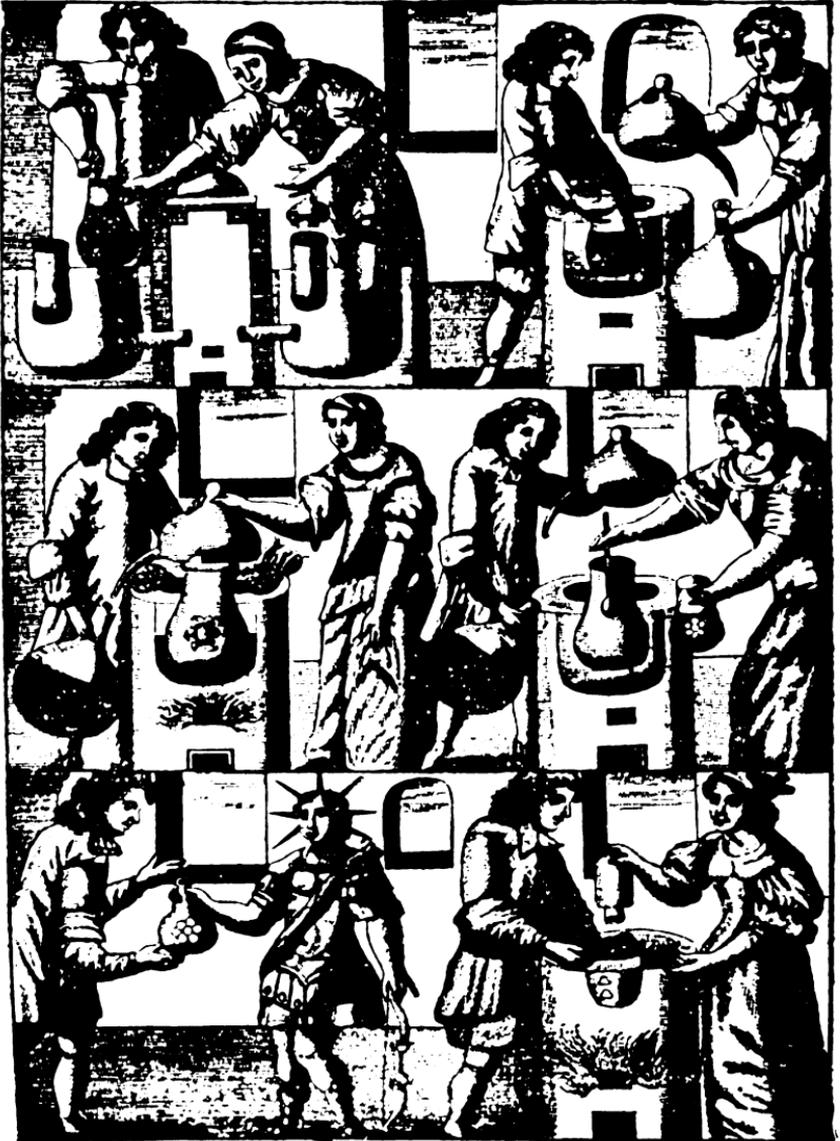


*В.Рич*

# *Охота за элементами*

*Охота за элементами*



На обложке воспроизведены гравюры из алхимических трактатов «Двенадцать ключей Василия Валентина» и «Немая книга». Первый вышел в немецком городе Эйслебен в 1599 году, второй — во французском городе Ла-Рошель 78 лет спустя. На этих гравюрах символически изображены разные стадии «Великого деяния» — так называли алхимики совокупность процедур, будто бы приводивших к трансмутации, то есть к превращению неблагородных металлов в благородные.

Наряду с алхимическими символами золота (солнце, король, цветок), серебра (лунный серп, королева), сурьмы (волк), свинца (старец), философского камня (лев), здесь можно увидеть и некоторые приспособления, которыми пользовались в средние века для осуществления химических превращений: стеклянные сосуды различной формы, тигли, перегонные кубы, печи.

С помощью подобной техники удалось получить немало новых химических веществ, и среди них несколько ранее неизвестных простых тел, в том числе фосфор, который сначала был принят за долгожданый философский камень.



*В. Рич*

# *Охота за элементами*



МОСКВА «ХИМИЯ»  
1982

54(09)

Р 56

УДК 546 (023.11)

**Рич В.**

Охота за элементами.— М.: Химия, 1982. 168 с., ил.

В этой книге рассказывается о том, как и когда познакомились люди с углеродом, серой, медью, золотом, серебром, железом, свинцом, оловом, ртутью, цинком, сурьмой, мышьяком, висмутом, платиной, а также о том, как и кем именно были открыты другие простые вещества, начиная с фосфора и кончая индием — последним химическим элементом, обнаруженным до открытия Периодического закона. На страницах книги читатель встретится с великими мудрецами древности — Гераклитом, Демокритом, Аристотелем, с крупнейшими учеными — Бойлем, Лавуазье, Дальтоном, с первооткрывателями многих элементов — Шееле, Дэви, Берцелиусом. Открытие каждого элемента предстает здесь не как случайное событие, а как определенное звено в общей цепи открытий.

Адресована широкому кругу читателей, интересующихся химией и историей химии, и в первую очередь — школьникам старших классов.

168 с., 4 рис., 8 литературных ссылок.

Рецензенты: докт. хим. наук, проф. *А. С. ПОГОДИН*  
*В. Е. ЖВИРЕЛИС*

Р  $\frac{1801000000-125}{050(01)-82}$  КБ.28.019

© Издательство „Химия“, 1982 г.

---

## Содержание

---

Из рук Прометея (углерод)	8
Первый инсектицид (сера)	10
Открытая трижды (медь)	12
Именем Солнца (золото)	16
Именем Луны (серебро)	19
Дар небес (железо)	22
Не все то золото, что блестит (свинец)	24
Плюмбум альбум (олово)	25
Скифская вода (ртуть)	27
Индийское олово (цинк)	31
Второй из дыма (мышьяк)	35
Свинец из стиби (сурьма)	37
Белая сурьма (висмут)	39
Неподатливое серебришко (платина)	42
Что есть истина (первозлементы и атомная гипотеза)	45
Вместо философского камня (фосфор)	52

---

Плодородная пустыня (рождение химической науки)	58
Новый полуметалл (кобальт)	64
Чертova медь (никель)	65
Летучая сера Марса (водород)	67
Совершенный ян, или флогистированный воздух (азот)	71
Дефлогистированный воздух (кислород)	73
Немагнитный магнит (марганец)	78
Первый из солеродов (хлор)	80
Открытие, растянувшееся на сто лет (фтор)	82

---

Кто есть кто (теория горения)	88
Свинец из молибдены (молибден)	93
Волчья пена (вольфрам)	95
Сурьма из золота (теллур)	97
Из смоляной обманки (уран)	98
В красном венгерском шерле (титан)	100

Первый из гадолинита (иттрий)	101
Когда два корабля идут в одном направлении (хром)	102
Сладкая земля изумруда (бериллий)	104
В музейной витрине (ниобий)	106
После долгого спора (тантал)	107
Сородич иттрия (церий)	109
Два родственника платины (палладий и родий)	111
Еще два родственника платины (осмий и иридий)	113
С помощью вольтова столба (калий и натрий)	115
Ток плюс ртуть (кальций, магний, барий, стронций)	117
Радикал борной кислоты (бор)	122
Тайна морской капусты (иод)	124
Щелочь из камня (литий)	126
Чему быть — того не миновать (кадмий)	128
Красная сера (селен)	131
Элемент песка (кремний)	132
Близкий характер — близкая судьба (цирконий)	134
Элемент глины (алюминий)	136
Кто кого открыл (бром)	142
За спиною церия (лантан)	145
Именем грозного бога (торий)	146
С третьей попытки (ванадий)	148
За спиною иттрия (эрбий и тербий)	150
Русский металл (рутений)	151

---

В тысячи раз точнее (изобретение спектроскопа)	156
Две голубые полосы (цезий)	159
Две рубиновые полосы (рубий)	161
Химический утконос (таллий)	163
Без нарушения традиций (индий)	164

*Весь окружающий нас мир химических веществ — а их на сегодня известно уже несколько миллионов — построен всего-навсего из сотни химических элементов. Уже по одному этому знакомство с каждым новым химическим элементом означало для человечества новый важный шаг в познании природы вещей, в техническом прогрессе. Иногда эти открытия в значительной мере определяли характер целых исторических эпох. Так было, например, в древности, когда человек познакомился с медью и оловом, и начался бронзовый век. Потом состоялось знакомство с железом, и начался железный век. Так было в сравнительно недавние времена, когда человек познакомился с ураном, и начался атомный век.*

*Если бы в свое время люди не обнаружили меди, олова, железа, если бы не открыли уран, если бы не синтезировали плутоний, то жизнь сегодня оказалась бы совсем иной. Но могло ли в действительности случиться так? Могла ли быть иной история знакомства человека с миром химических элементов? Могла ли быть иной последовательность, очередность открытий?*

*Чтобы ответить на эти вопросы, надо прежде всего представить себе последовательный ход событий, из которых складывается история открытия элементов. Надо попытаться пройти по следам тех, кто впервые познакомился с тем или иным химическим элементом.*

*В тех случаях, когда речь идет о событиях, происходивших на заре человеческой цивилизации, следы эти нередко в значительной мере стерты временем. И тогда нам придется довольствоваться скудными свидетельствами лингвистики, археологии, а подчас и просто догадками, предположениями, более или менее вероятными гипотезами.*

*Сведения о том, когда и как люди встретились впервые с различными химическими элементами, можно найти во многих книгах. Но в одних элементы представлены в соответствии с их порядковыми номерами,*

в других — по группам Периодической таблицы, в третьих — по алфавиту. Между тем фактическая очередность открытий не соответствовала ни порядковым номерам, ни нумерации групп, ни алфавиту. На первый взгляд может даже показаться, что каждое очередное знакомство с новым элементом происходило случайно. Во всяком случае, до тех пор, пока не был открыт Периодический закон.

На самом деле, однако, история открытия химических элементов, как и вообще история, отнюдь не представляет собой хаотического нагромождения случайностей. Время и место открытия были достаточно жестко обусловлены техническими возможностями и потребностями цивилизации, в свою очередь тесно связанными с материальными особенностями природной среды, в которой цивилизация возникла и развивалась. В этом можно убедиться, познакомившись с конкретными фактами истории открытия элементов в той последовательности, в какой эти факты имели место — подряд, в хронологическом порядке.

**Аристотель**

				C						
					P	S				
								Fe		
	Cu	Zn			As					
	Ag				Sn	Sb				
										Pt
	Au	Hg			Pb	Bi				





Несмотря на полное отсутствие конкретных сведений о том, кто, где и когда открыл издревле известные людям простые вещества, относительно одного из них можно утверждать, что именно оно было обнаружено и использовано первым. Русское слово «уголь» и латинское «карбо» образованы от древнейшего корня «кар» (у славян превратившегося в «гол» и «гор»), которым обозначалось горение.

Пятьсот тысяч лет назад на обширных территориях северного полушария резко похолодало. Среднегодовая температура понизилась на 5—10 градусов. Наступило так называемое миндельское оледенение. Первобытные люди, умевшие уже делать примитивные орудия из дерева, кости и камня и жившие не только собирательством лесных растительных даров, но и охотой и рыбной ловлей, вынуждены были покинуть свои стоянки по берегам рек и озер и искать убежища в пещерах.

Вероятно, и раньше во время лесных пожаров они замечали, что от горящих деревьев идет тепло, иногда они лакомились получавшейся естественным образом кабаньей или медвежьей «ветчиной» и печеными плодами и кореньями. Но лишь крайняя жизненная необходимость могла заставить их побороть животный страх перед огнем, заставить не только приблизиться к огню, но и схватить горящий сук. А такая необходимость в эпоху миндельского оледенения как раз и возникла.

Вечный огонь первобытных прометеев оставил после себя вещественный след в виде слоев окаменевшей золы и окаменевшего пепла. В карстовой пещере в окрестностях Пекина толщина такого слоя, отмеченного археологами к началу миндельского оледенения, достигала нескольких метров.

Только значительно позже, когда обращение с огнем стало обычным делом, люди научились добывать его сами — от «собирания» огня, «охоты» на огонь

они перешли к «производству» огня. От этого периода до нас дошли уже не только пепел и зола очагов, но и слова. Слово «Прометей» произошло от праиндоевропейского корня, обозначающего способ, которым общие предки греков и других индоевропейских народов добывали огонь. Во всяком случае, санскритское (древнеиндийское) слово «праманта» обозначало палку, которую вращали в ступице диска для получения огня. Праматиус, по-древнеиндийски,— «тот, кто трет». Индийского бога огня звали Агни-прамати.

Широкое использование огня привело к искусственному получению угля — топлива значительно более калорийного и в обращении более удобного, чем дрова. Наиболее ранняя из дошедших до нас технологий, изложенная в «Естественной истории» римлянина Плиния Старшего (23—79 гг. н. э.), ничем не отличалась уже от той, какой углежоги нередко пользуются и по сей день. Дрова складывали неплотной кучей, как для костра, затем засыпали землей, в которой оставляли отверстия, достаточные для того, чтобы шло обугливание, но не достаточные для полного сгорания углерода.

Почему именно углерод — в виде угля — оказался первым элементом, который удалось найти и использовать? Не мог ли в принципе опередить его какой-нибудь другой элемент?

Согласно здравому смыслу проще найти то, что чаще встречается.

В 1880 г. Фрэнк Уиглсуорт Кларк, главный химик Геологического комитета США, опубликовал результаты своих многолетних исследований состава земной коры. С тех пор подобные исследования, каждый раз все более точные, проводились неоднократно. Числа, выражающие процентное содержание элементов в коре, стали называть *кларками*. Вот кларки двенадцати элементов, оказавшихся наиболее распространенными (% по массе):

- |                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| 1) кислород 49,50 | 7) калий 2,41   |
| 2) кремний 25,80  | 8) магний 1,95  |
| 3) алюминий 7,57  | 9) водород 0,88 |
| 4) железо 4,70    | 10) титан 0,41  |
| 5) кальций 3,38   | 11) хлор 0,19   |
| 6) натрий 2,63    | 12) фосфор 0,09 |

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 13) углерод 0,087  | 17) рубидий 0,029  |
| 14) марганец 0,085 | 18) фтор 0,028     |
| 15) сера 0,048     | 19) барий 0,026    |
| 16) азот 0,030     | 20) цирконий 0,021 |

Итак, в этом реестре кларков углерод занял тринадцатое место, а вовсе не первое, как полагалось бы чемпиону. Однако приглядимся к нему попристальней: нет ли у него каких-то других уникальных свойств?

Конечно же, есть. Можно сказать, уникальнейшее свойство. Сейчас известно уже более трех миллионов веществ, которые содержат углерод. А веществ, в которых углерода нет,— чуть более 100 тысяч. Именно этой своей способности — образовывать бесчисленное множество соединений, в том числе и невероятно сложных,— обязан он своим особым положением в природе: на основе углерода возникла и развивается жизнь на Земле. Правда, живые организмы состоят также, помимо углерода, из кислорода, водорода, азота и небольшого количества серы, кальция, фосфора, натрия, железа и некоторых других элементов. Однако элементы, которые в свободном виде находятся в газообразном состоянии, в данном случае можно не принимать в расчет, поскольку улавливать их научились совсем недавно, менее трех столетий назад.

Вот мы и добрались до самой сути: в той сфере, с которой более всего связан человек, поскольку сам к ней принадлежит, в сфере живого вещества, углерод, бесспорно, самый распространенный элемент. К тому же он часто встречается в виде угля.

Было бы просто невероятно, чтобы люди уже на заре цивилизации не встречались с ним чуть ли не на каждом шагу, как встречаются, кстати, до сих пор.

## **ПЕРВЫЙ ИНСЕКТИЦИД**



Прежде чем перейти к известным издревле металлам, расскажем еще об одном неметалле, в некоторых отношениях сходном с углеродом и тоже известном человеку с очень давних пор.

