойкие красители; хлориды рутения, например, увеличивают люминесценцию люминола, полиамины рутения обладают флюоресцирующими свойствами, соль $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является пьезоэлектриком, RuO_4 — сильнейший окислитель. Многие соединения рутения обладают биологической активностью. В одних случаях они вызывают аллергические реакции и экземы, но описаны случаи, когда их используют для лечения кожных заболеваний и рака. Высказано предположение, что в живой природе соединения рутения служат катализаторами в процессах связывания молекулярного азота воздуха в аминокислоты.

И наконец, говоря о применении рутения, нельзя не упомянуть об использовании его радиоактивных изотопов в научных исследованиях, особенно при решении спорных вопросов химии самого рутения. Здесь элемент № 44 в конечном счете борется сам с собой и для себя. Ведь и путь к окончательному решению проблемы очистки ядерного топлива от радиорутения, и разработка способов эффек-

тивного извлечения рутения из руд проходят через углубленное познание свойств и особенностей этого сложного и необычного элемента.

«ВЕЧНОЕ» ПЕРО. Перья авторучек постоянно трутся о бумагу и оттого стачиваются. Чтобы сделать перо действительно «вечным», на кончике его делают напайку. В состав некоторых сплавов для напайки «вечных» перьев входит рутений. Кроме него, в этих сплавах содержатся вольфрам, кобальт, бор.

Рутений применяют также при изготовлении сплавов для опор компасных игл. Эти сплавы должны быть твердыми, прочными и упругими. Из природных минералов такими свойствами обладает очень редкий осмистый иридий. В искусственные же материалы для компасных игл вместе с осмием и иридием, а иногда и другими металлами, входит элемент № 44 — рутений.

ЕСТЬ КОНТАКТ! В электротехнике для контактов издавна используется медь. Она — идеальный материал при передаче сильных токов. Что из того, что через определенное время контакты покрываются окисью меди? Их можно протереть шкуркой и они вновь заблестят, как повенки. Иное дело в слаботочной технике. Здесь любая окисная пленка на контакте может нарушить работу всей системы. Поэтому контакты для слабых токов делают из палладия или серебряно-палладиевого сплава. Но эти материалы не обладают достаточной механической прочностью. Добавка к сплавам небольших количеств рутения (1—5%) придает контактам твердость и прочность. То же относится и к скользящим контактам, которые должны хорошо противостоять истиранию.

РУТЕНИЕВАЯ КРАСНАЯ. Так называется неорганический краситель, представляющий собой комплексный аммиачный хлорид рутения. Предложено несколько формул этого вещества, но ни одна из них не отражает его состава в точности. Для окраски тканей этот краситель не используют — он слишком дорог. Рутениевую красную применяют при исследованиях в анатомии и гистологии (науке о живых тканях). Раствор этого красителя при разбавлении 1:5000 окрашивает в розовые и красные тона пектиновые вещества и некоторые ткани. Благодаря этому исследователь получает возможность отличить эти вещества от других и лучше проанализировать рассматриваемый под микроскопом срез.

РОДИЙ



Несколько лет назад на одном из заводов существовала единственная в своем роде ступка, весившая (вместе с пестиком) около 30 кг.

Внешне ступка как ступка, но стоимость ее сравнима, пожалуй, со стоимостью целой фабрики, и чтобы эту ступку изготовить, нужно было переработать десятки тысяч тонн руды.

Эта удивительная ступка была изготовлена из очень редкого и драгоценного металла родия и служила для измельчения того же самого родия, который на этом заводе получали.

Производство и потребление родия невелики; велики, однако, ценность и значение этого элемента.

Прошлое родия

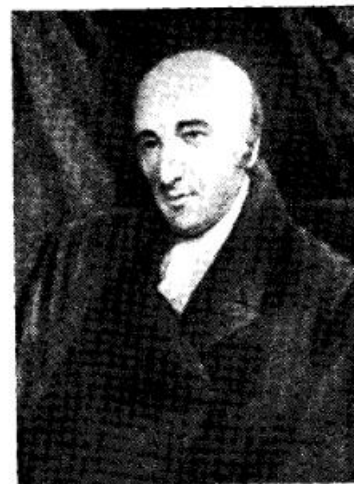
Элемент № 45 открыт в Англии в 1803 г. замечательным ученым своего времени Уильямом Гайдом Волластоном. Изучая самородную южноамериканскую платину, Волластон обратил внимание на ярко окрашенный в розовато-красный цвет фильтрат, полученный им из раствора самородной платины в царской водке. Такую окраску раствор приобрел после осаждения платины и палладия.

Из этого раствора Волластон выделил темно-красный порошок, прокалил его в атмосфере водорода и получил тяжелый белый металл. По окраске раствора и нарекли новый элемент: *rhodoeis* — значит «розовый».

Содержание родия в самородной платине составляло доли процента, поэтому долгое время родий был практически недоступен.

В 1819—1824 гг. на Урале были открыты богатейшие россыпи самородной или, как ее еще называют, «сырой» платины. Анализ этой платины, произведенный обер-бергмейстером Архиновым и обер-бергпробрером Яковлевым, указал на присутствие в ней родия. Уже в 1828 г. на Урале добыли неслыханное по тем временам количест-

Уильям Гайд Волластон (1766—1828) — английский ученый и изобретатель; им открыты два новых элемента — палладий и родий. Об истории этих открытий подробно рассказано в главе «Палладий»



во самородной платины — более полутора тонн. Для переработки ее перевозили в Петербург, где из нее извлекали относительно чистую платину.

Родий же и другие драгоценные металлы платиновой группы в то время шли в отходы.

В начале 40-х годов, заинтересовавшись уральской платиной, профессор Казанского университета К. К. Клаус обнаружил в отходах «не малое количество придия, родия, осмия, несколько палладия», а вслед за тем открыл новый платиновый металл рутений.

Как свидетельствуют документы, к 1843 г. на Монетном дворе в Петербурге скопилось около полутора тонн отходов платинового производства. Но использовать их не умели и потому продали за границу практически за бесценок. А после прекращения переработки сырой платины в России (это случилось в 1867 г.) всю добываемую на Урале самородную платину даже без пошлины стали вывозить за границу.

Цена металла определялась лишь содержанием платины, а металлы, еще более редкие и ценные — родий, придий и осмий, — при этом не учитывались и фактически вывозились бесплатно.

Вплоть до Октябрьской революции Россия, где добывали почти всю платину мира (90—95% мировой добычи), не очищала самородный металл и вынуждена была за ог-

ромные суммы приобретать в Европе родий и другие платиноиды, извлеченные из русской уральской платины. В старой России не было специалистов-аффинеров, свойства родия и его «собратьев» были плохо изучены, а заграничные фирмы держали в секрете способы извлечения и очистки металлов платиновой группы.

После Октябрьской революции Советское правительство сразу же приняло решительные меры для создания отечественной промышленности благородных металлов, «нашего исконного естественного богатства», как писал о них профессор Л. А. Чугаев.

Прежде всего необходимо было разработать научные основы производства платиновых металлов, а значит, хорошо изучить их физико-химические свойства. Вот почему уже в мае 1918 г. был создан и начал работать Институт по изучению платины и других благородных металлов, вошедший в 1934 г. в Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

В первые же годы в институте были выполнены важные исследования по химии, аффинажу и анализу родия. А в 1925 г. из уральской платины был получен первый отечественный родий.

Заслуга в этом принадлежит прежде всего выдающемуся ученому-химику Л. А. Чугаеву и его ученикам, впоследствии известным ученым И. И. Черняеву, В. В. Лебединскому, Н. К. Пшеницыну.

Розовый осадок и желтая соль

Извлечение родия и очистка его от **неблагородных** и благородных примесей связана с исключительно сложными, длительными и трудоемкими операциями. Это неизбежно: родий относится к числу наиболее редких элементов. К тому же он рассеян, собственных минералов не имеет. Находят его вместе с самородной платиной и осмистым иридием.

Однако содержание в них родия невелико: обычно оно составляет доли процента в самородной платине и несколько процентов в осмистом иридии. Известна, правда, редчайшая разновидность осмистого иридия — родистый невьянскит. В нем до 11,3% родия. Это самый богатый родием минерал.

Технология выделения родия зависит прежде всего от вида и состава перерабатываемого сырья. Расскажем для примера, как извлекают родий из самородной платины.

С приисков сырая платина поступает на аффинажный завод, где отделяют благородные металлы от неблагородных примесей и разделяют сами драгоценные металлы. Делается это так.

Сырую платину загружают в фарфоровые котлы и обрабатывают царской водкой. Процесс идет при нагревании в течение суток. Родий, а вместе с ним почти вся платина, палладий, неблагородные металлы (железо, медь и другие), частично рутений и иридий переходят в раствор, а в осадке остаются осмистый иридий, кварц, хромистый железняк и другие минеральные примеси.

Поскольку наш рассказ о родии, осадок оставим в покое, а проследим за раствором. Сначала на него действуют хлористым аммонием, чтобы осадить и отделить платину. Оставшийся раствор упаривают: образуется осадок, который состоит из нескольких солей. В нем до 6% родия; присутствуют также палладий, рутений, иридий, платина (всю ее с помощью NH_4Cl отделить не удастся) и неблагородные металлы. Этот осадок растворяют в воде и еще раз тем же способом отделяют платину. А раствор, в котором остались родий, рутений и палладий, по мере накопления направляют на очистку и разделение.

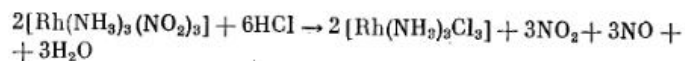
Родий извлекают разными способами. Например, по способу, предложенному советским ученым В. В. Лебединским в 1932 г., вначале нитритом натрия NaNO_2 осаждают и отделяют от раствора осадок гидроокисей неблагородных металлов; родий при этом остается в растворе в форме $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. После этого с помощью NH_4Cl из раствора на холоду выделяют родий; он уходит в виде малорастворимого комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Однако при этом вместе с родием в осадок переходит и иридий; другие же платиновые металлы — рутений, палладий и остатки платины — остаются в растворе. Итак, родий в осадке, и нас теперь интересует уже только этот осадок. Что с ним происходит дальше?

Осадок растворяют в разбавленном едком натре и из этого раствора действием аммиака и NH_4Cl снова осаждают родий — теперь уже в форме другого комплексного

соединения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Осадок отделяют и тщательно промывают раствором хлористого аммония.

На этом очистка родия еще не закончена. Осадок снова загружают в котел с соляной кислотой и нагревают несколько часов.

Происходит реакция



с образованием нового комплексного соединения родия ярко-желтого цвета. Это триаминтрихлорид родия. Его тщательно промывают водой и только после этого приступают к выделению металлического родия.

Соль загружают в печь и прокаливают несколько часов при 800–900°С. Комплексное соединение разлагается и образуется порошкообразный продукт смеси родия с его окислами. После охлаждения порошок еще раз тщательно промывают разбавленной царской водкой для удаления оставшегося незначительного количества благородных примесей, а затем снова загружают в печь и восстанавливают до металла, прокаливая в атмосфере водорода. Вот каким долгим и сложным путем получается чистый родий.

Следует иметь в виду, что в нашем рассказе путь этот еще упрощен и укорочен: опущены второстепенные, не несущие самостоятельной «химической нагрузки» стадии. Но в действительности на всех стадиях родиевого производства нет «мелочей». Температурные режимы, концентрация реагентов, продолжительность операций, материалы аппаратуры — все важно. Управление всеми процессами требует больших знаний и громадного опыта.

Сейчас родий вместе с другими платиновыми металлами добывают также из сульфидных медно-никелевых руд. Содержание элемента № 45 в этих рудах исчисляется миллиграммами на тонну руды. Поэтому собственно аффинажу родия предшествуют сложные технологические операции отделения основных количеств цветных металлов и получения концентрата благородных металлов. А дальше — примерно так, как рассказано выше.

Родий глазами химика

По внешнему виду компактный родий — красивый серебристый металл с голубоватым оттенком. Плавится он при температуре около 1960°С и обладает незначительной летучестью вплоть до температуры 2500°С. В отличие от золота и платины родий плохо поддается механической обработке. Поэтому прокатать или протянуть его в проволоку можно лишь при 800–900°С.

Элемент № 45 легко образует сплавы с платиной, палладием, медью и другими металлами.

Родий относят к благородным металлам не только за эффектную внешность: как и положено металлу «аристократу», он обладает очень высокой химической стойкостью. На компактный родий не действуют ни кислоты, ни щелочи. Лишь мелко раздробленный родий медленно растворяется в горячей царской водке или концентрированной серной кислоте. Родий весьма устойчив и к действию галогенов: с хлором, бромом и даже фтором он реагирует лишь после продолжительного нагревания. При этом в зависимости от температуры проведения реакций получают галогениды различного состава. В частности, с хлором образуются хлориды одно-, двух- и трехвалентного родия RhCl , RhCl_2 , RhCl_3 . При высоких температурах родий медленно реагирует с серой, превращаясь в сульфиды RhS , RhS_2 , Rh_2S_5 .