Как и углерод, этот неметалл принадлежит к числу широко распространенных: в реестре кларков он

занимает пятнадцатое место. Как и углерод, нередко находится в природе в свободном виде. Как и углерод, горит.

Слово «сера» производят от «цира» — по-древнеиндийски (на санскрите) этим словом обозначали светло-желтый цвет. Так что, возможно, сначала сера привлекла внимание именно своим цветом. Однако судя по тому, что серой называют и другие горючие вещества, например смолу, главной особенностью серы очень давно стала для человека ее горючесть и способность образовывать при горении сильно пахнущий дым.

Не существует каких-либо сведений о том, когда именно люди начали использовать серу. Но можно предположить, что это произошло еще до ознакомления с металлами. Во всяком случае, ничто не мешало человеку сделать это еще тогда, когда он вел пещерный образ жизни. Случайно попав в очаг, светло-желтый камешек загорался и наполнял пещеру удушливым дымом, вынуждая ее обитателей бежать прочь. А когда через некоторое время дым рассеивался, они, вернувшись, не могли не обнаружить удивительное и очень приятное для них изменение — имевшиеся в пещере насекомые погибали. Вероятно, такое случалось не раз, пока люди не распознали, в чем тут дело, и не стали разыскивать и затем сжигать серу специально, развешивая над очагом одежду. В ходе этих процедур было обнаружено, очевидно, и отбеливающее действие сернистого газа на ткани.

В античных литературных памятниках сохранилось немало упоминаний о сере. Вернувшийся из дальних странствий Одиссей говорит служанке: «Принеси мне серу, которая очистит всю грязь, и принеси мне огонь, чтобы я мог очистить серой мой дом».

При раскопках Помпей была найдена картина, на которой художник изобразил противень, на нем — серу, а над ним — приспособления для подвешивания ткани. Плиний Старший (он погиб в 79 г. н. э. во время извержения Везувия, когда под пеплом были погребены Помпеи) писал в своем уже упоминавшемся сочинении «Естественная история»: «Сера применяется для очищения жилищ, так как многие

держатся мнения, что запах и горение серы могут предохранить от всяких чародейств и прогнать всякую нечистую силу». Чему же еще можно было доверить охрану от нечистой силы, как не средству, которое так успешно справлялось с мучившими людей насекомыми?

В древности люди использовали в основном самородную серу. Народы Средиземноморья получали ее из Сицилии. «Рудником» служил кратер вулкана Этна. (Между прочим, и завоеватель Америки Эрнан Кортес брал серу для пороха из кратера мексиканского вулкана Попокатепетль.)

Знакомство с особенностями горения серы позволило людям еще в древности обнаружить ее присутствие в сульфидных минералах и в рудах, в которых она содержится в виде мельчайших включений. Получение серы из руд зафиксировано впервые Педанием Диоскоридом, греческим врачом, служившим в армии римского императора Клавдия Нерона. В сочинении «О лекарственных средствах» Диоскорид упоминает два вида серы: нежженую и жженую. А Георгий Бауэр — знаменитый металлург средневековья, более известный под латинизированным именем Агрикола, дает уже подробное описание этого процесса. «Если руда очень богата серой, — писал Агрикола в труде «О горном деле и металлургии», — ее зажигают на широком железном листе с множеством отверстий, через которые сера вытекает в горшки, наполненные доверху водой». Очевидно, так получали «жженую» серу и при Диоскориде.

## **ОТКРЫТАЯ ТРИЖДЫ**



По традиции принято считать, что из всех металлов раньше всего люди познакомились с золотом. Но археологических доказательств на этот счет пока не обнаружено. Зато есть немало доказательств того, что первым металлом, использованным людьми, была медь. Самые древние металлические изделия, известные археологам, — это булавки из медной проволоки, четырехгранное медное шило, медные сверла и мед-

ные бусы, найденные при раскопках поселения на холме Чайоню-Тенези в верховьях реки Тигр. Они обнаружены в слоях, датируемых по радиоуглеродному методу десятым тысячелетием до новой эры. Двенадцать тысяч лет тому назад люди уже овладели первым металлом!

Интересно, что в древнейших слоях, где были найдены первые медные предметы, не оказалось никаких черепков, поселение на холме Чайоню-Тенези было, как говорят археологи, «докерамическим». Следовательно, хорошими печами его жители еще не располагали, плавить и тем более выплавлять медь не могли. Следовательно, их медные орудия и украшения были изготовлены из медных самородков.

Большинство имевшихся на поверхности земли медных самородков было превращено в изделия за тысячи лет до нас, однако и в новые времена попадались многотонные самородки меди. А самая большая глыба весила 420 тонн, ее нашли в Северной Америке.

Первоначальное название меди связано, по-видимому, с ее цветом. Во всяком случае, на одном из древних индоевропейских языков, хеттском, медь называли словом «мита» («мити»), что означало также «красный».

Поскольку первые некаменные и некаменные орудия труда, первое некаменное и некаменное оружие было сделано из меди, ее название перешло на многие предметы. Близкими словами древние греки называли нож и рудник, предки нынешних исландцев и немцев — кузнеца, само слово «металл» — того же корня.

А химическое название меди ведет свое происхождение от ее позднего латинского названия. Более ранним было «эс» — слово, родственное древнеиндийскому «айас», что означало руду. Между прочим, и теперь по-немецки руда обозначается сходным словом «эрц». Но вернемся к латыни. В Древнем Риме медь привозили в основном с острова Кипр и потому соответственно называли ее вначале «эс киприум» — «медь из Кипра». Потом слово «киприум» заменили на «купрум», потом отбросили «эс» и стали всякую медь называть просто *купрум*.

Медные инструменты в некоторых отношениях уступали каменным, например, в твердости и остроте. Почему же их все-таки стали изготавливать? Да потому, что они превосходили каменные инструменты по многим другим свойствам, главное из которых — отсутствие хрупкости. Долото из меди можно было вставлять в трещину в скале, бить по нему молотом и таким способом отбивать каменные глыбы для построек. С помощью медных инструментов были воздвигнуты первые египетские пирамиды, в том числе и величайшее сооружение древности — пирамида Хуфу (Хеопса). А к тому времени, когда появилась возможность плавить медь (ее точка плавления 1083 °С), ко всем преимуществам готового инструмента прибавилась легкость, с которой можно было теперь придавать меди любую форму. Примерно тогда же была открыта выплавка меди из руд.

Миф о Прометее прямо связывает огонь и металлургию — Прометей научил людей и тому и другому. Действительно, имея огонь и уголь, человек, казалось бы, располагал двумя главными, совершенно необходимыми условиями для производства металлов: высокой температурой и реагентом, способным восстанавливать до металла многие природные окислы, карбонаты, сульфиды. Однако для любой, пусть самой примитивной, металлургии костра еще недостаточно, нужна печь с искусственным дутьем. Первые такие печи были созданы для гончарного производства. Нет ни одного культурного слоя — ни в Африке, ни в Азии, ни в Европе, ни в Америке, — где были бы найдены остатки металлургического производства в виде шлаков и не найдены черепки. Между тем известно множество находок керамики, датированных более ранними веками, где нет и следов металлургии.

До поры до времени обнаружение каждого нового металла было делом случая. Какие же случайности встречаются в гончарном производстве настолько часто, что это может привести к достаточно частой выплавке металла? Иначе говоря, какой неслучайный процесс мог бы случайно привести к возникновению металлургии? Поищем такой процесс, памятуя при этом, что в нем обязательно должны были принимать участие довольно распространенные природные вещества, из которых сравнительно легко могли быть

восстановлены металлы. Что же это за вещества? Прежде всего, основные карбонаты меди, сульфиды ртути и свинца. А теперь назовем некоторые из этих веществ более привычными их именами. Основные карбонаты меди — это малахит и лазурит, сульфид ртути — киноварь. Все это яркие минеральные краски — зеленая, синяя, красная. Могли ли попасть эти краски в гончарный горн? Не могли не попасть, ибо нанесение цветных узоров на изделия из керамики — один из древнейших видов искусства.

Есть и еще один неслучайный процесс, который мог приводить к восстановлению металлов из некоторых относительно легкоплавких и легко восстанавливаемых минералов. Этот процесс — плавка самородных металлов: меди, золота, серебра. Первой по времени была, возможно, плавка золота, необходимая древним мастерам для того, чтобы превратить в изделия золотой песок. А когда научились плавить золото и медь, то, по всей вероятности, не могли не попытаться расплавить в своих печах и некоторые камни, издавна привлекавшие внимание своим металлическим блеском. Одни такие минералы превращались в металл (например, в свинец), другие не превращались, иногда полученный металл тут же окислялся (например, цинк) или возгонялся (например, ртуть)...

Той температуры, при которой плавил медь, было вполне достаточно для восстановления металла из малахита и лазурита, а также куприта и других минералов, весьма широко распространенных и представляющих собой кору выветривания медных месторождений, наиболее доступную их часть, к тому же наиболее рыхлую. Все это позволило уже в VII—VI тысячелетиях до н. э. получать значительные количества меди и сделать медные инструменты более доступными. Главным их недостатком продолжала в течение долгих веков оставаться малая твердость. Преодолеть этот недостаток было важнейшей задачей древних металлургов. Это не означает, конечно, что пять-шесть тысяч лет тому назад люди занимались специальными экспериментами. Однако мимо случайных удач они не проходили.

Такие удачи могли быть при использовании медных сернистых руд, содержавших значительные примеси арсенидов меди или же сульфидов мышьяка.

Такие удачи могли быть и при выплавке меди из окисленных руд. (Например, вместе с закисью меди — купритом — восстановительной плавке случайно подвергалась двуокись олова — касситерит.) Такие удачи могли быть и при выплавке меди из основного карбоната меди — малахита, когда во время его обжига в горн попадал карбонат цинка.

Во всех подобных случаях получался металл более желтый и, главное, более твердый, чем медь. А плавился — легче.

Особенно ценилась бронза — сплав меди с оловом; из всех медных сплавов он был наиболее твердым, цветом своим походил на золото, которое к тому времени было уже хорошо известно, поддавался полировке. И еще одно, особенно полезное, качество обнаружилось при охлаждении полученного сплава водой — бронза закалялась, становилась гораздо более твердой. Нож из нее по твердости и остроте получался не хуже кремневого.

И когда древние металлурги научились выплавлять медь не только из карбонатных и окисных, но также из гораздо более распространенных сульфидных руд, каменные орудия окончательно уступили место металлическим; начался бронзовый век.

Золото годилось в основном лишь для украшений, но люди прежде всего нуждались в орудиях труда и оружии. Вероятно, это и определило первое место меди среди использованных человеком металлов. Золото слишком мягко — ни шила, ни ножа из него не сделаешь.

Да и по своей распространенности самородная медь далеко превосходит все другие металлы, встречающиеся в самородном виде: золото — в сто раз, серебро — в пятьсот раз, об остальных и говорить не приходится. Вот и познакомились люди сначала с медью, потом с золотом, и лишь много позже — с серебром.

## **ИМЕНЕМ СОЛНЦА**



На примере углерода мы уже видели, что в названии элемента может содержаться информация о тех обстоятельствах, при которых он был обнаружен.

Химическое название золота «аурум» взято из латыни, так обозначали этот благородный металл древние римляне. А очень похожим словом «аурора» римляне называли утреннюю зарю, восход Солнца. По-немецки золото «гольд», а на древнегерманских языках «гелва», «геле». А по-литовски — «гелтас». Все эти слова очень похожи на широко известное греческое слово «гелиос» — Солнце, от которого впоследствии произошло название элемента гелий. Русские слова «золото» и «солнце» также восходят к тому же корню — древнейшему индоевропейскому корню, некогда обозначавшему наше светило и еще — цвет. По-древнеиндийски золото — «хираниам», а желтый — «хари».

Названия цвета вообще чаще всего образуются по имени бросающихся в глаза предметов, наделенных этим цветом: фиолетовый — цвета фиалки, коричневый — цвета корицы. Так что желтый первоначально означало — цвета Солнца.

Итак, само название свидетельствует о том, что золото отличили от других предметов благодаря его яркому, сразу же бросающемуся в глаза цвету. А еще оно свидетельствует о том, что золото было открыто очень и очень давно. Так давно, что в те времена единый предок индоевропейских языков — и славянских, и германских, и древнегреческого, и древнеиндийского — еще не обособился от единого предка нынешних тюркских языков. И в самом деле, можно заметить сходство между славянским словом «злато» и тюркским — «алтын».

Самые древние предметы из золота обнаружены в захоронениях, которые относятся к пятому тысячелетию до н. э. Особенно много золота было в древнем Египте. Оно упоминается во множестве дошедших до нас папирусов и надписей на стенах пирамид, на гробах-саркофагах, на столпах-стелах, на сосудах.

До нашего времени сохранились не только упоминания о египетском золоте, но и великолепные золотые изделия тех давних дней. Знаменитый саркофаг Тутанхамона — юного фараона, правившего в середине II тысячелетия до н. э., выставлен сейчас в Каирском музее. В том же Каирском музее, во французском Лувре, в музеях Англии и Америки находятся сотни и тысячи искуснейших творений

древнеегипетских златокузнецов — погребальные маски (наиболее известная из них — маска того же Тутанхамона), ожерелья, браслеты, кольца, серьги, статуэтки, ларцы, чаши.

Такое обилие золотых изделий не должно удивлять. Записи, сделанные при пращуре Тутанхамона фараоне-завоевателе Тутмесе III, утверждают, что ежегодная добыча золота в середине XV века до н. э. достигала в Египте 50 тонн. Для сравнения можно указать, что в рекордном для дореволюционной России 1910 году все прииски Сибири и Урала, вместе взятые, дали 63 тонны золота.

До нас дошли не только образцы египетского золота, но и рисунки, которые изображают процесс получения золота, начиная с промывки песка в больших тазах и кончая взвешиванием тиглей с расплавленным металлом.

Первоначально золото находили в россыпях. Так было не только в Египте. Широкое распространение по всему древнему миру получило кавказское золото из Колхиды, из золотоносных песков долины Риона. В древнегреческом мифе об аргонавтах, отправившихся в Колхиду за золотым руном, отразились не только воспоминания о походах за золотом, но и сведения о технологии его добычи из драгоценного золотоносного песка. Руно — это овечья шкура. По видимому, один из первых способов добычи золота был такой. Овечьи шкуры с привязанными к ним камнями опускали в быструю реку или ручей. Затем на шкуры наваливали золотоносный песок. Более легкие песчинки кварца вымывались течением, а гораздо более тяжелые крупинки металла оседали в шерсти. Шкуру с осевшим металлом сжигали, а золу промывали в сосудах; замутненную песком воду затем сливали, и на дне оставалось золото.

В «Естественной истории» Плиния упоминаются золотоносные россыпи реки Тахо в Испании, реки По в Италии, реки Марица во Фракии (Болгарии), реки Пактол в Малой Азии, реки Ганг в Индии. Что касается нильских россыпей, то о них Плиний не пишет по той простой причине, что к началу новой эры их полностью выработали. Во времена Плиния египтяне добывали драгоценный металл уже из коренных пород. Отбитые от массива каменные глыбы, содержав-

шие вкрапления золота, обжигали на кострах, чтобы сделать более хрупкими. Затем их измельчали тяжелыми каменными пестами и промывали водой, для чего сооружали на возвышенностях специальные запруды со шлюзами. «Когда порода, содержащая золото, приготовлена для промывки,— сообщал далее Плиний,— вода из шлюзов устремляется с такою силой, что откатывает обломки скал...»

Прервем на мгновение цитату, чтобы заметить, что в общем, в подражание природе, египтяне создавали искусственные россыпи, искусственную Колхиду.

А вот как оригинально они создавали свое «золотое руно». «Внизу выкапывают каналы, по которым вода должна течь дальше, и заполняют их кучами терновника, имеющего шероховатую поверхность и благодаря этому удерживающего золото. Терновник высушивается и сжигается, а зола от него промывается на подстилке из плотного дерна, на котором и оседает золото».

Самостоятельно, на том же примерно этапе цивилизации, что и древнейшие жители Африки и Азии, открыли для себя золото народы, которые сумели создать первые государства Америки. И мексиканские ацтеки, и перуанские инки золото знали. Правда, было у них его не так много, как у египтян. Для своих успешных правителей они золотых гробов не сооружали. Их золотые скульптуры — это небольшие фигурки, изготовленные из отдельных листков и проволочек.

В час смертельной опасности правитель ацтеков попытался откупиться от безжалостного предводителя конкистадоров Эрнана Кортеса самым большим сокровищем, каким он располагал,— двумя металлическими дисками диаметром около метра. Один был сделан из золота и изображал Солнце, другой — из серебра, он олицетворял Луну.

## ИМЕНЕМ ЛУНЫ



О давнем знакомстве человека с серебром свидетельствует уже само его название. Русское «серебро», немецкое «зильбер», английское «сильвер» восходят

к древнеиндийскому слову «сарпа», которым обозначали Луну и по аналогии с Луной серп — древнейшее орудие земледельца (русское слово «серп» тоже, конечно, восходит к «сарпу»). Латинское название серебра «аргентум», так же как древнегреческое «аргирос», шумерское «ку-баббар», древнеегипетское «хад», означает «белое». Золото — это Солнце, серебро — это Луна. Золото — это желтое, серебро — это белое. Неправда ли, похоже?

Хотя кларк у серебра в 15 раз больше, чем у золота, в виде самородков, как уже упоминалось, оно встречается гораздо реже. Это, а также менее заметный цвет (самородки серебра обычно покрыты черным налетом сульфида) обусловило более позднее открытие его человеком. А отсюда поначалу — большую редкость и большую ценность серебра. Из документов одного из первых древнеегипетских фараонов Менеса (Мену) видно, что в его время (3000 лет до н. э.) серебро стоило в два с половиной раза дороже золота.

Так было лишь в самой глубокой древности, когда в руки людей попадал только самородный металл. Но затем положение изменилось, и самым радикальным образом. Из дошедших до наших дней надписей на золотых и серебряных пластинках, найденных в фундаменте дворца властителя Аккада, жившего в VIII веке до н. э., следует, что серебро к тому времени стало уже не дороже золота, а дешевле, и весьма существенно — в 13,5 раза (почти в точности в соответствии с разницей кларков!). Что произошло? Второе открытие серебра. Вероятно, оно было двухступенчатым.

Первая ступень. Проводя очистку золота расплавленным свинцом (подробнее об этом будет рассказано в главе об открытии свинца), в некоторых случаях вместо более яркого, чем природное, золота получали металл более тусклый. Но зато его было больше, чем исходного металла, который хотели очистить. Это бледное золото вошло в обиход с третьего тысячелетия до новой эры. Греки называли его электроном, римляне — электрумом.

Вторая ступень. Обнаружив такое приятное «прибавление» золота, древние металлурги попытались выделить «золото» непосредственно из тех свинцовых

руд, которые давали прибавку. Каким образом могли они это сделать? Да тем же самым, каким они выделяли очищаемое золото из сплава со свинцом. Сначала свинцовый блеск (природный сульфид свинца) обжигали; получался окисел, который в присутствии угля восстанавливался до металла. Расплавленный свинец продолжали нагревать, одновременно продувая над ним воздух. Свинец окислялся, на поверхности расплава образовывалась желтая пленка глета, ее удаляли и снова продолжали процесс. Постепенно весь свинец превращался в глет — кстати, и все прочие сопутствующие свинцу неблагородные металлы окислялись и уходили в ту же пленку. А когда пленка уже не образовывалась, мастера переставали раздувать мехи и жечь уголь. Расплав постепенно остывал и оказывался не свинцом, не золотом, а еще более драгоценным в те времена металлом — чистым серебром. Можно себе представить, как тщательно скрывали сначала это замечательное открытие. Но постепенно известие о нем распространилось. А еще вероятнее, открытие было многократно повторено. И серебра сразу стало намного больше, чем золота. Ведь свинцовых руд сравнительно много, и нередко свинцовый блеск содержал значительные — до 5 и более процентов — примеси серебряного блеска, сульфида серебра.

А в Новом Свете существовали целые месторождения сульфида серебра. Южноамериканские индейцы были с серебром прекрасно знакомы. И когда испанские завоеватели огнем и мечом уничтожали великие индейские цивилизации, то серебро они захватывали в первую очередь. Матросы Себастиана Кабота, плывшие вверх по течению огромной реки, незадолго до того названной по имени открывшего ее лоцмана Рио де Солис, награбили у местных жителей такое несметное количество серебра, что Кабот счел справедливым обидеть лоцмана и переименовать реку в «Серебряную» — Ла Плату. Так она именуется и по сей день. «Серебряной», Ла Платой, назвали испанцы и страну, по которой протекает эта река. После освобождения от испанского ига, в 1848 году, страна была переименована в Аргентину — впрочем, смысл названия остался тем же.



Последовательность использования первых металлов зависела не только от того, что разные самородки попадались на глаза далеко не одинаково часто. И каменному молоту они поддавались по-разному: одно дело золото, медь, серебро, другое дело — железо. Да и сделанные из этих металлов вещи сохранялись совсем не одинаково. Золотые бусы или серьги сохраняли блеск сколь угодно долго, серебряные со временем тускнели, медные зеленели, а железные рассыпались в землистый порошок. Наконец, золото, серебро, медь удавалось расплавить уже в первых гончарных горнах (температура плавления серебра 960 °С, золота — 1063, меди — 1083), а железо — нет (температура плавления 1539 °С, а горн с мехами давал не более 1100 °С). Возможность же расплавить металл означала замену тяжелой и трудоемкойковки гораздо более производительным литьем, позволяла легко и быстро изготавливать инструменты и оружие любой формы.

Древние цивилизации Мексики и Перу, уже знавшие золото, серебро и медь, не имели ни малейшего представления о железе. Одни из наиболее древних изделий из железа — это, по-видимому, железные бусины, найденные археологом Д. У. Уэйнрайтом километрах в семидесяти пяти к югу от Каира, изготовленные не позднее чем за 3500 лет до н. э. Анализ обнаружил в них 7,5% никеля, что безусловно свидетельствует о метеоритном происхождении металла.

Память о том, как было открыто железо, сохранилась в древнейших его названиях. Египтяне называли железо «бени-пет», что означало «небесный металл». Шумеры называли его «ан-бар», что означало то же самое. Древние греки называли железо «сидерос» — «звездный».

Первое железо не небесного, а вполне земного происхождения было получено, вероятно, тогда же, когда была выплавлена из руды первая медь. Ведь красный железняк, гематит — повсеместно распространенный минеральный пигмент. Его остатки обнару-

жены в виде смеси с глиной — охры — на многих раскопанных археологами стоянках каменного века. Его, конечно же, неоднократно применяли и для окраски глиняных сосудов, и, возможно, даже для их изготовления (из охристых глин). А стоит подогреть гематит с углем до 500—600 градусов (это можно сделать даже без искусственного дутья, так как костер с хорошими дровами может давать 600—700 градусов), и железо начнет восстанавливаться. Не исключено, что красный железняк попадал в горн и по ошибке — вместо куприта, который бывает и красный, и коричневый; металлурги путали окислы меди и железа. Таков был второй возможный путь к открытию. Правда, и в том и в другом случае получался не кусок металла, а вязкая губчатая масса — крица, из которой ни ножа, ни лемеха сделать нельзя. Чтобы превратить крицу в компактное железо, надо нагреть ее до 700—800 градусов и многократно проковывать — работа достаточно тяжелая, требующая больших затрат времени и труда.

По-видимому, впервые этот процесс был открыт в начале III тысячелетия до н. э. Во всяком случае, самые древние образцы плавленного железа, найденные археологами на территории Сирии и Ирана, относятся именно к этому времени. Как и железное долото, найденное в каменной кладке пирамиды Хуфу (2900 лет до н. э.). Впрочем, некоторые археологи считают, что это долото было забыто грабителями, пытавшимися проникнуть в пирамиду в более поздние времена.

Первым народом, научившимся выплавлять железо из руд, были, вероятно, хатти, жившие в Малой Азии. Их преемниками были хетты. Производство железа они держали в большом секрете. Искуснейшие египтяне вынуждены были покупать железо у хеттов. Сохранилась переписка одного из египетских фараонов с хеттским царем, в которой фараон просит прислать ему железо, а хеттский царь — золото, «которое в стране моего брата, повелителя Египта, ценится не больше, чем песок». После разгрома хеттского государства ассирийцами (1200 г. до н. э.) «хеттский секрет» перестал быть тайной, и производство железа распространилось по всему древнему миру; наступил железный век.

До поры до времени орудия из бронзы более или менее удовлетворяли человека и превосходили по своим качествам изделия из железа, потому что кричное железо было малоуглеродистым, мягким, не поддающимся закалке. Позднее люди научились науглероживать его, а науглероженное железо — сталь — хорошо закаливается. Это было известно уже во времена Гомера. С мечом из закаленной стали бронзовый меч соперничать не мог.

Вместе со своей функцией бронза нередко передавала железу и свое имя. Немецкое название железа «эйзен» — явный родственник латинского «эс» — медь.

## **НЕ ВСЕ ТО ЗОЛОТО, ЧТО БЛЕСТИТ**



Научившись плавить медь и золото, древние металлурги стали предпринимать попытки расплавить и некоторые другие тяжелые минералы, обладавшие металлическим блеском. Делалось это в горне, топливом служил древесный уголь, температура могла подниматься выше тысячи градусов, а получавшаяся при избытке угля окись углерода создавала восстановительную атмосферу. Последнее обстоятельство было исключительно важным.

Из всех наиболее распространенных сульфидов легче всего превращается в металл сульфид свинца — свинцовый блеск. Для этого достаточно температура всего 500—600 градусов.

Надо полагать, что люди, «расплавившие» свинцовый блеск, неоднократно пытались затем плавить свинец вместе с золотом. Хотя бы потому, что могли путать вначале эти металлы. Иной цвет свинцового расплава не должен был чрезмерно смущать первых металлургов — в тех случаях, когда в золоте бывало много примесей, оно тоже было не таким уж золотым. А при совместной плавке свинец окислялся кислородом воздуха и превращался в глет. Более легкоплавкий, чем золото, глет сливали, вместе с ним уходили и другие примеси; в результате оставшееся золото становилось куда более ярким, чем прежде. Так, вероятнее всего, был открыт первый процесс очистки

золота от всех металлических примесей, кроме серебра,— купелирование. Затем было обнаружено, что расплавленный свинец можно использовать не только для очистки золота, но и для извлечения драгоценного металла из такой золотоносной руды, в которой он находится в виде мельчайшей пыли. Этот способ извлечения золота из руд был открыт в Египте. Во всяком случае, он был одним из самых главных секретов египетских жрецов.

Процесс велся следующим образом. Золотоносную руду размалывали и бросали в сосуд с расплавленным свинцом. Все содержащееся в руде золото растворялось в расплаве, расплав стекал на дно сосуда, откуда его сливали в специальные горшки, изготовленные из гончарной массы с большой примесью костяной золы. В этих горшках велся обжиг расплава при обильном продувании воздухом — чтобы обжиг был окислительным. Свинец превращался в глет, который вместе с другими примесями впитывался в стенки горшка. А на дне его в конце концов оставалось чистое золото.

Первые письменные свидетельства о производстве свинца относятся к 2400 годам до н. э.; это найденные на территории нынешнего Ирака глиняные таблички, в которых говорится о выплавке меди, серебра и свинца. А первые свинцовые предметы датируются VI—V тысячелетиями до н. э.

Знали свинец и древние народы Америки. Небольшие слитки этого металла найдены на территории Мексики и Перу.

## **ПЛЮМБУМ АЛЬБУМ**



По-русски «олово» — это олово. А вот по-польски «олув» — это свинец. И по-литовски, и на языке пруссов свинец тоже называли оловом — «алвас», «алвис». Вся средневековая Европа путала свинец и олово, вернее, и то и другое считали свинцом, только олово — белым свинцом («плюмбум альбум»), а свинец — черным свинцом («плюмбум нигрум»).

А вот древние народы, те обычно свинец с оловом не путали. Древние римляне чаще всего называли

олово так же, как теперь именуется этот элемент в химической номенклатуре — «станнум». Это слово по своему корню весьма древнее: на санскрите «ста» означает «стоять, стойко держаться», а «ставан» — «прочно». Очевидно, что таким именем олово обязано самому прочному и стойкому металлу древности — бронзе.

Древнегреческое наименование олова также резко отличается от наименования свинца — свинец греки именовали «молибдос», а олово — «касситерос». Британские острова, на которых в те времена было много олова, греки называли Касситеридами, поэтому иногда считают, что греческое название олова произошло от древнего названия Британских островов. На самом же деле наоборот — острова названы так из-за олова. Изучив древнейшие языки Двуречья, лингвисты обнаружили, что ассирийцы именовали олово «казазатира», жители Аккада — «ик-касдуру», жители Вавилона — «кастера». Иначе говоря, греческое слово «касситерос» имеет восточное происхождение, пришло из более древних, чем Греция, государств Востока. И поскольку слово обычно приходит вместе с предметом, им обозначаемым, то и само олово, вероятно, греки получали сначала из Азии.

Но почему сначала олово и свинец не путали, а потом стали путать? Что за странность? По-видимому, дело вот в чем. В течение всего бронзового века главным делом олова было придавать твердость меди. В древности олово исполняло те же функции, что в наше время легирующие металлы — марганец, хром, никель, молибден, кобальт, ванадий, без которых невозможно выплавлять наиболее твердые, наиболее прочные, наиболее стойкие марки стали. Точно так же нельзя было выплавить твердую и прочную бронзу без олова. Поэтому спутать олово со свинцом было в те времена невозможно. А позже, когда бронзовый век сменился железным, олово и свинец, удивлявшие всех своей легкоплавкостью, стали восприниматься как очень похожие, почти одинаковые вещества.

Олово было открыто позже, чем свинец. Сначала, в IV тысячелетии до н. э., люди познакомились со случайно полученной оловянной бронзой, а затем уже с самим оловом.

О том, что металлическое олово было известно достаточно давно, свидетельствуют два оловянных предмета: кольцо и сосуд, найденные в гробницах фараонов XVIII династии, правивших в середине второго тысячелетия до н. э. Гомер в «Илиаде» упоминает олово не только как составную часть бронзы, но и как драгоценный материал для украшений (наравне с золотом и серебром):

«Там же и стадо представил волов,  
воздымающих роги:  
Их он из золота одних,  
а других из олова сделал».  
(Перевод Н. Гнедича)

В отличие от свинца олово в обычных условиях не разрушается на воздухе и в воде. И это наряду с большей редкостью придавало ему особую цену. Уничтоживший государство ацтеков Эрнан Кортес обнаружил в Мексике не только превосходные изделия из бронзы, но и оловянные деньги.

А инки, располагавшие крупными месторождениями олова, ценили его гораздо меньше и употребляли для тех же целей, для которых народы Средиземноморья нередко использовали свинец. Например, инки скрепляли оловом каменные блоки в своих крепостях.

## СКИФСКАЯ ВОДА



Инки, знавшие золото, серебро, медь, свинец, олово, не знали ртути. И не потому, что в Перу не было ее месторождений. Были. Природный сульфид ртути — киноварь — широко использовалась инками как яркая красная краска. Сульфид использовали, а металла не знали. Уже одно это косвенно свидетельствует о том, что и в Старом Свете ртуть была открыта позже свинца и олова.

Почему так? Видимо, потому, что в обычных условиях ртуть — жидкость, а человеку прежде всего нужны были твердые металлы, из которых можно

сделать какую-либо полезную вещь. Кроме того, в отличие от свинца и олова, точки кипения которых соответственно 1740 и 2270 °С, ртуть кипит уже при 357 °С. Следовательно, при случайном восстановлении из природных соединений она чаще всего незаметно улетучивалась. А в самородном виде ртуть встречается чрезвычайно редко.