Одна из важных особенностей родия — характер его взаимодействия с кислородом при высокой температуре. При нагревании родия в кислороде образуется окисел Rh_2O_3 . Но процесс идет очень медленно. Чтобы окислить на воздухе десятые доли грамма мелкодисперсного родия, его нужно много часов непрерывно продержать в печи при температуре порядка 1000°С.

Поскольку родий находится в VIII группе периодической системы, он должен быть типичным металлом-комплексобразователем. И действительно, химия родия — это химия его комплексных соединений.

Исходными соединениями для синтеза многих сотен комплексных соединений родия обычно служат его хлорокомплексы. Для их получения металлический родий предварительно спекают с перекисью бария или с перекисью натрия при 700–1000°С, а затем полученные продукты обрабатывают соляной кислотой. При этом элемент № 45

переходит в раствор в виде легко гидролизующихся комплексных ионов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Комплексные хлориды родия получаются также при хлорировании смеси металлического родия с поваренной солью при высокой температуре с последующим растворением полученного вещества в соляной кислоте. То же происходит и при электролитическом растворении металла в HCl .

В комплексных соединениях родий обычно трехвалентен, и молекулы их имеют октаэдрическое строение. Атом родия располагается в центре, а связанные с ним химической связью лиганды располагаются по углам октаэдра. Лигандами могут быть различные кислотные остатки и нейтральные молекулы (Cl^- , Br^- , NO_2^- , CN^- , NH_3 , H_2O , пиридин, амины и многие другие органические вещества). Физико-химические свойства этих соединений в значительной мере определяются природой и числом лигандов, их взаимным расположением в пространстве.

Некоторые комплексные соединения, как мы видели, находят применение в процессах извлечения и очистки самого родия.

В чем драгоценность родия?

Высокая устойчивость родия к действию агрессивных сред и повышенных температур позволяет применять его в самых различных отраслях промышленности.

Родий — один из самых дорогих металлов, тем не менее спрос на него опережает производство. Естественно, что в такой ситуации родий поступает лишь туда, где его нельзя заменить никакими другими металлами.

Важнейший потребитель родия — химическая промышленность. Из сплава платины с родием изготавливают каталитические сетки, на которых при температуре $800-900^\circ\text{C}$ происходит окисление аммиака в окислы азота — главная стадия процесса получения азотной кислоты. Присадка $5-10\%$ родия намного повышает прочность сетки, и потери платины в процессе производства уменьшаются в полтора — два раза. Более того, эта присадка увеличивает каталитическую активность. Производство азотной кислоты на платинородиевых сетках сейчас исчисляется десятками миллионов тонн в год и требует ежегодно нескольких сот килограммов родия.

Другой крупный потребитель родия — стекольная промышленность. Из сплава родия с платиной (обычно 7% Rh) делают сосуды для плавления стекломассы и получения тончайших стеклянных и кварцевых нитей. И в этом случае родий резко повышает химическую и механическую стойкость платины и вдобавок значительно повышает температуру ее плавления. Здесь родий также практически незаменим.

Сплавы платины с $1-3\%$ родия идут на изготовление лабораторной химической посуды, от которой требуются высокая химическая и термическая стойкость и способность не менять свой вес даже при длительном прокаливании. Такой посудой пользуются при самых ответственных и точных аналитических исследованиях.

Стабильность термоэлектрических свойств и большая тугоплавкость давно сделали родий исключительно важным материалом для термопар в технике измерения высоких температур. Например, термопара из платинородиевой проволоки ($1-40\%$ Rh) позволяет измерять температуру до 1800°C .

Поверхность родия обладает высокой отражательной способностью (80%) для видимой части спектра. Отражательная способность родия меньше, чем у серебра (95%), но зато его стойкость к действию корродирующих газов и высоких температур намного больше. Родированные поверхности не тускнеют даже в атмосфере вольтовой дуги. Поэтому родием покрывают рефлекторы прожекторов и технические зеркала прецизионных измерительных инструментов самого различного назначения. Особый блеск и красоту родиевые покрытия придают ювелирным изделиям.

Однако большая техническая ценность родия, трудность его получения и скудость его запасов в природе ограничивают использование этого металла для изготовления предметов роскоши.

Заканчивая рассказ о родии, хотим подчеркнуть, что свойства этого элемента — очень редкого и очень ценного — изучены далеко не полностью. Познание этих свойств продолжается и, надо думать, дальнейшие исследования родия дадут науке много интересного, а промышленности — полезного.

ВОЗМОЖНОСТИ И ПОТРЕБНОСТИ. Месторождения родия в нашей стране находятся на Урале и в Заполярье, а за рубежом наиболее крупные — в Южно-Африканской республике, Канаде и Колумбии. За последние 20 лет потребность в родии выросла в 10—13 раз и продолжает расти ежегодно примерно на 20%.

ЗАПАСЫ И ЦЕНЫ. Мировые запасы родия (без СССР) оцениваются всего лишь в несколько тонн, а ежегодная добыча исчисляется сотнями килограммов. Стоит родий в несколько раз дороже золота.

ВЗРЫВЧАТЫЙ РОДИЙ. Компактный родий исключительно устойчив к любым химическим воздействиям. Однако если взять сплав родия с цинком или кадмием и растворить его в соляной кислоте, а затем отфильтровать, то получится осадок мелкодисперсного родия, способный взрываться на воздухе.

ПАЛЛАДИЙ

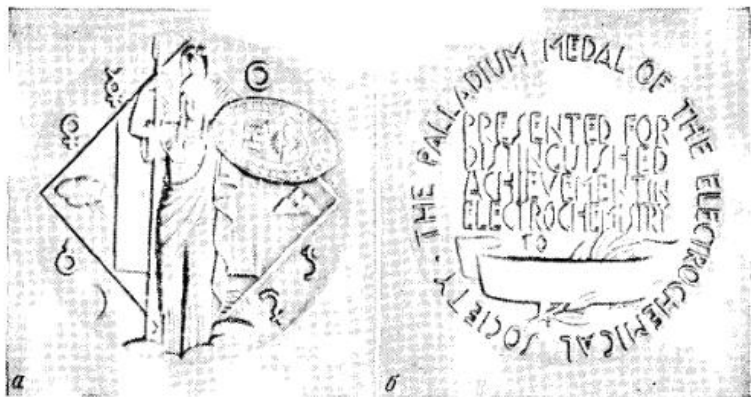


Известный в Лондоне торговец минералами мистер Форстер не высказал особого удивления, когда в один из слякотных осенних дней 1803 г. получил письмо от лица, пожелавшего остаться неизвестным. На дорогой бумаге, прекрасным почерком была изложена просьба: попытаться продать небольшое количество нового металла палладия, ни внешним видом, ни свойствами не уступающего драгоценной платине. К письму был приложен небольшой и не очень тяжелый слиток.

Форстер согласился — металл был действительно красив. К тому же ничто так не притягивает людей, как случаи необычные и таинственные. А торговец может из них извлечь и выгоду, если знает толк в рекламе. Вскоре сообщение о палладиевом слитке, продающемся в магазине Форстера, стала достоянием гласности, и вокруг нового металла разгорелись страсти.

Поскольку способ оповещения об открытии нового металла (через торговца!) был явно необычным, многие ученые Англии заподозрили подвох. Споры вокруг палладия принимали все более резкий характер как в научной среде, так и среди предпринимателей.

В то время среди английских химиков-аналитиков, в большинстве своем традиционно чопорных или флегматичных, выделялся Ричард Ченевикс. Ирландец по происхождению, человек вспыльчивый и неуживчивый, он особо жаждал разоблачить «мошенническую проделку» и, пренебрегая высокой ценой, купил слиток палладия и стал его анализировать. Предвзятость взяла свое: очень скоро Ченевикс пришел к убеждению, что названный палладием металл «не новый элемент, как постыдно заявлялось», а всего-навсего сплав платины и ртути. Свое мнение Ченевикс сразу же высказал — сначала в докладе, прочитанном перед членами Лондонского Королевского общества, а затем и в печати. Однако другие химики при всем своим старании никак не могли найти в палладии ни ртути, ни платины... Секретарем Королевского общества (основанного еще в 1660 г. и выполняющего роль английской



В некоторых странах учреждены медали из палладия — награды за выдающиеся открытия в той или иной области науки. Первой из них была медаль им. Волластона, присуждаемая Лондонским геологическим обществом. Здесь воспроизведена другая палладиевая медаль — почетная медаль Американского электрохимического общества, присуждаемая за выдающиеся работы в области электрохимии и защиты металлов. Этой медалью в 1957 г. награжден советский ученый академик А. Н. Фрумкин

Академии наук) в то время был Уильям Гайд Волластон. Страстный противник рутины и шаблона в науке, он время от времени вмешивался в затянувшийся спор и умело обострил его. Страсти вокруг палладия то накалялись, то ослабевали, а когда, наконец, новый элемент (или псевдоэлемент) всем уже начал надоедать, в известнейшем научном журнале Англии «Nicholson's Journal» появилось анонимное объявление. Заявитель через редактора предлагал награду в 20 фунтов стерлингов тому, кто в течение года приготовит искусственный палладий. Интерес к новому металлу вновь подскочил. Но все попытки искусственно приготовить палладий неизменно заканчивались неудачей.

Только в 1804 г. Волластон доложил Королевскому обществу о том, что это им в сырой платине обнаружены палладий и еще один новый благородный металл — родий. А в феврале 1805 г. в открытом письме, опубликованном в «Nicholson's Journal», Волластон признался, что и скандальная шумиха вокруг палладия тоже дело его рук. Это он пустил в продажу новый металл, а затем и учредил пре-

мию за его искусственное приготовление. А неопровержимыми доказательствами того, что палладий и родий действительно новые платиноподобные металлы, он к тому времени уже располагал.

О первооткрывателе палладия

Жизнь Уильяма Гайда Волластона пришлось как раз на годы, в которые Англия стала страной классического капитализма. Промышленная революция, начавшаяся здесь с 60-х годов XVIII в., породила бурный рост производства. Захват колоний приобрел невиданные прежде масштабы. Неслыханно богатели буржуазия, а те, кто создавал величие Англии, — трудовой люд, — жили в ужасающих условиях. Лондонский врач Волластон практиковал в рабочих районах. Он не мог пожаловаться на отсутствие пациентов (которым, правда, нечем было платить за визиты) — их число стремительно росло. Но и искусство врача, и лекарства, которыми он щедро наделял своих больных, часто оставались бессильными против голода, хронических и профессиональных заболеваний.

Разочаровавшись в медицинской практике, Волластон навсегда оставил медицину и с 1800 г. целиком посвятил себя изучению платины. На жизнь, на приобретение материалов и оборудования для лаборатории нужны были деньги. Человек высокоодаренный и предприимчивый, Волластон разработал способ изготовления платиновой посуды и аппаратуры: реторт для сгущения серной кислоты, сосудов для разделения серебра и золота, эталонов мер и т. д. Более того, он, говоря нынешним языком, быстро внедрил этот способ в практику. А как раз в эти годы платиновая посуда стала для химических лабораторий необходимостью. Об этом, правда, несколько позже, хорошо скажет в своих «химических письмах» выдающийся немецкий химик Юстус Либих: «Без платины было бы невозможно во многих случаях сделать анализ минералов... Состав большинства минералов был бы неизвестным». И дело не только в минералах: первая четверть XIX в. — время больших перемен в химии.

Освободившись от оков теории флогистона, химия двигалась вперед семимильными шагами. Не случайно на рубеже XVIII и XIX вв. (± 10 лет) открыто около 20 новых химических элементов.

Дело Волластона процветало; изделия, вышедшие из его мастерской, пользовались большим спросом во многих странах, были вне конкуренции и приносили Волластону-предпринимателю немалые доходы. Однако успехи в коммерции не вскружили ему голову. В числе немногих ученых того времени Волластон понимал и последовательно проводил в жизнь идею взаимоплодотворной связи науки и практики.

Работая над дальнейшим совершенствованием методики аффинажа и обработки платины, он пришел к мысли о возможности существования платиноподобных металлов. Продажная платина, с которой работал Волластон, была загрязнена золотом и ртутью. Стремясь получить более чистый металл, Волластон избавлялся от этих, да и от других примесей. Сырую платину он растворял в царской водке, после осаждал из раствора только платину — особо чистым нашатырем NH_4Cl . Тогда он и заметил, что раствор, оставшийся после осаждения платины, был розовым. Известными примесями (ртуть, золото) эту окраску нельзя было объяснить.