Как же была открыта ртуть?

Подобно другим славянским названиям («рдут», «ортут», «ртек»), русское слово «ртуть» возводят к тому же корню, от которого образовались такие русские слова, как «руда», «рдеть», и который обозначал когда-то красный цвет.

Конечно, к металлической ртути все это прямого отношения иметь не может, но зато может относиться к единственному природному минералу ртути, образующему крупные скопления. Речь идет о сульфиде ртути — киновари, всем хорошо известной красной краске.

В эллинистическую эпоху, за пять веков до новой эры, в Египте и Греции ртуть называли «хюдор скифакон» — «скифская вода». По аналогии с «купрумом» — «медью из Кипра», скифская вода — это «вода из Скифии». Почему бы скифы, народ куда более примитивной культуры, стали поставлять египтянам и грекам ртуть? Конечно, ртуть скифы и не поставляли. Они поставляли киноварь — сырье, из которого можно было ее получить. Где же они это сырье брали? На это можно дать однозначный ответ. Скифы кочевали в степях Причерноморья и Приазовья, там и сейчас высятся их курганы. А одно из крупнейших в Европе месторождений киновари — никитовское — находится как раз в тех местах, около Артемовска в Донбассе. На глубине 20 метров от поверхности там найдены ходы, проделанные людьми, единственным орудием производства которых были молоты из камня — такие молоты были обнаружены в древних забоях. Так что никитовскую киноварь добывали еще в каменном веке.

Итак, из чего была получена ртуть, понятно. Но когда это произошло впервые?

Мельчайшие капли ртути могли конденсироваться при обжиге окрашенных киноварью глиняных сосудов. Или при выплавке меди, когда вместо куприта

по ошибке брали киноварь. Однако эти случайные капельки ртути, если и бывали обнаружены, вряд ли привлекали к себе внимание. Что было делать с отдельными каплями? А заметные количества ртути в этих процессах получить было невозможно. Другим процессом, во время которого ртуть могла быть обнаружена, была выплавка серебра из серебряных руд: одним из сравнительно распространенных минералов серебра был природный сплав этого металла с ртутью, природная серебряная амальгама.

Об этих первых встречах с ртутью, случайных и потому не приведших к постоянному и закрепившемуся в памяти знакомству, можно лишь догадываться. Что касается наиболее старых способов получения ртути из киновари, один из которых и был, вероятно, первым, то тут мы располагаем технологическими рецептами, содержащимися в сочинениях трех древних авторов — Теофраста, Диоскорида и Плиния Старшего.

Живший в III веке до н. э. Теофраст, ученик Платона и последователь Аристотеля, сообщает, что ртуть можно получить, растирая киноварь с уксусом медным пестом в медной ступе. Этот же рецепт через триста лет упоминает и Плиний, но он дает и другой способ. В его «Естественной истории» сказано: «Киноварь толкут пестами в медной ступе с уксусом или помещают ее в железной чашке на глиняное блюдо, покрывают другой чашкой, которую замазывают глиной, раскаляют на огне, раздуваемом с помощью меха, и собирают осевший на чашке пот, который имеет вид серебра и подвижность воды».

По-видимому, способ получения ртути путем нагрева киновари в закупоренном железном сосуде был в те времена общеупотребительным, его привел также современник Плиния Диоскорид. Между прочим, Диоскорид упоминает, что при плавке серебра тоже могут иногда на крышке выступать капли ртути. Это подтверждает нашу догадку о том, что впервые ртуть могла быть открыта и при переработке на серебро природных серебряных амальгам.

Все же из сохранившихся рецептов явствует, что первым по времени устойчивым процессом получения ртути был «уксусно-медный». А обжиг в железных сосудах — явно более поздний процесс, хотя бы потому,

что повсеместное употребление железных сосудов началось гораздо позже, чем медных.

Превращению эпизодических встреч с ртутью в постоянное знакомство с ней способствовало широкое распространение купелирования. Зная, что расплавленным свинцом можно извлекать и концентрировать золото, как было не испробовать, не обладает ли таким же свойством жидкий металл из киновари?

Оказалось — обладает.

В силу редкости киновари, а значит, и ртути, амальгамирование золота сначала использовали лишь для повторного извлечения металла. Самое раннее описание этого процесса содержится в знаменитом труде «Десять книг об архитектуре» Витрувия. Он был военным инженером при Юлии Цезаре, а при Августе ему было поручено наблюдение за акведуками. «Если золото вплетено в одежду, которая носилась в такой степени, что ее уже неприлично носить,— писал Витрувий,— эту одежду разрывают на куски, куски бросают в глиняный горшок и горшок раскаляют на огне. Получившуюся золу бросают в воду, и туда же добавляют ртуть. Ртуть привлекает к себе все мельчайшие крупинки золота и соединяется с ними. Затем воду выливают через холст, который выжимают руками, после чего ртуть, будучи жидкостью, просачивается сквозь неплотное переплетение нитей холста, а золото, которое во время выжимания было доставлено вместе с ртутью, остается на внутренней стороне холста в совершенно чистом виде».

В средние века ртуть называли меркурием. Чаще всего это название сопоставляют с именем Меркурия — римского бога ремесел и торговли. Меркурий, как и его греческий двойник Гермес, считался на Олимпе самым быстроногим. Однако есть и другая версия: ртуть будто бы получила свое название от планеты Меркурий. Астрономическим знаком этой планеты обозначали ртуть алхимики. Почему ртуть сопоставлялась именно с этой планетой? По-видимому, по той причине, что Меркурий бывает виден только рядом с Солнцем. Ведь Солнце алхимики сопоставляли с золотом, а ртуть они считали самым близким к золоту веществом. По мнению алхимиков, достаточно было сделать ртуть твердой и придать ей желтый цвет, и она стала бы золотом.

Несмотря на фантастическое обличье алхимических представлений о близости ртути и золота, в них заключались драгоценные крупницы истины. Сейчас, во всеоружии знаний XX века, мы не можем не восхищаться замечательной прозорливостью людей, живших за тысячелетия до нас: ртуть и в самом деле близкий к золоту металл — порядковый номер золота в Периодической таблице элементов 79, порядковый номер ртути 80.

## ИНДИЙСКОЕ ОЛОВО



Пытаясь проследить происхождение слова «цинк», можно прийти к выводу, что история этого металла как-то связана с историей олова. По-литовски цинк — «алавас», а немецкое «цинн» (олово) уж очень созвучно цинку. Да и по логике вещей, такое предположение кажется вполне приемлемым. Ведь цинк тоже прежде всего нашел применение в сплавах с медью: олово — в бронзе, цинк — в латуни. Сходство в названиях вполне могло объясняться сходством в функциях.

Однако история сложнее любых самых логичных схем.

Первое знакомство человека с латунью состоялось примерно в середине второго тысячелетия до нашей эры. К этому времени относятся первые латунные предметы, найденные на Ближнем Востоке. К этому времени относятся и первые упоминания о латуни — у Гомера. Однако зная латунь, металлурги той эпохи не имели никакого понятия о металлическом цинке. В отличие от бронзы, которую во времена Гомера получали, подбавляя в расплавленную медь металлическое олово («Сам он в огонь распыхавшийся медь некрушимую ввергнул, олово бросил...»), латунь получали, бросая после меди «в огонь распыхавшийся» серый камень, именуемый кадмией.

Согласно легенде название свое кадмия получила по имени финикийца Кадма, открывшего свойство этого камня делать красную медь желтой, подобной по цвету золоту.

Известно, что элементы разных подгрупп во второй группе Периодической таблицы гораздо ближе по своим свойствам, чем, скажем, в первой группе. Цинк, например, во многом похож на магний. А кадмия — карбонат цинка — весьма сходна с доломитом — двойным карбонатом магния и кальция. Повидимому, это и помогло открыть ее удивительное свойство облагораживать медь. Дело в том, что доломит использовался в качестве флюса при выплавке меди из окисных и обожженных сульфидных руд. Этот процесс был освоен как раз к середине второго тысячелетия до н. э. Достаточно было по ошибке взять вместо доломита кадмию, как вместо красной меди в горнах металлургов появилось «золото». И хотя это золото оказалось отнюдь не таким благородным, как настоящее, у него были по сравнению с медью значительные достоинства. И не только цвет. Латунь тверже меди, а плавится при более низкой температуре.

Что же касается самого цинка, то древним металлургам получить его было очень трудно. Карбонат цинка уже при  $300^{\circ}\text{C}$  разлагается на окись цинка и углекислый газ. Для восстановления окиси цинка углем нужна температура около  $1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$ , но кипит цинк при  $906^{\circ}\text{C}$ , и поэтому он получается в виде пара, который на воздухе воспламеняется, превращаясь в белые хлопья окиси. Медь способна удержать часть цинкового пара и образовать латунь. А вот для того, чтобы превратить этот пар в металлический цинк, требуется немалое искусство.

Это искусство неоднократно осваивалось и неоднократно забывалось на протяжении по крайней мере полутора тысяч лет.

Первым свидетельством того, что впервые оно было освоено еще в древности, служит найденный в Трансильвании, на территории нынешней Румынии, дакский идол, отлитый из сплава, содержащего 87% цинка — по тому времени это был практически чистый металл. Второе свидетельство принадлежит древнегреческому географу Страбону (60—20 гг. до н. э.). Он описал «фальшивое серебро», называемое также «туция». Первое название не оставляет сомнений в том, что речь идет именно о металле, а второе — что именно о цинке, ибо «туция» — это ис-

порченное персидское слово «дуцд» (дым). По-видимому, в Грецию и Рим металлический цинк привозили из Персии. Туцией называли также нечистый оксид цинка, отлагавшийся в печах, в которых вели плавку латуни или обжиг руд, содержавших цинк.

Затем долгие годы о цинке ничего не было слышно. Следующее после Страбона упоминание о цинке относится к 1374 году; оно принадлежит индийскому властителю Маданапала. Португальские купцы, привозившие этот металл в Европу в XV и XVI веках, называли его индийским оловом. Вот тогда-то и получил цинк теперешнее свое название.

Секрет производства индийского олова был раскрыт в Европе в середине XVI века. Георгий Агрикола писал, что «цинкум» образуется в печах, в которых силезские металлурги выплавляют серебро и свинец. Открытию силезскими металлургами цинка в серебряно-свинцовых рудах, конечно же, способствовало их знакомство с индийским цинком. Заметить уже известную вещь гораздо легче, чем неизвестную.

Отдельного производства цинка в Европе не существовало еще довольно долго. Вот любопытное свидетельство XVII века. Его оставил прусский металлург берггауптман Г. Э. Лёнейсс. Металл цинк (или «контерфет») образуется в плавильных печах, в щелях между кирпичами, там, где они недостаточно хорошо замазаны. Когда стенки очищают, металл падает вниз в специально подставленный лоток. Но ценность его невелика, и рабочие собирают его лишь в том случае, если им обещаны деньги на выпивку («тринкенгельд»). Так получали цинк на свинцовом заводе в Госларе.

Но прошло полвека, и в том же Госларе было налажено систематическое производство цинка: правда, в начале XVIII века этот цинк еще не мог конкурировать с привозным, индийским, но это был уже свой, европейский цинк. О нем нам известно немало подробностей благодаря берлинскому химику профессору Каспару Нейману, который, как он сам написал, «двое суток подряд, днем и ночью, не покидал плавильных печей». «Наибольшие количества цинка,— сообщает Каспар Нейман,— поступают из Ост-Индии в виде крупных продолговатых брусков. А из Гослара

цинк идет в продажу в виде лепешек или караваев. О происхождении ост-индского цинка нам ничего не известно. А госларский извлекают из серебряных и свинцовых руд, получаемых из Раммельсберга. Цинк, который естественным образом заключен в руде, отделяется во время плавки от всех других металлических веществ по той причине, что от жара он становится летучим и превращается в пар. Этот пар оседает в специальном приемнике, сделанном в стене над желобом, по которому стекает расплавленный свинец. Приемник изнутри закрыт большим плоским камнем с щелями для входа паров цинка, а снаружи — другим камнем на глиняной замазке, который в течение всей плавки поливают холодной водой, чтобы охладить и осадить пар. Каждую плавку начинают в десять часов утра и ведут двадцать часов — до шести часов следующего утра. Когда плавка закончена, рабочий железным ломом открывает приемник, удаляет снизу немного замазки, и собравшийся в течение плавки цинк вытекает оттуда, подобно ртути. Затем цинк переплавляют в железном горшке и отливают в полусферические формы».

Из кадмии, переименованной арабами в каламин, а европейскими алхимиками в галмей, цинк был получен в 1721 году. Тайну галмея удалось раскрыть фрейбергскому профессору Иогану Фридриху Генкелю (кстати говоря, учителю Михаила Васильевича Ломоносова во время его пребывания во Фрейберге). Генкель так обрадовался, что ему удалось «сжечь» галмей, а потом из его «золы» получить блестящий металл, что в своем сочинении уподобил цинк древнеегипетскому символу бессмертия — птице Феникс, восстающей из пепла.

Несколько лет, однако, он держал свое открытие в секрете. Но затем открытие повторил английский врач Исаак Лоусон. А в 1746 году опубликовал свое исследование «О методе извлечения цинка из его истинного минерала каламина» берлинский химик Андреас Сигизмунд Маргграф — почетный член Петербургской Академии наук, более всего прославившийся тем, что, применив в химических опытах микроскоп, обнаружил кристаллы сахара в срезах корней свеклы (сахар тогда получали только из заморского сахарного тростника).

Маргграф получил цинк из галмея, из полиметаллических руд, из сфалерита — цинковой обманки, которую долго принимали за минерал меди. Из всех этих веществ он сначала получил окись цинка, затем накалял без доступа воздуха смесь окиси цинка с углем и конденсировал пар металла в приемнике.

Так состоялось окончательное открытие цинка.

Но и во второй половине XVIII века этот металл все еще оставался «раритетом», редкостью. Мало кто, даже из весьма образованных людей, мог похвастать тем, что имел счастье подержать его в руках. И даже в первой половине XIX века интерес к цинку был так велик, что известный русский скульптор Иван Петрович Витали отлил из этого металла восемнадцать витых, украшенных скульптурами колонн для Георгиевского зала Большого Кремлевского дворца в Москве.

Вот так необычно сложилась история открытия этого металла, первые статуи из которого делали еще древние обитатели Румынии.

## **ВТОРОЙ ИЗ ДЫМА**



Прежде чем знакомиться со следующим открытием, оглянемся на предыдущие. Как, в самом общем виде, развивались события?

Сначала были открыты уголь, сера, медь, золото, серебро, железо в самородках. Затем — свинец, олово, те же серебро, медь и железо в рудах. Затем — жидкая ртуть. Затем — цинк, восстанавливающийся из своего окисла в виде пара.

Сначала твердые тела, затем жидкость, затем пар. Такой ход исторических событий совершенно естествен: легче всего обращаться с твердыми телами, труднее уловить жидкие, еще труднее — газообразные.

Вторым элементом, уловленным из пара, был мышьяк, который в условиях нормального, атмосферного давления при 663 °С возгоняется, не плавясь. Если бы не эта технологическая трудность, то ничто не помешало бы мышьяку быть открытому еще в

начале III тысячелетия до н. э. Именно к этому времени относятся первые найденные археологами медные украшения и инструменты со значительным (2—3%) содержанием мышьяка. Как цинк, как олово, мышьяк тоже придает меди твердость. Не исключено, что именно по этой причине сульфиды мышьяка могли получить свое название: наиболее давнее из дошедших до нас древнегреческое «арсеникос» означает «сильный». Аналогия с названием олова — «станнум» (стойкий) — напрашивается сама собой.

В отличие от цинка, каких-либо упоминаний о металлическом мышьяке в древних рукописях не найдено, хотя он не так уж редко встречается даже в самородном виде. Отсутствие упоминаний связано, вероятно, с отсутствием возможности хоть как-то использовать мышьяк. Случайно наткнувшись среди серебряных, свинцовых или медных минералов на сероватый хрупкий камень или случайно получив мышьяк при выплавке серебра либо свинца, древние металлурги не знали, на что его употребить. Даже в наше время металлический мышьяк почти не используется — разве что в производстве свинцовой дроби.