Волластон подействовал на окрашенный раствор цинком: выпал черный осадок. Высушив его, Волластон попытался растворить его в царской водке. Часть порошка растворилась, а часть осталась нерастворенной. О дальнейших своих исследованиях Волластон писал: «После разбавления этого раствора водой, чтобы избежать осаждения незначительных количеств платины, оставшейся в растворе, я добавил в него цианид калия — образовался обильный осадок оранжевого цвета, который при нагревании приобрел серый цвет... Затем этот осадок сплавился в капельку по удельному весу меньше ртути... Часть этого металла растворялась в азотной кислоте и имела все свойства пущенного в продажу палладия». Из другой — нерастворимой части был выделен еще один платиноид — родий.

Почему первый из открытых спутников платины Волластон назвал палладием, а второй — родием? Rhodium — от греческого ροδεις — «розовый»; соли родия придают раствору розовый цвет. Второе название с химией не связано. Оно свидетельствует об интересе Волластона к другим наукам, в частности к астрономии. Незадолго до открытия палладия и родия (в 1802 г.) немецкий астроном Ольберс обнаружил в солнечной системе новый астероид и в честь древнегреческой богини мудрости Афины Палла-

ды так и назвал его Палладой. А Волластон один из «своих» элементов назвал в честь этого астероида, точнее, в честь этого астрономического открытия.

Об источниках палладия — реальных, перспективных и бесперспективных

Волластону пришлось извлекать палладий из сырой платины, попутно добытой при промывке золотоносных песков в далекой Колумбии. В то время зерна самородной платины были единственным известным людям минералом, содержащим палладий. Сейчас известно около 30 минералов, в которых есть этот элемент.

Как и все металлы платиновой группы, палладий довольно мало распространен. Хотя с чем сравнивать! Подсчитано, что в земной коре его $1 \cdot 10^{-8}\%$, т. е. примерно вдвое больше, чем золота. Наиболее известные россыпные месторождения платиновых металлов, а следовательно и палладия, находятся в нашей стране (Урал), в Колумбии, на Аляске и в Австралии. Небольшие примеси палладия часто находят в золотоносных песках.

Но главным поставщиком этого металла стали месторождения сульфидных руд никеля и меди. И, естественно, перерабатывая такие руды, в качестве побочного продукта извлекают драгоценный палладий. Обширные залежи таких руд найдены в Трансваале (Африка) и Канаде.

Разведанные в последние десятилетия месторождения медно-никелевых руд Заполярья (Норильск, Талнах) открыли возможности для дальнейшего увеличения добычи платиновых металлов и в первую очередь палладия. Ведь содержание его в таких рудах втрое больше, чем самой платины, не говоря уже об остальных ее спутниках.

Методы получения чистого палладия из природного сырья, основанные на разделении химических соединений платиновых металлов, очень сложны и длительны. Иностранные фирмы, занимающиеся аффинажем, не очень-то расположены делиться своими производственными секретами. Мы, естественно, тоже. А описывать технологию тридцатилетней давности вряд ли имеет смысл. Поэтому оставим в стороне технологию — поговорим подробнее о минералах.

Из шести платиновых металлов, кроме самой платины, только палладий встречается в самородном состоянии. По

внешнему виду его довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. Химический анализ показывает, что самородный палладий обычно содержит примеси: прежде всего саму платину, а иногда также иридий, серебро и золото. Но самородный палладий крайне редок.

Минералы, содержащие элемент № 46, представляют собой его соединения со свинцом, оловом (интерметаллические соединения), мышьяком, серой, висмутом, теллуrom. Примерно треть этих минералов еще недостаточно изучена и даже не имеет названий. Это объясняется тем, что минералы всех платиновых металлов образуют в рудах микровключения и труднодоступны для исследования. Расшифровать состав некоторых из таких микровключений помог великолепный прибор — рентгеновский микроанализатор. С его помощью можно определять химический состав образцов весом всего в 10^{-14} г!

Один из интересных минералов элемента № 46 — аллопалладий, природа которого еще изучается. Этот серебристо-белый с металлическим блеском минерал очень редок. Спектральным анализом установлено, что в нем есть ртуть, платина, рутений, медь. Но окончательно расшифровать состав этого минерала пока не удалось.

В рудах Норильска обнаружена палладистая платина. В ее составе, выявленном с помощью микроанализатора, 40% палладия.

Еще в 1925 г. в алмазных россыпях Британской Гвинеи был найден минерал потарит. Его состав PdHg установили обычным химическим анализом: 34,8% Pd и 65,2% Hg. Однако возможно существование и других соединений палладия с ртутью, например Pd₂Hg₃.

В Бразилии, в штате Минас Жераис, найдена очень редкая и до сих пор недостаточно изученная разновидность самородного золота — палладистое золото (или порпецит). Палладия в нем всего 8—11%. По внешнему виду этот минерал трудно отличить от чистого золота.

Таковы некоторые минералы палладия. Между прочим, палладий нашли и в метеоритах: 1,2—7,7 г/т вещества железных метеоритов и до 3,5 г/т — в каменных. А на Солнце его открыли одновременно с гелием еще в 1868 г.

О легчайшем из платиноидов и о «черни», ускоряющей прогресс

Серебристо-белый палладий внешне больше похож на серебро, чем на платину. Собственно, выглядят все эти три металла примерно одинаково, а вот по плотности ($12,02 \text{ г/см}^3$) палладий ближе к серебру (10,49), чем к платине (21,40). Палладий самый легкий из платиновых элементов. И самый легкоплавкий — температура плавления 1552°C . Закипает жидкий палладий лишь при 3980°C . Перед плавлением он размягчается. Разогретый палладий хорошо куется и сваривается. Да и при комнатной температуре он мягок и легко обрабатывается.

Палладий по-своему красив, полируется отлично, не тускнеет и не подвержен коррозии. В палладиевой оправе эффектно выделяются драгоценные камни. За рубежом пользуются популярностью часы в корпусах из белого золота. Здесь «белое золото» нужно понимать в прямом смысле слова: это золото, обесцвеченное добавкой палладия. Палладий способен «обелить» почти шестикратное количество золота.

Для техники важно непостоянство основных механических характеристик палладия. Например, твердость его резко — в 2—2,5 раза — повышается после холодной обработки. Сильно влияют на его свойства и добавки родственных металлов. Обычно предел его прочности на растяжение равен $18,5 \text{ кг/мм}^2$. Но если к палладию добавить 4% рутения и 1% родия, то предел прочности удвоится. Кстати, такой сплав применяют в ювелирном деле.