Что же касается его сульфидов, то они издавна находили широкое применение. Например,  $As_4S_4$  — реальгар, природный красный пигмент, несколько похожий на киноварь, с которой его нередко путали. Один средневековый алхимический рецепт начинался словами: «Сгустите ртути, полученный из арсеника...» Не исключено, что металлический мышьяк неоднократно получали именно вследствие этой ошибки, намереваясь получить ртуть из реальгара, принятого за киноварь.

Другой сульфид,  $As_2S_3$ , во времена Плиния называли «аурипигментум», т. е. «золотая краска». В наши дни эту яркую лимонно-желтую краску называют «королевская желтая». Однако основное применение сульфидов мышьяка уже в самые давние времена было весьма далеко от живописи. Русское слово «мышьяк» означает «мышинный яд», узбекское «маргумуш» — «мышьячная смерть», сербо-хорватское «мишмор» — то же самое.

В наше время борьба с мышами — дело важное, но все же не первостепенной важности. Для древних

земледельцев Египта, Шумера, Индии и других первых очагов цивилизации на Земле мыши были грозной опасностью. Важнейшей гарантией существования этих цивилизаций были запасы зерна. Но мало создать запасы, надо их еще сохранить. В конкуренции с мышами победа оказалась на стороне людей только благодаря тому, что они сумели приручить кошку. Недаром в Древнем Египте кошку считали священным животным и мумифицировали, тысячи этих мумий сохранились до нашего времени. Священными считались и другие истребители мышей — змеи, мангусты. Это было оружие номер один. Оружием номер два были сульфиды мышьяка и хорошо растворимый «белый арсеник» — трехокись мышьяка.

Как именно получать «белый арсеник» обжигом арсеникоса, подробно рассказано, например, в сочинениях Диоскорида.

Первое описание металлического мышьяка и способ его получения — нагреванием смеси «белого мышьяка»  $As_2O_3$  с мылом — содержится в сочинениях Альберта фон Больштедта, прозванного Великим. Иногда ему приписывают и честь открытия мышьяка, но это мало правдоподобно: фон Больштедт не был экспериментатором. По-видимому, он нашел сведения о мышьяке в сочинениях, которыми имел возможность пользоваться, будучи князем церкви и ведя преподавательскую деятельность во многих монастырях и университетах; а до нас эти сочинения просто не дошли (жил Альберт Великий в XIII веке).

## **СВИНЕЦ** **ИЗ СТИБИ**



Металлическая сурьма была известна уже в глубокой древности, это доказали археологи. Самым древним образцом сурьмы считается обломок сосуда, найденный на территории нынешнего Ирака. Его датируют началом III тысячелетия до н. э. Древние предметы из сурьмы найдены и на территории Закавказья.

Подобно мышьяку, сурьма изредка встречается в природе в свободном виде. Но вот что интересно:

Диоскорид, рассказавший о получении ртути из киновари, в том же труде описывает получение свинца из «стиби»; между тем «стиби» — это минерал, именуемый сейчас сурьмяным блеском или антимонитом (сульфид сурьмы). Значит, даже в первом веке новой эры искушеннейший в науках человек еще не умел отличить сурьмы от свинца. За свинец принимали, а вернее, словом «свинец» обозначали все темные легкоплавкие металлы.

Стиби же (греки называли этот минерал «стими», арабы — «исмид» и «атемид») был известен древним народам очень хорошо; порошком из этого минерала тогдашние модницы чернили брови. Все современные названия сурьмы происходят от этого минерала: химическое название «стибиум» — от стиби; встречающееся обозначение некоторых соединений «антимонид» — от средневекового европейского слова «антимоний» (испорченного «атемид»); русское «сурьма» — от тюркского «сюрюме» (сурьмить, краситься). Кстати, и греческое «стими» означало метку, что тоже свидетельствует об использовании вещества как краски.

Названия, как и данные археологии, говорят о том, что сурьма, подобно цинку, пришла в Европу с Востока.

Получить металл из стиби было немногим сложнее, чем из свинцового блеска (галенита). И в том и в другом случае требовался лишь окислительный обжиг сульфида, а затем восстановительная плавка окиси — нагревание с углем. Правда, для получения сурьмы нужна несколько более высокая температура, чем для получения свинца, но она не выходит за пределы того, что можно было получить в гончарном горне.

Поскольку стиби давно использовали как краску, вполне вероятно, что металл из нее получили впервые при обжиге окрашенных сосудов. Однако вполне вероятно и другая возможность — сурьмяный блеск путали со свинцовым блеском.

Для очистки золота использовался главным образом свинец. А ведь сурьма растворяет все металлы еще лучше, чем свинец.

В средние века уже умели отличать сурьму от прочих металлов. Этому способствовало главным об-

разом развитие медицины. Некоторые целебные свойства соединений сурьмы были замечены очень давно. Кстати, в сочинения Диоскорида они попали именно в силу своих лечебных свойств. Любопытно, что арабские медики, позаимствовав у греческих авторов слово «стимми» и наравне с ним употребляя термины «исмид» и «атемид», позже стали называть порошкообразную сернистую сурьму и толченый свинцовый блеск термином «алкооль», от арабского «ал Кооль», «тончайший»: в данном случае подразумевалось «тончайший порошок».

Самое первое в литературе упоминание о сурьме как об особом металле содержится в одном из сочинений Георгия Агриколы. Он писал: «Стибиум, расплавленный в тигле и очищенный, есть много оснований считать подходящим металлом для сопровождения свинца, потребного писателям. Если к этому сплаву добавить некоторое количество олова, то получается типографский сплав, из которого делают шрифт, которым печатают на бумаге книги».

Через полвека после смерти Агриколы, в 1604 году, вышла первая монография, посвященная сурьме, с положенным в те времена пышным названием «Трифальная колесница антимония».

Происхождение слова «антимоний» от арабского «атемид» признается далеко не всеми. Существуют также догадки о том, что «атемид» преобразовалось в «антимоний» под влиянием представлений о некоторых свойствах сурьмы. Алхимики называли сурьму «красный лев» и «волк» за ее свойство, будучи расплавленной, растворять другие металлы. Это свойство — жадно соединяться — могло выглядеть и как своего рода отвращение к одиночеству. Назвали же в XIX веке газообразные элементы, наделенные как раз обратным свойством, инертными? «Один» по гречески — «монос», а что такое «анти», объяснять не стоит.

## **БЕЛАЯ СУРЬМА**



Существует предположение, что немецкое слово «висмут» произошло от арабского «би исмид», что означало «подобный сурьме». И действительно, этот

металл по многим своим свойствам — легкоплавкости, хрупкости, химическим особенностям — напоминает сурьму, расположенную в Периодической таблице как раз над висмутом. Недаром в «Триумфальной колеснице антимония» нашлось место и для некоторых висмутовых препаратов: автор рекомендовал применять их при желудочно-кишечных заболеваниях и для заживления ран. А умерший за полвека до выхода в свет первой книги о сурьме Парацельс, создатель иатрохимии (медицинской, лечебной химии), в своих сочинениях описывал два вида сурьмы: черную (ту, что и мы считаем сурьмой) и белую. О белой сурьме он сообщал, что ее также называют магнезией и висмутом. Это очень похоже на то, как свинец называли черным свинцом, а олово — белым свинцом.

Когда впервые люди столкнулись с металлическим висмутом, сказать невозможно — иногда он встречается даже в самородном виде. Куски белого с красноватым отливом металла могли попадаться горнякам и в глубокой древности. Но, видимо, это были редкие и случайные находки.

Даже в «Алхимическом словаре» Руланда, выпущенном в 1612 году, «бизематум» (висмут) объясняется как «всякий легчайший, бледнейший и дешевлеший свинец». И это несмотря на то, что уже в 1450 году был получен первый типографский сплав на основе висмута. В 1480 году немецкие краснодеревщики уже отделявали шкатулки, а также небольшие сундуки и комоды металлическим висмутом — они и сейчас хранятся в одном из Нюрнбергских музеев.

В России в начале XIX века висмут называли не только висмутом, но также серым оловом и хрупким оловом. Путаница в названиях объяснялась многими причинами. Главная, пожалуй, заключалась в том, что до преобразования химии трудами Лавуазье все металлы представлялись тем, кто об этом задумывался, сложными телами, составленными в принципе из одних и тех же первоначальных «сущностей», только взятых в разных пропорциях. И хотя еще Георгий Агрикола, в середине XVI столетия описавший получение висмута из руд, указывал, что висмут — это не свинец и не олово, эти его слова воспринимались лишь как практический совет использовать висмут для иных целей.

Однако была еще одна причина путаницы, на наш теперешний взгляд, весьма странная.

Все началось с того, что люди, открывшие золото и серебро, сопоставили блестящее желтое вещество с Солнцем, а блестящее белое вещество — с Луной. Затем алхимики заметили поразившее их соответствие между числом известных в то время движущихся небесных тел (Солнце, Луна, Венера, Юпитер, Сатурн, Марс, Меркурий) и числом известных в то время металлов (золото, серебро, медь, олово, свинец, железо, ртуть). Тех и других насчитывалось по семи. Может быть, если бы их было по шести или по восьми, еще ничего особенного и не случилось бы. Но числу семь люди с глубокой древности придавали особое значение. Достаточно вспомнить древнейшие предания о семи днях творения или о семи парах чистых и семи парах нечистых в Ноевом ковчеге.

Существуют различные объяснения этого давнишнего пристрастия. Как бы там ни было, число семь оказалось одним из первых магических чисел, обнаруженных людьми. И они стали употреблять его где можно и где нельзя. Иногда одна ошибка нагромождалась на другую. Так получилось и с наблюдением о соответствии числа металлов числу движущихся небесных тел. И тех, и других на самом деле не семь, а гораздо больше. Но следующая за Сатурном планета — Уран была открыта только в 1771 году, всего двести лет назад. А те, кто жил за тысячу лет до нас, располагали двумя рядами из семи родственных объектов каждый и были уверены, что «семь металлов создал свет по числу семи планет», — как писал Н. А. Морозов в книге «В поисках философского камня».

Первоначальная традиция называть металлы именем небесных тел постепенно превратилась в стройную систему. Для средневекового алхимика золото было в определенном смысле Солнцем, серебро — Луной, железо — Марсом (уже не по цвету планеты, а по воинской профессии бога Марса, что, впрочем, тоже вначале восходило к «кровоавому» цвету планеты), медь — Венерой, ртуть — Меркурием, олово — Юпитером, свинец — Сатурном. Вплоть до конца XVIII столетия эти металлы обозначались соответствующими астрономическими символами.

Естественно, что обнаружение новых металлов означало нарушение традиционных воззрений. Согласиться с этим было чрезвычайно трудно. Гораздо проще было посчитать новый, ранее не известный металл разновидностью старого. Вот и становился цинк «индийским оловом», сурьма — «свинцом», висмут — тоже оловом, только «серым», или свинцом, только «бледнейшим». Остроумный выход из создавшегося противоречия между новыми опытными данными и общепризнанной теорией предложил испанский металлург падре Альваро Алонсо Барба. В сочинении «Искусство металлургии» (1610) он писал: «Недавно в горах Богемии нашли висмут. Это металл, промежуточный между оловом и свинцом, отличающийся от них обоих и мало известный. И если бы даже хотели приписать какую-то тайную силу воображаемой связи между планетами и металлами, то сегодня совершенно не достоверно, что планет семь. Благодаря телескопу обнаружены и другие. В „Трактате о спутниках Юпитера“ знаменитого Галилея можно найти удивительные наблюдения, касающиеся числа и движения этих новых планет».

В общем, для новых металлов можно было бы при желании подобрать новые планеты. Так новейшие открытия могут быть использованы и для подлатывания старых догм.

## **НЕПОДАТЛИВОЕ СЕРЕБРИШКО**



Третий из металлов, считающихся в наше время драгоценными, был открыт на несколько тысяч лет позже золота и серебра. «Платина», т. е. «серебришко» — так пренебрежительно называли испанские конкистадоры белый, тяжелый, нержавеющей металл, задолго до их появления в Новом Свете известный коренным жителям Южной Америки, которые находили зерна этого металла вместе с золотом в речном песке. Индейцы умели использовать природный золото-платиновый сплав, из которого они делали небольшие украшения. Некоторые из них хранятся сейчас в Датском национальном музее в Копенгагене и Пенсильванском — в Филадельфии.

У испанцев пренебрежительное отношение к платине вызывалось ее нетехнологичностью». Напоминая серебро своим видом и благородной способностью не ржаветь, она не желала поддаваться ни огню, ни молоту.

Первое упоминание о платине в литературе принадлежит итальянскому ученому Юлию Цезарю Скалигеру В 1557 году, полемизируя с другим итальянцем, Гиролами Кардано, определившим металл как «вещество, которое плавится и, остывая, твердеет», Скалигер указал, что под это определение не подходят два металла. А именно ртуть и еще один металл, который находят в Южной Америке и который «ни огнем, ни каким-либо иным испанским искусством никто не в состоянии сделать жидким».

Испанцы организовали в больших масштабах разработку золотосных песков в Колумбии и коренных месторождений золота в Перу и при этом попутно добывали довольно много платины. Ее отправляли в Европу, где поначалу не знали, что с нею делать, и поэтому продавали по цене вдвое более низкой, чем серебро. Впрочем, довольно скоро появились умельцы, которые стали подбавлять дешевое и тяжелое серебришко в золото и серебро, а из золото-платиновых и серебряно-платиновых сплавов изготавливать всяческий ювелирный товар.

Испанское правительство, обеспокоенное этой «порчей» драгоценных металлов, направило в Вест-Индию строжайший приказ: всю платину, добытую попутно с золотом, уничтожить и впредь поступать так же. В соответствии с королевским указом, управляющие монетными дворами в Санта-Фе и Папаяне вывезли накопленную платину на кораблях на середину рек Боготы и Кауки и там ее при свидетелях утопили. Эта процедура неукоснительно повторялась вплоть до 1778 года, когда королевский указ был отменен и с ведома испанского правительства платину стали подбавлять в золотые монеты.

К этому времени в Европе платину знали уже довольно хорошо. В 1748 году, почти через 200 лет после Скалигера, появилось описание платины, сделанное испанским морским офицером Антонио де Ульоа. Он рассматривал платину как особый металл. Однако эта точка зрения была воспринята не всеми

и не сразу. Знаменитый французский натуралист Жорж Луи Леклерк Бюффон, создатель второй после Плиния Старшего «Естественной истории», считал, что платина состоит из золота и железа. И в самом деле, по многим своим свойствам платина находится где-то посередине между этими металлами. В Периодической таблице платина соседствует с золотом и, подобно железу, входит в одну из триад переходных металлов.

Ни Ульоа, ни Бюффон, высказывая свои соображения о платине, не опирались на лабораторные исследования. Между тем в то самое время, когда первый писал свой труд, а второй высказывал свою гипотезу, такие исследования уже шли полным ходом.

В 1741 году геолог Чарльз Вуд приобрел на Ямайке несколько образцов колумбийской платины и некоторые из них послал в Англию своему родственнику Уильяму Браунриджу, ученику знаменитого голландского химика Бургаве. Тщательно изучив свойства малоизвестного в Англии металла, Браунридж подарил эти образцы Королевскому обществу в Лондоне. Подарок включал руду, в которой находят платину, частицы самородного металла, слиток и шпагу с эфесом, частично изготовленным из платины.

В том же 1750 году, когда Королевское общество получило столь щедрый дар, Браунридж и его друг Уильям Уотсон послали в журнал «Философические труды» более детальное, чем в книге Ульоа, описание платины. В статье указывалось, что в отличие от золота и серебра, которые могут быть рафинированы, новый «полуметалл» купелированию не поддается. Авторы статьи отметили тугоплавкость платины даже в присутствии буры и других флюсов.