Изделия из палладия чаще всего вырабатывают штамповкой и холодной прокаткой. Из этого металла сравнительно легко получают цельнотянутые трубы нужной длины и диаметра.

Не менее привлекательны и химические свойства элемента № 46. Прежде всего это единственный металл с предельно заполненной наружной электронной оболочкой: на внешней орбите атома палладия 18 электронов. При таком строении атом просто не может не обладать высочайшей химической стойкостью. Не случайно на палладий при нормальной температуре не действует даже всеокрушающий фтор.

Но, как и у прочих благородных металлов, «благородство» палладия имеет предел: при температуре 500°C и

выше он может взаимодействовать не только с фтором, но и с другими сильными окислителями. В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, двухвалентным чаще всего. А еще, как и все платиновые металлы, он образует множество комплексных соединений. Комплексы двухвалентного палладия с аминами, оксимами, тиомочевинной и многими другими органическими соединениями имеют плоское квадратное строение и этим отличаются от комплексных соединений других платиновых металлов. Те почти всегда образуют объемные октаэдрические комплексы.

Сейчас известны многие тысячи комплексных соединений палладия. Некоторые из них приносят практическую пользу — хотя бы в производстве самого палладия.

Говоря о химии палладия, нельзя не упомянуть еще об одном. Как и все платиновые металлы, он — отличный катализатор. В присутствии палладия начинаются и идут при низких температурах многие практически важные реакции. Процессы гидрирования многих органических продуктов палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. Элемент № 46 применяют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов и других продуктов органического синтеза.

В аппаратах химической промышленности палладий применяют обычно в виде «черни» (в тонкодисперсном состоянии палладий, как и все платиновые металлы, приобретает черный цвет) или в виде оксида PdO (в аппаратах гидрирования). Катализатор с палладиевой чернью готовят так: пористый материал (древесный уголь, пемзу, мел) пропитывают щелочным раствором хлористого палладия. Затем при нагревании в токе водорода хлорид восстанавливается до металла, и чистый палладий оседает на носителе в виде тонкодисперсной черни.

Почему палладий особенно хорошо ускоряет реакции гидрирования? Предполагают, что каталитические свойства этого элемента связаны с его удивительной способностью поглощать водород. Возможно, что часть водородных атомов оказывается связанной с палладием, и он служит как бы передатчиком водорода от одной молекулы к другой.

При комнатной температуре один объем палладия вбирает в себя до 950 объемов водорода. При этом он, естественно, вспучивается, растрескивается. Палладий «нацелен»

именно на водород, другие же газы, кислород например, он поглощает хуже, чем платина. Повышенное газопоглощение характерно для всего класса платиновых металлов.

И еще об одном очень ценном свойстве

Это «свойство» — относительная дешевизна палладия. В 60-х годах нашего века он стоил примерно впятеро дешевле платины (517 и 2665 долларов за килограмм). Это свойство делает палладий, пожалуй, самым перспективным из всех платиновых металлов. Уже сейчас добавкой палладия удешевляют некоторые сплавы, например одни из сплавов для изготовления зубных протезов (еще он содержит медь, серебро, золото и платину). А то, что палладий стал самым доступным из платиновых металлов, открывает ему все более широкую дорогу в технику.

Давно прошло время, когда палладий извлекали в мизерных количествах только из сырой платины. Сейчас его получают десятками тонн в год, он все шире заменяет платину повсюду, где это можно. Главные потребители этого металла в наши дни — электротехника и химия.

ИМЕНИ ВОЛЛАСТОНА. Среди знаков отличия, которыми отмечены труды выдающихся ученых мира, есть медаль имени Волластона, изготовленная из чистого палладия. Учрежденная почти 150 лет назад Лондонским геологическим обществом, сначала она чеканилась из золота; затем в 1846 г. известный металлург Джонсон извлек из бразильского палладистого золота чистый палладий, предназначавшийся исключительно для изготовления этой медали.

В числе удостоенных медали имени Волластона Чарльз Дарвин. В 1943 г. медаль была присуждена академику Александру Евгеньевичу Ферсману за его выдающиеся минералогические и геохимические исследования. Сейчас эта медаль хранится в Государственном Историческом музее.

ПАЛЛАДИЙ — ОЧИСТИТЕЛЬ ВОДОРОДА. Астрофизики подсчитали, что водорода в нашей Галактике больше, чем остальных элементов, вместе взятых. А на Земле водорода менее 1%. Трудно перечислить все области применения этого элемента; достаточно вспомнить, что водород — важное ракетное топливо. Но весь земной водород связан; легчайший из газов приходится получать на заводах: либо из метана с помощью конверсии, либо из воды электролизом. И в том и в другом случае абсолютно чистый во-

дород получить не удастся. Для очистки водорода палладий (или его сплав с серебром) пока незаменим. Устройство аппарата не так уж сложно. Используется уникальная способность водорода с огромной скоростью диффундировать через тонкую (до 0,1 мм) пластинку из палладия. Под небольшим давлением газ пропускают через закрытые с одной стороны палладиевые трубки, нагретые до 600° С. Водород быстро проходит через палладий, а примеси (пары воды, углеводороды, O₂, N₂) задерживаются в трубках.

ИЗ «ГОРНОГО ЖУРНАЛА» 1827 ГОДА. «В 1822 году Г. Бран имел поручение от испанского правительства очистить и обратить в слитки всю платину, собранную в Америке в течение многих лет. При сем случае, сбрабатывая более 61 пуда сырой платины, отделил он два с четвертью фунта палладия, металла, открытого Волластоном и по чрезвычайной редкости своей ценного в пять с половиной раз дороже золота».

ПЕРВЫЙ СОВЕТСКИЙ ПАЛЛАДИЙ. В 1922 г. Государственный аффинажный завод выпустил первую партию русского аффинированного палладия. Этим было положено начало промышленному получению палладия в нашей стране.

БЕЗОТКАЗНЫЙ СИГНАЛИЗАТОР. Окись углерода СО недаром называют угарным газом. Этот яд вдвойне опасен оттого, что не имеет ни цвета, ни вкуса, ни запаха. Определить наличие СО в воздухе можно с помощью бумажки, смоченной раствором хлористого палладия. Это безотказный сигнализатор: едва содержание СО в воздухе превысит допустимое (0,02 мг/л), бумажка чернеет — PdCl₂ восстанавливается в палладиевую чернь.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНО ТИТАН! Титан почти всеми своими качествами отвечает данному ему имени. Он прочен, теплостоек, обладает высокой коррозионной стойкостью. На него не действуют ни азотная кислота, ни царская водка, ни другие окислители. Однако он корродирует под действием соляной и серной кислот. Но совсем небольшая добавка палладия (до 0,1%) делает титан металлом, стойким против H₂SO₄ и HCl. Добавки (до 1%) палладия повышают также химическую стойкость некоторых сортов нержавеющей и высокохромистой стали.