Платиной заинтересовались многие химики Европы. Ведь металл был благородный, и возможность изготовлять из него украшения была доказана. Оставалось только... раскрыть известные латиноамериканским металлургам секреты получения плавкой и ковкой платины.

Исследователи проделали сотни экспериментов, некоторые из них дали неплохие результаты. Например, шведский химик Хенрик Шеффер сумел расплавить

платину, а немецкий химик Карл фон Зикинген — получить платиновую губку, которую можно было проковать молотком. Интересно, что способ получения пригодной для дела платины в чем-то напоминал кричный способ приготовления железа — первого открытого людьми переходного металла. Однако в течение нескольких десятилетий успешные опыты плохо воспроизводились. Металл получался то ковким, то хрупким. То он плавился, то вдруг подвергался обжигу и даже частично возгонялся. Работавший в Испании французский химик Пьер Франсуа Шабане, занимавшийся этим капризным веществом, однажды даже расколотил в сердцах всю свою аппаратуру.

Причина неудач заключалась в том, что, удалив из сырой платины золото, серебро, медь, железо и прочие известные металлы, исследователи думали, что у них в руках чистая платина, а на самом деле это был природный сплав платины с несколькими еще не открытыми металлами.

## **ЧТО ЕСТЬ ИСТИНА**

### **Первозлементы и атомная гипотеза**

Знакомясь с углем, серой, медью, золотом, серебром, железом, свинцом, оловом, ртутью, цинком, сурьмой, мышьяком, висмутом, платиной, люди не имели ни малейшего представления о том, что они открывают химические элементы. Понятие «химический элемент» возникло лишь в XVII веке, сформировалось окончательно в XVIII, а реальные объекты, отвечающие этому понятию, удалось познать только в XX столетии.

Прежде чем возникло понятие о химическом элементе, люди должны были обрести тысячелетний опыт превращения одних веществ в другие, их растворения, разложения, соединения, кристаллизации, плавления, обжига, возгонки... Весь этот огромный опыт, накапливавшийся при работе с рудами и металлами, при изготовлении стекла, керамики, красок,

лекарств, пороха и многого другого, был совершенно необходим для того, чтобы в конце концов могло возникнуть понятие о химическом элементе. Необходимо — но недостаточен.

Чтобы из насыщенного раствора фактов выпал кристалл научной теории, нужно было еще выдвинуть две великие гипотезы. Первой была гипотеза о первоэлементе — о том, что все вещи и вещества суть лишь разные формы одной и той же первоначальной сущности или же крайне небольшого числа таких сущностей. Можно только поражаться человеческому гению, который, не имея ни единого факта, свидетельствующего о действительном существовании первоэлемента или первоэлементов, тем не менее догадался, что они не могут не быть.

Конечно, эта гипотеза не возникла из ничего — она основывалась на общих соображениях, вытекающих из производственной деятельности людей. Раз дом строится из каменных плит, а корабль из бревен, то и весь мир, то и любая вещь в этом мире, буквально все на свете должно быть построено из чего-то более простого, элементарного.

История сохранила имя человека, додумавшегося до первоэлемента. Его звали Фалес. Он жил две с половиной тысячи лет тому назад в Милете, самом большом греческом городе-государстве, расположенном на малоазиатском берегу Средиземного моря, на территории нынешней Сирии. Это был город умелых ремесленников, хитроумных купцов, искусных и храбрых мореходов — узел многих караванных и морских путей, соединявших Азию, Африку и Европу.

Фалес утверждал, что мир — не хаотическое нагромождение разнородных объектов и явлений, а нечто единое и целостное, нечто закономерное. И что в основе этого единства, этой закономерности, этой целостности лежит единство происхождения и единство материальной сущности: основу всего сущего составляет один единственный первоэлемент — из него все вышло, из него все и состоит. Фалес не остановился на этой констатации. Он конкретизировал идею о первоэлементе. Он объявил, что таким первоэлементом — праматерью и праматерией одновременно — является вода.

Столетием позже Фалеса была провозглашена вторая великая гипотеза.

Несколько лет назад нобелевский лауреат Ричард Фейнман в одной из своих лекций в Калифорнийском технологическом институте утверждал: «Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего числа слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это атомная гипотеза: все тела состоят из атомов — маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотней прижать к другому».

Три имени, трех философов называют историки науки, обращаясь к истокам атомистики. И первый из них — Анаксагор, друг вождя афинской демократии Перикла, современник и соотечественник Эсхила, Софокла, Еврипида, Аристофана, Фидия. Одно перечисление этих имен уже говорит о многом. Величайшая физическая гипотеза была порождена тем же высочайшим взлетом человеческого духа, который породил и величайшие шедевры мирового искусства. Физика и лирика всегда были двумя сторонами одной медали...

Впрочем, Анаксагор сделал лишь первый, правда исключительно важный, шаг. Задумавшись о природе таких всеобщих явлений, как возникновение и уничтожение разнообразных предметов, он выдвинул такое предположение: то, что нам кажется возникновением и гибелью, на самом деле суть соединение и разделение не возникающих и не погибающих частиц вещества, «семян».

Учение афинянина Анаксагора дополнили и развили Левкипп и Демокрит, жившие несколькими десятилетиями позже в крупном центре Северной Греции — в городе Абдеры. Весь мир, учили они, состоит из вечно движущихся, однородных по своему качеству, но разнообразных по форме неделимых частиц — атомов — и пустоты. Когда атомы соединяются, появляются вещи. Когда атомы разъединяются, вещи исчезают. Многообразие вещей объясняется разнообразием

форм атомов, порядка их соединения и положения в пространстве.

Поначалу гипотезы о первоэлементе и об атомах казались не имеющими никакого отношения друг к другу. В самом деле, Фалес утверждал, что все вещи состоят из воды, т. е. из одной и той же сущности. Левкипп же и Демокрит учили, что все состоит из неделимых частиц, разных по форме. Правда, ко времени Левкиппа учение о первоэлементе стало учением о первоэлементах. Анаксимен из Афин предложил считать первоэлементом не воду, а воздух, а Гераклит из Эфеса — не воду и не воздух, а огонь. Но эти представления недостаточно полно соответствовали накопленному к тому времени практическому опыту, который свидетельствовал, что есть три рода тел: твердые, жидкие и газообразные. И что одни превращаются в другие при воздействии огня. Поэтому самым естественным было предположить, что существуют четыре разных элемента: вода Фалеса, воздух Анаксимена, огонь Гераклита и — для твердых тел — земля. Именно такую систему предложил ученик Гераклита Эмпедокл.

Это была хоть и неверная, но естественная система первоэлементов. Она соответствовала накопленным наблюдениям и практическому опыту, в том числе такому очевидному факту: никакая жизнь невозможна без дыхания, питья, еды и тепла. И как всякая естественная система, она была открыта не только греками. До этого же додумались древние индийцы и древние китайцы.

Четыре первоэлемента давали возможность несколько сблизить между собой две великие гипотезы о природе вещей, но все же еще очень долго они существовали как бы параллельно.

Так продолжалось вплоть до начала XIX века, а до той поры обе гипотезы развивались каждая по-своему, причем каждая заняла свое особое место в своей особой сфере. С помощью атомной гипотезы объясняли различные физические явления, например увеличение объема тел при нагревании. А с помощью гипотезы об элементах объясняли различные превращения веществ.

Первые изменения в учение об элементах ввел Аристотель (384—322 гг. до н. э.). Он обратил вни-

мание на то, что земля, вода, воздух, огонь обладают попарно общими свойствами: земля — сухостью и холодностью, вода — холодностью и влажностью, воздух — влажностью и теплотой, огонь — теплотой и сухостью. И поскольку одинаковые свойства присущи разным элементам, как, например, теплота — воздуху и огню, казалось очевидным, что эти свойства и есть истинные первоосновы «элементов». Такую форму приняла у Аристотеля вовсе не очевидная в то время мысль о том, что свойства вещества обусловлены его составом.

Аристотель придумал еще пятый элемент — «пятую сущность», квинтэссенцию. Впоследствии квинтэссенция была использована для того, чтобы объяснить, почему превращения веществ происходят далеко не всегда. Почему, например, соль в воде растворяется, а серебро не растворяется. Или — почему уголь горит, а золото нет. Все дело в том, думали последователи Аристотеля, что в состав многих веществ входит еще пятая сущность — если ее нет, превращения не происходит.

Учение об элементах, переданное греками римлянам, в VII веке н. э. перешло в руки арабов, создавших крупные очаги культуры на обширном пространстве от Самарканда до Гренады. Арабы восприняли многие научные идеи античных философов и стали развивать их дальше — в соответствии с новым опытом, накопленным за тысячелетие. Внимательно изучая античных авторов, особенно Аристотеля, и сопоставляя их указания с собственным опытом, арабские алхимики натолкнулись на разительные несоответствия между теорией и практикой.

Что говорила практика о превращениях металлов, скажем, свинца? Из руды с помощью огня выплавляли свинец, который затем, если расплав продолжали подвергать действию огня, превращался в глет. А что говорила об этом теория? К земле, состоящей, по Аристотелю, из сухости и холода, добавляли огонь, состоящий из той же сухости и теплоты, и получали воду, состоящую из холода и влажности. Откуда взялась влажность? Потом к этой воде добавляли еще огня, и вместо того, чтобы превратиться в воздух (влажность плюс теплота), вода снова превращалась в землю!

Надо было искать объяснение. Его нашли, следуя по пути, открытому Аристотелем,— сопоставляя свойства веществ с их составом. Каковы главные свойства металлов, теряемые ими при обжиге? Блеск и плавкость. Какие первоэлементы могут сообщить металлам эти свойства? Конечно, не земля, не вода, не воздух, не огонь, которые входят в состав множества неблестящих и неплавких тел. Стали искать вещество, обладающее этими свойствами наиболее полно, и нашли... ртуть! Действительно, ртуть обладает прекрасным металлическим блеском и даже без подогрева находится в расплавленном виде (впервые ртуть заморозили Иосиф Адам Браун и Михаил Васильевич Ломоносов в 1759 году). К тому же она растворяет любой металл, который затем вновь «рождает». Так было найдено первое «начало» всех металлов.

Второе «начало», придающее металлам свойство обжигаемости, было найдено тем же методом. Веществом, в котором это свойство выражено наиболее полно, признали серу — ведь сгорая, она не дает ни золы, ни копоти.

Теперь оставалось объяснить, что представляет собой та часть металла, которая после потери серы превращается в «землю». Обнаружив свойство металлических земель растворяться в воде и в кислотах, арабские алхимики нашли вещество, наиболее полно обладающее этим свойством, и объявили третьим началом, третьей составной частью всех металлов соль.

Можно, конечно, считать чистой случайностью, что в новый список первоэлементов попали два настоящих химических элемента — ртуть и сера. Но вместе с тем нельзя не удивляться тому, что в список, состоящий из трех объектов, вошли два истинно имеющих на это право — ведь в распоряжении составителей были многие сотни природных веществ и искусственных соединений.

Арабы заложили основы второй в истории науки системы элементов, отшлифованной затем Альбертом фон Больштедтом, Роджером Бэконом и другими алхимиками и мудрецами средневековья. Одно из лучших изложений этой системы дал выдающийся ученый XIII века англичанин Роджер Бэкон: «...начала металлов суть меркурий и сульфур. Эти два на-

чала породили все металлы. Природа всегда имеет целью достичь совершенства — т. е. золота. Но вследствие разных мешающих ей случайностей получают и другие металлы... Золото есть тело совершенное, составленное из чистого, блестящего, постоянного, окрашенного в красный цвет ртурия и из чистого, постоянного, окрашенного в красный цвет сульфура. Серебро — тело почти совершенное, ему недостает только немного веса, постоянства и цвета. А вот олово — тело несовершенное, оно немного недопечено и недожарено. Свинец же недостаточно проварен...»

Каждый человек, искусный в обращении с ртутью и серой, мог теперь совершенствовать металлы, «доваривать» их и «допекать», превращать железо в медь, медь в серебро, серебро в золото, если, конечно, он располагал при этом «пятой сущностью», от которой зависела взаимная превращаемость веществ и которую средневековые авторы стали называть Медикаментом, Красной Тинктурой, Панацеей, Великим Эликсиром, Великим Магистерием, а чаще всего — Философским камнем.

В самой способности металлов превращаться друг в друга у алхимиков средневековья не было никаких сомнений, ибо теоретические представления подтверждались «фактами». Железный гвоздь, погруженный в раствор медного купороса, становился красным — «превращался в медь», этот опыт разъяснялся, между прочим, в самой первой химической статье, опубликованной в 1728 году в самом первом русском научно-популярном журнале «Прибавления к Ведомостям». Намазанная ртутной мазью медная монета становилась белой — «превращалась в серебро». И так далее.

Оставалось найти философский камень. Именно эту задачу и ставили перед собой учейшие люди на протяжении почти тысячи лет. Попутно было сделано множество открытий: получен спирт, фарфор, порох, многочисленные кислоты, щелочи, соли, лекарства, краски, сконструированы десятки химических аппаратов для получения и улавливания твердых, жидких, а затем и газообразных веществ. Поиски философского камня и привели к открытию следующего, пятнадцатого по счету, элементарного вещества — разительный пример того, как даже

самые странные, на наш взгляд, теории могут приводить к замечательным результатам. И пример далеко не единственный. Как говорил Дмитрий Иванович Менделеев, «лучше держаться такой гипотезы, которая со временем может оказаться неверною, чем никакой». Почему это так? Прежде всего, вероятно, потому, что, следуя любой гипотезе, экспериментатор ведет целеустремленный поиск, тщательно наблюдая за результатами каждого опыта. И это само по себе уже значительно увеличивает шансы на обнаружение ранее не замеченных фактов. Но дело все же не только в этом. Как правило, признанная многими исследователями гипотеза базируется на многих достоверных наблюдениях, она неверна лишь частично, хотя эта частичная ошибочность нередко определяет ошибочность итогового положения.

## **ВМЕСТО ФИЛОСОФСКОГО КАМНЯ**



В учебниках можно прочесть, что в 1669 году гамбургский алхимик Геннинг Бранд, пытаясь получить философский камень, случайно открыл фосфор. Действительно, для самого Геннинга Бранда открытие фосфора было полнейшей неожиданностью. Но можно ли в самом деле считать случайностью то, что пятнадцатым элементарным веществом, открытым людьми, стал именно фосфор?

Закрасим в таблице Менделеева клетки уже открытых к тому времени элементов. Удивительная вещь! Из четырнадцати клеток одиннадцать расположились двумя компактными массивами. Один остров — платина, золото, серебро, медь, ртуть, цинк. Другой остров — свинец, олово, сурьма, висмут, мышьяк. Как будто открытие одного элемента способствовало открытию другого, рядом расположенного в Периодической таблице элемента. Получалось что-то вроде «эпидемии открытий».

Выдвинем гипотезу: если процесс действительно таков, то пятнадцатый открытый элемент — фосфор должен в таблице располагаться рядом с уже изве-

стным. Проверяем. Все так: даже не с одним, а сразу с тремя — с мышьяком, серой и углеродом.

Но это еще не все. Ведь есть пустые клетки, которые соседствуют даже не с двумя, а с пятью занятыми, например, клетка между ртутью и цинком, впоследствии занятая кадмием. Значит, дело не только в числе соседей, но и в их «качестве». Приглядимся к соседям фосфора. Так вот, фосфор в одном важнейшем отношении подобен углероду и сере — как и они, фосфор в значительном количестве входит в состав живых организмов.

Постоянный интерес человека к веществам растительного и животного происхождения не мог в конце концов не привести к открытию тех элементов, которые в живых организмах накапливаются в заметных количествах.

В 13-м издании «Курса химии» Никола Лемери, выпущенном в 1756 году в Париже, приведена таблица химических символов, употреблявшихся в середине XVIII века, среди них символы камфоры, поташа из древесной золы, самой золы, оленьего рога (карбоната аммония), винного спирта, камеди, масла, селитры, мыла, винного камня, вина, уксуса, мочи. Все эти вещества еще в древности были многократно, по разным поводам, испытаны в самых различных реакциях.