«ОБЩИЙ» РЕАКТИВ. В природе металлы VIII группы периодической системы часто встречаются все вместе. А как быть, если нужно в лабораторных условиях выделить из раствора только палладий (будем считать, что перевести в раствор любой минерал мы в состоянии)? Диметилглиоксим — известный реактив Чугаева на никель — отделяет палладий от всех платиноидов, а

также от железа, меди и даже самого никеля. Из всех переходных элементов только никель и палладий образуют с диметилглиоксимом нерастворимые внутрикомплексные соединения, но никель осаждается в щелочной среде, а палладий — в кислой. Палладиевый комплекс желтого цвета, его кристаллы игольчатые.

ИСТОРИЯ ОДНОГО ЗАБЛУЖДЕНИЯ. В 1926 г. в «Сообщениях немецкого химического общества» была напечатана статья Ф. Панета и К. Петерса «Превращение водорода в гелий». Эта статья была не только о гелии и водороде, но и о палладии. Термоядерную реакцию, основу основ звездной энергетики, Панет и Петерс пытались провести с помощью палладиевого катализатора. Они хотели попробовать получить гелий из водорода, «если привести его в контакт с подходящим катализатором», и — «заранее остановились на палладии».

Как мы теперь знаем, это явно была попытка с негодными средствами. Знали это и некоторые современники Панета и Петерса, например Резерфорд. Но авторам исследования показалось, что они достигли цели. «Образование гелия происходит на поверхности палладия при комнатной температуре», — писали они.

Надо ли говорить, что воспроизвести этот опыт никому не удалось, и воспоминание о нем сохранилось в «копилке курьезов».

КАРБИД ПАЛЛАДИЯ. Это соединение химикам очень долго не удавалось синтезировать. В прямое взаимодействие с углеродом палладий не вступает ни при каких условиях, пришлось воспользоваться обходным маневром. В искровом разряде из палладиевого порошка и продуктов распада органических веществ (бензол, толуол и др.) был получен монокарбид палладия PdC. Поскольку палладий — тяжелый металл, доля углерода в этом соединении оказалась небольшой — меньше 5%. Предположили, что в реакцию вступил не весь палладий. Рентгеноструктурный анализ подтвердил это предположение: продукт реакции состоял из сплава палладия с карбидом палладия. Первыми это труднодоступное соединение получили и исследовали химики Московского государственного университета.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К УКАЗАНИЮ СВОЙСТВ НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ *

Д. И. Менделеев

Разница в величине атомных весов соседних элементов представляет последовательную изменяемость, в которой можно проследить периодичность; это дает возможность теоретически исправить атомные веса тех элементов, которые определены с малою точностью в настоящее время. Эти и некоторые другие выводы, основанные на предлагаемой здесь системе элементов, составят предмет других моих сообщений, а теперь я желаю, для дальнейшего уяснения дела, высказать некоторые заключения относительно свойств, как химических, так и физических, тех элементов, которых недостает еще в системе и которые еще не открыты, но которых открытие весьма вероятно. Я думаю, что мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов потому именно, что не имели никакой строгой для них системы, а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов. Составлявшиеся системы ограничивались одним приведением в некоторый порядок известных или открытых элементов. С указанием периодической и атомологической зависимости между весом атома и свойствами всех элементов оказывается возможным не только указать на отсутствие некоторых из них, но даже определить и даже с большою уверенностью и положительностью свойства этих, еще ныне неизвестных, элементов; можно указать их атомный вес, плотность в свободном состоянии или в форме соединения, кислотность или основность степеней окисления, способность к раскислению и образованию двойных солей, обозначить при этом свойства металлоорганических и хлористых соединений данного элемента, даже есть возможность описать и свойства некоторых соединений этих неизвестных элементов с гораздо большими подробностями. Решаюсь сделать это ради того, чтобы хотя

со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании этого исследования.

В ряду наиболее обыкновенных элементов ясное всего поражает недостаток большого числа аналогов бора и алюминия, т. е. элементов, относящихся к III группе, а именно, несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно, во втором ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40 и так как затем в этом ряду следует элемент из IV группы, титан — $Ti=50$, то атомный вес этого недостающего элемента должен быть близок к 44. Так как этот элемент принадлежит к четному ряду, то он должен представлять более основные свойства, чем низшие элементы III группы, т. е. чем бор и алюминий, т. е. его окись R_2O_3 должна быть основанием более энергичным, чему доказательством служит уже и то, что и окись титана TiO_2 обладает свойствами весьма слабой кислоты и даже представляет уже многие признаки ясных оснований. Но основные свойства окиси этого металла должны быть еще слабы, подобно тому, как слабы основные свойства окиси титана; сравнительно же с глиноземом эта окись должна представлять более резкий основной характер, а поэтому, вероятно, она не будет образовывать прочного, водою не разлагаемого, соединения со щелочами, а с кислотами будет образовывать постоянные соли; во всяком случае, аммиак ее растворять, конечно, не будет, не может быть гидрат и будет растворим слабо в едком кали, хотя это последнее и представляется еще сомнительным потому именно, что этот элемент относится к четному ряду и к группе элементов, окиси которых содержат небольшое количество кислорода. Элемент этот предлагаю предварительно назвать экабором, производя это название от того, что он следует за бором, как первый элемент четных групп, слог «эка» производится от санскритского слова, означающего один, $Eb=45$. (...)

Этот металл будет не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме 1) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду, во всяком случае, он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором повышении температуры разложит, подобно тому как это производят многие в этом краю помещенные

* Печатается с сокращениями. Первая публикация — 1871 г. в «Журнале русского физико-химического общества».

металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах. Хлористое соединение его $EbCl_3$ (может быть Eb_2Cl_3) должно представлять вещество летучее, но своеобразное, так как отвечает основному окислу. Вода будет на него действовать подобно тому, как она действует и на хлористые соединения кальция и магния, т. е. хлористый экабор образует тело гигроскопическое и с водою могущее выделять хлороводород, но не обладающее хлорангидридным характером. (...)