В Парижской библиотеке есть сборник алхимических манускриптов, из которого следует, что в XII веке арабский алхимик Алхид Бехиль, перегоняя мочу с глиной и известью, получил некое вещество, которое назвал карбункулом. «Карбункулус» по-латыни означает «уголек». Вполне вероятно, что «уголек» Алхида Бехиля был фосфором.

Геннинг Бранд древних алхимических трактатов не читал — уже по той простой причине, что он не знал латыни. В молодости он был солдатом. Затем стал заниматься врачеванием — достаточно рискованное предприятие для человека, ни слова не знавшего по латыни. И первая, и вторая деталь биографии будущего первооткрывателя фосфора свидетельствуют как о его храбрости, так и о способности к нетривиальным поступкам.

Женившись на богатой невесте (говорят, что он пленил ее своей ученостью), он поселился в Гамбурге

и стал солидным купцом. Однако тривиальная торговля была ему не по душе, и довольно быстро он разорился. Надо было срочно поправлять материальные дела своей семьи. И Бранд решает, что кратчайший путь к благополучию — собственноручно изготовить золото.

Первая стадия процесса изготовления золота была известна — в принципе, конечно: надо было найти философский камень. Бранд разумно рассудил, что раз философский камень и эликсир долголетия — одно и то же, то он должен постепенно покидать человеческий организм. Собрав бочку «урины» и дав ей постоять месяца два, Бранд принялся упаривать ее до густоты сиропа. Остаток он смешал с песком и, поместив смесь в реторту, соединенную с приемником, начал нагревать сосуд, постепенно усиливая огонь. Сперва отгонялась вода, но когда реторта раскалилась добела, Бранд заметил голубоватый свет, испускаемый веществом, собравшимся в приемнике.

Философский камень!

Сейчас нам ясны все метаморфозы, происходившие с «уриной». При аммиачном брожении мочи из нее выпадал осадок гидрофосфата натрия и аммония. При нагревании эта соль распадалась на аммиак, воду и метафосфат натрия. При прокаливании метафосфата натрия, песка и угля (продукта обугливания органических веществ) получались углекислый газ, метасиликат натрия и ... фосфор.

Разумеется, Бранд всего этого понимать не мог. И нетрудно представить себе его глубочайшее разочарование, когда добытое им светоносное вещество не смогло превратить железо, медь и прочие «несовершенные» металлы в благородное золото. Убедившись в этом, Бранд предпринял попытку превратить в золото само светоносное вещество — стал за деньги показывать его состоятельным горожанам и даже продавать крупницы «холодного огня».

Весть об открытии фосфора («фос» по-гречески свет, «форос» — несущий) быстро разносилась по странам Западной Европы, и скоро нашлись предприимчивые люди, решившие обогатиться за счет Бранда. Последующие события показали, что приданое жены было им пущено на ветер не случайно, что

хорошего купца из него получиться и не могло. Вместо того, чтобы постепенно, но верно, наживать деньги, продавая свой фосфор, нетерпеливый алхимик откликнулся на первое же предложение о продаже секрета получения фосфора и продал его за смешотворную сумму 200 талеров (один талер — 15 г серебра) саксонцу Иоганну Даниэлю Крафту. Крафт, наготовив фосфора по способу Бранда, принялся демонстрировать чудо по всей Европе, даже побывал в Америке, и всюду собирал богатую жатву.

Пока Крафт обогащался, лучшие химики Европы пытались разгадать секрет Геннинга Бранда. Первыми добились успеха саксонский алхимик Иоганн Кункель и великий английский естествоиспытатель Роберт Бойль. Кункелю удалось, приехав в Гамбург, выведать, что фосфор получается из мочи. Что же касается Бойля, то Крафт, демонстрируя ему «холодный огонь», не удержался и тонко намекнул, что, мол, такое блестящее вещество получается из весьма низкого и пренебрегаемого. Искуснейшему Бойлю потребовалось совсем немного времени, и образец «холодного огня» вместе с секретным пакетом, содержащим описание процесса получения фосфора из «урины», был направлен в Королевское общество.

Ни Бойль, ни Кункель (тоже засекретивший способ получения фосфора) торговать холодным огнем не стали. Больше всего денег заработал на нем один из ассистентов Бойля, Амбруаз Ханкевиц. После смерти патрона он построил фабрику и на протяжении пятидесяти лет сбывал свой фосфор по цене 3 фунта стерлингов за унцию (31,1 грамма). Вот кто спокойно обошелся без философского камня.

Только в 1743 году рецепт получения фосфора перестал, наконец, быть тайной — его опубликовал Андреас Сигизмунд Маргграф. Он был учеником берлинского химика Каспара Неймана, о котором мы уже говорили в связи с цинком. Нейман всю свою жизнь изучал природные продукты — кофе, чай, вино и многие другие. Этот интерес передался ученику. В том же году, когда Маргграф опубликовал свой рецепт получения фосфора, ему посчастливилось выделить это вещество из пшеницы и горчицы. (Впрочем, присутствие фос-

фора в растениях первым обнаружил еще в 1688 году немецкий химик Бернард Альбинус.)

Если бы фосфор не был открыт в 1669 году Брандом, искавшим философский камень, то он был бы открыт, по всей вероятности, через два десятка лет Альбинусом или через восемьдесят лет Маргграфом. А если бы эти исследователи, как и многие не названные здесь их современники, тоже занимавшиеся анализом растительных веществ и физиологических выделений животных, прошли мимо фосфора, то его наверняка открыл бы самый замечательный химик-экспериментатор XVIII столетия — шведский аптекарь Карл Вильгельм Шееле, о котором говорили, что он «не мог прикоснуться к какому-либо веществу, чтобы не сделать открытия». Про то, как Шееле открывал химические элементы, будет рассказано позже, а здесь следует лишь упомянуть, что он занимался и природными веществами. Из растений он выделил винную, лимонную и яблочную кислоты, из молока — молочную кислоту, а из костей — фосфор. Это открытие было сделано Шееле совместно с его другом Юханом Готлибом Ганом в 1769 году. Так что 1769 год — последний срок, до которого фосфор еще мог бы прятаться от человеческих глаз.

**Роберт  
Бойль**

	(H)							H			
				C	N	O	F				
					P	S	Cl				
							Mn	Fe	Co	Ni	
	Cu	Zn			As						
	Ag			Sn	Sb						
										Pt	
	Au	Hg		Pb	Bi						



---

## **ПЛОДОРодная ПУСТЫНЯ**

### **Рождение химической науки**

Прежде чем перейти к новому элементарному веществу — открытому в 1738 году кобальту, припомним хронологию событий. Бросается в глаза, что между открытием висмута и открытием кобальта простирается трехсотлетняя пустыня. Единственное нарушение — фосфор, который, как нам известно, вполне мог оставаться неоткрытым до середины XVIII века, если бы не погоня Бранда за философским камнем. Таким образом, промежуток времени между открытием висмута и открытием кобальта — это «закономерная пустыня».

В отличие от открытия фосфора открытие кобальта не было одиночным. С него начинается лавина, шквал открытий: никель, водород, азот, кислород, марганец, хлор, барий (последние четыре элемента были открыты в течение одного года!), молибден, теллур, вольфрам, уран, титан, хром, иттрий — и это все до наступления XIX столетия.

Лавина хлынула благодаря радикальному изменению, происшедшему в науке о веществе: алхимия превратилась в химию.

Для этого надо было отбросить множество устаревших теоретических догм, освободить накопленные в ходе тысячелетней практики факты химических превращений от ремесленных и мистических тайн. И надо было создать новые методы исследования веществ — только с помощью новых методов можно получать воистину новые результаты.

Застой в открытиях простых веществ был результатом застоя в теории и практике познания людьми химических превращений. Лавина открытий была результатом преодоления этого застоя.

Чтобы покончить с алхимией, прежде всего надо было решиться покончить с объявленной ею главной целью и выдвинуть новый лозунг.

Человек, который сделал это, никогда не расставался с мечом — даже поднимаясь на университет-

скую кафедру. А решительность его простиралась до того, что он публично сжег труды знаменитых алхимиков средневековья. Родился этот человек в 1493 году в Швейцарии. Звали его Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм. Сочинения свои он подписывал громким псевдонимом Парацельс, т. е. «Превзошедший Цельса» (Цельс был римский естествоиспытатель, оставивший известный труд «О медицине»). По основной своей профессии Парацельс был врачом и фармацевтом. Он ввел в медицинскую практику минеральные вещества, в основном соединения ртути, мышьяка, сурьмы, серебра, железа. И объявил: «Настоящая цель химии заключается не в изготовлении золота, а в приготовлении лекарств». Он умер в 1541 году, а в 1577 году в Брюсселе родился крупнейший его последователь Иоганн Баптист Ван Гельмонт. Продолжая наносить удары по алхимическим предрассудкам, он отказался признавать элементами огонь и землю. Он первым начал систематически изучать газообразные тела разного состава, получил водород и двуокись углерода, придумал термин «газ» (от греческого «хаос»). Правда, Ван Гельмонт не придумал еще, как собирать получаемые газы, и потому не мог как следует их исследовать. Например, водород он считал разновидностью воздуха.

Парацельс, Ван Гельмонт и их сподвижники, называвшие себя иатрохимиками (медико-химиками), начали освобождать химию от алхимии. Завершил этот процесс Роберт Бойль. Он родился в Ирландии в 1627 году в знатной семье, получил блестящее образование в Англии и Швейцарии, а затем, поселившись в Оксфорде, занялся научными исследованиями и организацией одного из первых в Европе научных обществ: в Оксфорде оно называлось «Невидимой коллегией», а после переезда в Лондон получило официальный статус и наименование «Королевское общество» (оно существует поныне).

В своей научной деятельности Роберт Бойль руководствовался правилом, которое он изложил следующим образом: «Если бы люди принимали успехи истинной науки ближе к сердцу, нежели свои личные интересы, тогда можно было бы легко доказать им, что они оказывали бы миру величайшие услуги,

если бы посвятили все свои силы производству опытов, собиранию наблюдений и не устанавливали никаких теорий, не проверивши предварительно их справедливости путем опытным».

Занимаясь химическими опытами, Бойль сделал много ценнейших наблюдений. Обнаружил, что, в процессах обжига металлов, горения органических веществ и дыхания принимает участие какая-то составная часть воздуха. Заметил, что при горении воска, винного спирта и других органических веществ всегда образуется вода. Открыл, что при обжиге свинца его масса возрастает.

Конечно, и до Бойля люди, занимавшиеся химическими превращениями веществ, каким-то образом пытались отличать одно вещество от другого, и во многих случаях это им удавалось. Однако именно Бойль впервые создал стройную систему приемов распознавания различных химических веществ и обозначил эти операции термином *анализ*. Для определения кислот, щелочной и нейтральной реакции Бойль пользовался «реактивными бумажками», в том числе лакмусовой.

В своей знаменитой книге «Химик-скептик» (1661) Роберт Бойль решительно отверг учение о четырех первоэлементах (воде, воздухе, земле и огне) и о трех началах (ртути, сере, соли) как не выдержавших проверки опытом. Он заявил, что элементарным следует считать такое вещество, которое невозможно разложить на другие, более простые вещества, что элементы — это далее не разложимые мельчайшие тельца, «корпускулы» (тело по латыни «корпус», тельце — «корпускула»). Бойль считал, что таких элементов — разного вида корпускул — должно быть гораздо больше, чем три или четыре, потому что мир веществ очень разнообразен. Тем самым он близко подошел к объединению двух древних гипотез: об элементарных сущностях и об атомах.

Чтобы эти теоретические представления превратились в действенное орудие химических исследований, нужно было еще многое сделать: конкретизировать понятие «элемент»; понять различие между атомами и молекулами; найти практический способ их количественного определения; найти критерий,

который позволил бы определить, что следует считать простым веществом, а что сложным.

Все это стало возможно только после того, как методы качественного анализа были дополнены методами анализа количественного, после того, как были найдены количественные законы превращения веществ, и прежде всего закон постоянства массы превращающихся веществ.

Первым к этому пришел Михаил Васильевич Ломоносов. Повторив в 1756 году опыты Бойля по обжигу свинца более тщательно, он обнаружил, что прибавка в массе свинца точно соответствует потере в массе воздуха, тогда как Бойль приписывал эту прибавку огню.

Существовавшее во времена Бойля представление о «материи огня», развитое немецким химиком Иоганном Иоахимом Бехером, позволило другому немецкому химику, Георгу Эрнсту Шталю, создать в 1697—1702 годах теорию, согласно которой все металлы и все горючие тела — это сложные вещества, состоящие из соответствующей земли (окисла) и из невидимого вещества флогистона, а горение — это процесс потери веществом флогистона, который растворяется в воздухе.

Однако теоретическая путаница, объяснявшаяся непониманием сущности процессов окисления и восстановления и мешавшая определить, какое вещество простое, а какое — сложное, не могла помешать применению могучего арсенала аналитических средств, созданного Робертом Бойлем, его соратниками и последователями.

Сначала были исследованы наиболее часто попадающиеся и употребляемые в человеческой практике природные вещества — те самые, из которых выплавляли металлы, делали стекло, краски, лекарства, строительные материалы. Затем пришла пора более редких, экзотических веществ.

## **НОВЫЙ ПОЛУМЕТАЛЛ**



Георг Брандт, которому выпала судьба открыть шестнадцатый по счету элемент — кобальт, родился в 1694 году в шведском городе Риддерхютте. Это

был город горняков и металлургов, там добывали медные и железные руды и выплавляли из них металлы. Отец Георга, Юрген Брандт, сначала работал аптекарем, а потом, ко времени рождения Георга, стал управляющим горнозаводскими предприятиями Риддерхютты. С малых лет Георг помогал отцу в химических исследованиях, затем отец послал его в Голландию, в Лейденский университет.

Химию там преподавал знаменитый Герман Бургаве — один из тех людей, которые превратили алхимию в химию. Бургаве пополнил арсенал химического анализа лупой и термометром. Чтобы опровергнуть алхимическую догму — будто при длительном нагревании ртуть превращается в твердое тело, он нагревал ртуть в запаянном сосуде в течение пятнадцати (!) лет...

После Лейдена Брандт побывал в Гарце — одном из крупнейших в тогдашней Европе районов горнодобывающей промышленности и металлургии. Он вернулся в Швецию, уже обладая весьма солидной теоретической и практической подготовкой.

Важнейшие свои исследования Георг Брандт провел в лаборатории Королевского монетного двора в Стокгольме — монетные дворы в то время часто были основными, а нередко и единственными государственными учреждениями, в которых велась исследовательская работа. Брандт занимался главным образом изучением «полуметаллов» — так называли тогда тела, которые по своей плотности, цвету, форме казались металлами, но не обладали ковкостью. К полуметаллам Брандт относил ртуть, мышьяк, сурьму, висмут, цинк, а затем и открытый им кобальт.

Уже само название этого элемента говорит о связи его открытия с развитием немецкой металлургии в средние века. Кобольдами немецкие горняки называли злых подземных гномов. Сходным именем (кобальт) они называли и один из минералов, по виду похожий на медную руду, из которого, однако, не удавалось выплавить металл. Этот минерал, вероятно, попадался людям и гораздо раньше. Об этом свидетельствует такой, например, факт: в гробнице фараона Тутанхамона среди множества синих стекол, окрашенных соединениями меди, найдено одно

стекло, окрашенное кобальтом. Окрашенная кобальтом мозаика из непрозрачного стекла (смальты) встречается и на куполах древнейших сооружений Средней Азии.

В новые времена способ окрашивания стекла минералом кобальтом был открыт заново чешским стекольным мастером Кристофом Шюрером, жившим в середине XVI века. Ему нужна была медная руда, чтобы приготовить цветную стеклянную массу для глазури. Обычно при добавлении медной руды у него получалась сине-зеленая глазурь. Но однажды из подобранных им на руднике кусков камня получилась глазурь глубокого синего цвета: вместо медного блеска он взял кобальт.

Кобальтовая посуда Шюрера понравилась не только местным жителям, он начал торговать ею в Нюрнберге. Вскоре синяя краска из толченого кобальта — ее называли цаффрой, по имени синего драгоценного камня сапфира, — стала применяться в стекольной и керамике довольно широко. Во всяком случае, в сочинениях Парацельса кобальт уже упоминается.

В 1730 году Георг Брандт приготовил из кобальта, найденного в отчей Риддерхютте, краску глубокого синего цвета и стал ее изучать.

Никаких описаний того, как именно он приготовил краску, а затем из краски — металлический кобальт, не сохранилось. Но поскольку цаффру получали прокаливанием минерала, очевидно, так поступил и Брандт. Минерал, именовавшийся кобальтом, сейчас называют шмальтином или шпейсовым кобальтом. Это арсенид кобальта, его соединение с мышьяком. При прокаливании на воздухе мышьяк выгорает, а кобальт соединяется с кислородом. Окисел  $\text{CoO}$  затем можно восстановить до металла углеродом.

Все это выглядит гладко только на бумаге, получение металлического кобальта — дело чрезвычайно сложное, потому что шмальтин всегда содержит примеси никеля и железа, которые далеко не просто удалить. Однако Брандту удалось эти трудности преодолеть. По одним данным, на это ушло пять лет напряженного труда, по другим — семь или восемь.

И в его дневнике появилась запись: «Я имел счастье быть первооткрывателем нового полуметалла, названного «кобальт регулус», который ранее путали с висмутом». (Регулусом — «корольком» — в те времена называли металлический слиток; Брандт назвал свой полуметалл корольком кобальта, чтобы отличить его от кобальта — минерала.)

Далее Брандт описал шесть способов, с помощью которых можно различить эти «полуметаллы». Уже из одного этого описания ясно, чем стала химия после Роберта Бойля.

Первое отличие. Если ударить молотком по куску висмута, то видно, что он состоит из тонких пластинок, а королек кобальта больше похож на настоящий металл. Эти два «полуметалла» сильно различаются и по цвету.

Второе отличие. При сплавлении они не смешиваются друг с другом как следует, их легко отделить один от другого ударом молотка.

Третье. Если королек кобальта размолоть и обжечь, а потом сплавить с песком и поташем, получится синее стекло. Голубой цвет стеклу при добавлении висмутовой руды придает кобальт, который присутствует в рудах висмута.

Четвертое. Висмут легко плавится. При обжиге он подобно свинцу превращается в желтый порошок, который, будучи сплавлен со стеклом, придает ему тот же цвет, что и свинец.

Пятое. Висмут дает амальгаму с ртутью, королек кобальта — нет.

Шестое. Висмут растворяется в селитряном спирте (азотной кислоте) и в царской водке и осаждается из обоих растворов чистой водой в виде белого порошка. Если растворить в этих жидкостях королек кобальта, его нельзя осадить ничем, кроме щелочи. Осажденный щелочью порошок после промывания остается темным. Но при осаждении летучей щелочью (нашатырным спиртом) из царской водки он приобретает ярко-красный цвет, а если затем довести его до красного каления, становится голубым.

Первые два отличия вполне могли быть описаны и в далеком прошлом, но последние четыре явно несут на себе печать принадлежности автора к новой эпохе.

Правда, от привычки «устанавливать теории, не проверивши их справедливости путем опытным», полностью отрешиться было очень трудно — это и сейчас не каждому под силу. И открыв кобальт, а затем обдумав хорошенько свое открытие, Брандт делает в 1741 году следующую запись в дневнике: «Так же, как есть шесть видов металлов, есть шесть видов полуметаллов».

Еще по крайней мере четыре десятка лет многие химики считали кобальт соединением железа с мышьяком или соединением железа и меди с некой особой «землей». Только в 1781 году французский химик Пьер Жозеф Макер окончательно доказал, что кобальт не содержит никаких других веществ. Это, правда, еще не означало, что кобальт — элемент. Макер считал, что в кобальте, как и в других металлах, содержится флогистон. Но достоинств кобальта как особого металлического вещества это никак не ущемляло.

Что касается гармоничной схемы Георга Брандта — шесть металлов и шесть полуметаллов, то она просуществовала всего несколько лет; в 1751 году ученик Брандта Аксель Фредерик Кронстедт открыл следующий металл — никель, нарушив тем удобную, но искусственную гармонию.

## ЧЕРТОВА МЕДЬ



Казалось бы, никель имеет больше прав на первоочередность открытия, чем кобальт. Так же, как и кобальт, никель соседствует в Периодической таблице с издревле известным элементом (первый — с железом, второй — с медью), а его кларк вчетверо выше: кобальт — 0,001, никель — 0,004. Однако, хотя разница в двенадцать лет для истории не слишком существенна, кобальт опередил никель не без причины. Никель окрашивает стекло в зеленый цвет, подобно меди, и потому не привлекал особого внимания, а глубокий синий цвет, придаваемый стеклу кобальтом, не мог не поразить стекловаров.

Во всем остальном судьбы кобальта и никеля похожи, как две капли воды. Если шмальтин — арсенид кобальта — саксонские рудокопы окрестили в честь гномов-кобольдов, то арсенид никеля — красный никелевый колчедан, похожий на медный минерал куприт, был назван в честь самого скверного гнома — Никеля. Для средневекового саксонца слово «купферникель» означало нечто вроде «чертовой меди».

После того как Брандту посчастливилось обнаружить новый полуметалл в обманчивом минерале кобальте, Кронстедт, ученик Брандта и его коллега по работе в Горном Бюро Швеции, взялся за купферникель. Как и многие другие химики и металлурги того времени, он считал, что купферникель — тот же кобальт, но с большой примесью меди, которая и портит все дело — окрашивает стекло в зеленый цвет. Следовательно, для того чтобы купферникель окрашивал стекло в синий цвет, достаточно очистить его от медной примеси. И поскольку уже давно было известно, что медь прекрасно вытесняется из раствора железом, Кронстедт поступил следующим образом: растворил купферникель в азотной кислоте и опустил в этот раствор кусок железа.

Прошло немало времени, но поверхность железа никак не желала покрываться красной пленкой меди. Вместо этого из раствора стали выпадать зеленые кристаллы. Кронстедт их собрал, прокалил и получил «никелевую землю», т. е. окись никеля, а прокалив это вещество с толченым углем, восстановил окись до металла и получил «королек никеля». Это произошло, как уже говорилось, в 1751 году.

Металл, полученный из купферникеля, по внешнему виду был совершенно не похож на медь, да и на кобальт тоже. Медь — красная, кобальт — серый, по цвету ближе к железу, а никель — серебристо-белый, с едва заметным желтоватым отливом.

Но по другим физическим свойствам никель очень походит на кобальт: у них одинаковая плотность (8,9), они оба притягиваются магнитом, плавятся при почти одинаковой температуре (Co — 1493 °C, Ni — 1453 °C). Химические свойства у них также весьма близки, поэтому эти металлы очень трудно разделить. В природных минералах они сопутствуют

друг другу. Кроме кобальта и мышьяка в никелевом колчедане содержится медь и железо. Немудрено, что, обнаружив все эти особенности, многие исследователи уверяли, будто никель вовсе не новый металл, а просто сплав кобальта с железом, медью и мышьяком.

В 1775 году шведский химик Торберн Бергман, крупнейший авторитет в аналитической химии, один из создателей количественного анализа, опубликовал результаты тщательного сравнительного исследования никеля и железо-медно-кобальто-мышьяковых сплавов. Из этих опытов однозначно следовало, что ни один из сплавов не обладает совокупностью свойств, присущих никелю. Только после этого металл, выделенный Кронстедтом из купферникеля, был окончательно признан в качестве особого металла.

## ЛЕТУЧАЯ СЕРА МАРСА



На примере ртути хорошо видно, что раньше всего люди обратили внимание на твердые тела, а уже затем — на жидкие. Еще позже стали они обращать внимание на газы. Если отличные от «воды» слова, обозначающие жидкость, появились в незапамятные времена, то отличное от «воздуха» слово «газ» появилось, как мы уже знаем, только в XVII веке — его придумал Ван Гельмонт. И все равно еще долго самые различные газы называли словом «воздух». Только в XVIII веке был изобретен английским естествоиспытателем Стивеном Гейлсом удобный аппарат для собирания газов: газоотводная трубка вводилась под водой в наполненный водою же опрокинутый вверх дном сосуд. Имея такой аппарат, легко было собрать определенный объем любого газа, кроме тех, конечно, которые растворялись в воде, как например, аммиак или хлористый водород. Чтобы собирать такие газы, надо было заменить воду в аппарате ртутью — это сделал Джозеф Пристли в 70-х годах XVIII века.

Все пять газообразных в нормальных условиях простых веществ, не относящихся к группе инертных

газов, были открыты почти одновременно — на протяжении всего десяти лет. Если бы очередность открытия зависела только от распространенности, то первым из них открыли бы кислород, на долю которого приходится половина всей массы нашей планеты. К тому же он вездесущ: на каждый килограмм воздуха приходится почти четверть килограмма кислорода. Однако выделить кислород из воздуха было исключительно трудно. Ведь воздух, как и чистый кислород, поддерживает горение и дыхание, и поэтому их легко спутать. Легче было выделить такие газы, которые горения и дыхания не поддерживали.

Из элементарных газов наибольшими шансами быть открытым первым обладал, пожалуй, водород. Его кларк — 0,88, второй по порядку после кислорода (среди газообразных простых веществ), в то время как у азота 0,30 у хлора 0,19. К тому же водород входит в состав повсеместно распространенного вещества — воды.

Правда, выделить водород непосредственно из воды удалось только тогда, когда уже стало понятно, что она состоит из водорода и кислорода. Чтобы связать кислород, великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье придумал пропускать водяной пар над раскаленными железными опилками.

Кто и когда первым получил водород, неизвестно, но известно, кто и когда первым описал его. Это сделал Роберт Бойль в 1671 году. «Летучей серой Марса» назвал он газ, выделявшийся при растворении железных опилок в соляной или серной кислоте. «Летучей серой» Бойль назвал этот газ потому, что наблюдал его горение, а «серой Марса» — потому, что считал его выходящим из железа.

Эффектный и достаточно простой опыт получения и поджигания водорода затем повторяли неоднократно. Занимался этим и Михаил Васильевич Ломоносов. В сочинении «О металлическом блеске», написанном в 1745 году, он высказал предположение, что получаемый при действии «кислотных спиртов» на железо и другие металлы «горючий пар»

есть не что иное, как флогистон — тонкая материя горючести, содержащаяся в каждом металле. Из этого видно, что Ломоносов в то время разделял убеждение Роберта Бойля, будто водород истекает из металлов.

Этого же мнения придерживался и Генри Кавендиш — ученый, который по праву считается первооткрывателем водорода, — не потому, конечно, что он первым получил его, но потому, что он первым подробно исследовал водород и доказал, что это особый газ.

Однако прежде необходимо сказать хотя бы несколько слов о другом замечательном человеке, гораздо менее, чем Кавендиш, известном широкой публике, хотя он и сыграл в химии вообще и в истории открытия элементов, в частности, не меньшую, а возможно даже бóльшую роль.

Шотландец Джозеф Блэк, профессор университета в Глазго, не открыл ни одного элемента, но именно он совершил тот переворот в умах исследователей, после которого газы перестали считать разными сортами атмосферного воздуха.

Блэк доказал, что Ван Гельмонт ошибался, приписав газам свойство «никогда не превращаться в видимое тело». Подвергнув тщательному изучению углекислый газ, Джозеф Блэк нашел, что это вещество может «фиксироваться», связываться щелочами, что оно входит в состав соды и поташа, магнезита и известняка.

Это было поистине великим открытием. Раз мог связываться один газ, значит таким свойством могли обладать и другие газы. Значит, газы могли быть составной частью множества жидких и твердых тел.

Именно Блэк начал прокладывать дорогу, которая привела очень быстро к открытию газообразных простых веществ и, что не менее важно, к крушению флогистонной теории и созданию научной теории горения. Без связывающегося углекислого газа не было бы и связывающегося кислорода. Без связывающегося кислорода не было бы теории горения. Но мы несколько забежали вперед.

Генри Кавендиш — сын герцога Девонширского и самый крупный вкладчик Английского банка — был

фанатиком науки. Он вел чрезвычайно скромный и одинокий образ жизни и все свои интересы сосредоточил на научных экспериментах. Это позволило ему сделать ценнейшие наблюдения, многие из которых, к сожалению, остались неизвестными его современникам. Впоследствии некоторые открытия Генри Кавендиша пришлось «переоткрывать» заново. Например, он первым открыл закон, носящий имя Кулона, и за сто лет до открытия благородных газов Резерфордом заметил наличие в атмосфере еще более инертной, чем азот, составной части...

Из научных исследований Кавендиша, которые он довел до сведения других ученых, самые важные касались именно водорода. В 1766 году Кавендиш получил водород наиболее удобным способом, вытеснив его из серной кислоты цинком. Подобно Бойлю и Ломоносову он считал, что газ выходит не из кислоты, а из металла, и назвал его «воспламеняемым, горючим воздухом из металлов». Он взвесил этот «воздух», для чего понадобилось тончайшее экспериментальное искусство, и нашел, что водород в одиннадцать раз легче атмосферного воздуха. Он пришел к той же мысли, что и Ломоносов, двадцатью годами ранее: счел водород флогистоном.

Затем Кавендиш сделал открытие, в результате которого изменил свое мнение. Он открыл, что при горении водорода в воздухе образуется вода. Из этого факта он сделал вывод, что водород не флогистон, а соединение флогистона с водой: когда флогистон уходит, остается вода. (Напомним, что в те времена, как и во времена Бойля, вода считалась элементарным телом.) Несмотря на путаницу, вызванную несовершенными теоретическими представлениями, после опытов Кавендиша водород ни с каким иным газом уже не путали.

А когда был открыт кислород, Кавендиш первым установил, что вода образуется при соединении одного объема кислорода с двумя объемами водорода.

Впрочем, прежде, чем кислород, был открыт другой химический элемент — тоже входящий в состав атмосферного воздуха, но кардинально отличающийся от него по своим свойствам.

## СОВЕРШЕННЫЙ ЯН, ИЛИ ФЛОГИСТИРОВАННЫЙ ВОЗДУХ



Два природных вещества, содержащих азот, были известны человеку с глубокой древности. Одно из этих веществ, точнее, смесь веществ — воздух. Из него азот был впервые выделен. Другое — природная минеральная селитра, азотнокислый натрий. От него азот получил свое латинское название — *нитроген*.

В древности воздух, как известно, считали одним из четырех элементарных, неразложимых тел. Это представление господствовало и в средние века. Однако тогда уже стали замечать, что по своим свойствам воздух неоднороден, что он состоит по крайней мере из двух совершенно разных частей. В Европе это наблюдение первым сделал в конце XV века Леонардо да Винчи: он заметил, что воздух при дыхании и горении расходуется не полностью.

В 1810 году в издаваемых Петербургской академией наук мемуарах появилась статья о китайском алхимике VIII века Мао Хоа, который учил, что воздух состоит из совершенного яна и несовершенного юна. Чтобы обыкновенный воздух стал более совершенным, писал Мао Хоа в своей книге, надо металлами, серой или углем отнять у него часть юна. Все вещества, которые горят в воздухе, соединяются с юном. А сам юн никогда не бывает в чистом виде, но содержится во многих важных минералах, из которых может быть изгнан обжигом. Из этого описания следует, что «совершенным яном» Мао Хоа называл азот, а «несовершенным юном» — кислород. И что ни юн, ни ян в свободном виде в те времена выделены не были.

Первым исследователем, который получил азот, был, по всей вероятности, Джозеф Блэк, хотя обычно этот факт в литературе не упоминается.

Дело было так. В ходе своих многочисленных экспериментов, проведенных с целью изучения фиксируемого воздуха — углекислого газа, Блэк заметил, что после сжигания углеродистых веществ и поглощения углекислого газа каустической содой в сосуде остается еще какой-то газ. И