Судя по известным ныне данным, для элементов, сопровождающих церий, ни один из них не подходит к тому месту, которое принадлежит экабору, так что этот металл, наверное, не из числа спутников церия, известных ныне. Этого нельзя сказать об остальных элементах III группы четных рядов, потому что их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие неизвестные члены этой группы. В этой группе недостает из третьего ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68.

Этот элемент мы назовем акаалюминием $EI = 68$, потому что он следует тотчас за алюминием в третьей группе. В отличие от экабора, он должен обладать способностью давать металлоорганическое соединение и, занимая положение, среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы, конечно, он образует. Его водная окись будет растворяться в едком кали, соли его будут постояннее, чем соли алюминия; так и хлористый акаалюминий должен обладать большим постоянством, чем сам $AlCl_3$. (...) Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большей летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и таллий, хотя он будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних.

Но мне кажется, наиболее интересным из несомненно недостающих металлов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, именно к третьему ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его экасилицием. Экасилиций должен обладать атомным весом около $Es = 72$, потому что за ним следует в этом ряду мышьяк. По свойствам своим экасилиций должен обладать качествами, средними между кремнием и оловом, точно так, как и экаалюминий должен обладать свойствами, средними между алюминием и индием. (...) Это будет во вся-

ком случае плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться и окисляться, с трудом разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты, т. е. не выделяющий из них водорода и образующий очень мало постоянные соли. Щелочи, конечно, будут оказывать на него действие, подобно тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. (...)

Мне кажется наиболее вероятным найти экасилиций в соединениях титана и циркония, хотя обработка минералов, содержащих эти элементы, представляет по перекрости окисленных форм титана и циркония много важных практических затруднений. (...)

Приложение начала периодичности к отысканию неоткрытых элементов и к определению их свойств, по моему мнению, составляет наиболее резкую форму для суждения о практической применимости к научной разработке химических данных тех выводов, которые основаны на естественной системе элементов и на совокупности сведений, которые мы имеем об известных уже элементах. Не увлекаясь представляющимися с первого раза достоинствами подобной системы, должно будет, однако, признать окончательно ее справедливость по крайней мере тогда, когда выведенные на основании ее свойства неоткрытых еще элементов оправдаются действительным их открытием, потому что нужно же сознаться, что до сих пор химия не обладала средством предугадывать существование новых простых тел, и если их открывали, то только путем непосредственного наблюдения. Думаю, что применение предложенной системы элементов к сличению как их самих, так и соединений, образуемых ими, представляет уже в настоящее время такие выгоды, каких не давала ни одна из точек зрения, до сих пор применяемых в химии. Но для окончательной убедительности в справедливости заключений, основанных на применении этой системы, необходимы еще и некоторые новые подкрепления, в особенности более точные исследования атомных весов некоторых элементов и определение физических свойств некоторых их соединений.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие		3
Закон Менделеева — закон природы	<i>И. В. Петрянов-Соколов</i>	5
ВОДОРОД	<i>В. Е. Жвирблис</i>	12
ГЕЛИЙ	<i>Д. Н. Финкельштейн</i>	27
ЛИТИЙ	<i>Г. Г. Диогенов, В. И. Штоляков</i>	40
БЕРИЛЛИЙ	<i>К. А. Капустинская</i>	50
БОР	<i>В. В. Станцо</i>	64
УГЛЕРОД	<i>В. В. Станцо</i>	77
АЗОТ	<i>Е. Д. Терлецкий</i>	96
КИСЛОРОД	<i>Т. И. Молдавер</i>	113
ФТОР	<i>А. А. Опаловский</i>	131
НЕОН	<i>Д. Н. Финкельштейн</i>	153
НАТРИЙ	<i>А. М. Скудин</i>	162
МАГНИЙ	<i>С. И. Венецкий, Я. Д. Розенцвейг</i>	170
АЛЮМИНИЙ	<i>И. Н. Фридляндер, В. В. Станцо</i>	178
КРЕМНИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	201
ФОСФОР	<i>Г. Г. Диогенов</i>	212
СЕРА	<i>В. М. Белостоцкий, М. Д. Гольдерман</i>	223
ХЛОР	<i>А. М. Скудин</i>	238
АРГОН	<i>Д. Н. Финкельштейн</i>	248
КАЛИЙ	<i>П. П. Иванов</i>	257
КАЛЬЦИЙ	<i>Б. И. Скурстымонская</i>	267
СКАНДИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	277

ТИТАН	<i>С. И. Венецкий, Я. Д. Розенцвейг</i>	285
ВАНАДИЙ	<i>Б. И. Казаков, Е. В. Грузинов</i>	295
ХРОМ	<i>А. А. Гусовский</i>	305
МАРГАНЕЦ	<i>А. А. Гусовский</i>	317
ЖЕЛЕЗО	<i>А. А. Гусовский</i>	327
КОБАЛЬТ	<i>Б. И. Казаков</i>	347
НИКЕЛЬ	<i>А. Я. Кипнис</i>	364
МЕДЬ	<i>В. В. Станцо</i>	382
ЦИНК	<i>Б. И. Казаков</i>	395
ГАЛЛИЙ	<i>Л. М. Сулименко</i>	407
GERMАНИЙ	<i>Т. И. Молдавер</i>	416
МЫШЬЯК	<i>В. М. Белостоцкий, М. Д. Гольдерман</i>	428
СЕЛЕН	<i>В. В. Станцо</i>	439
БРОМ	<i>Б. Я. Розен</i>	450
КРИПТОН	<i>Д. Н. Финкельштейн</i>	460
РУБИДИЙ	<i>Ф. М. Перельман</i>	469
СТРОНЦИЙ	<i>З. А. Старикова</i>	478
ИТТРИЙ	<i>Д. А. Минеев</i>	487
ЦИРКОНИЙ	<i>Т. С. Лобанова</i>	497
НИОБИЙ	<i>Т. С. Лобанова, Л. М. Элькинд</i>	506
МОЛИБДЕН	<i>Б. И. Казаков</i>	515
ТЕХНЕЦИЙ	<i>В. И. Кузнецов</i>	526
РУТЕНИЙ	<i>Н. М. Сипицын, В. И. Штоляков</i>	538
РОДИЙ	<i>В. Н. Пичков, Л. К. Шубочкин</i>	550
ПАЛЛАДИЙ	<i>И. С. Разина</i>	559
Приложение	<i>Д. И. Менделеев</i>	570
Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов		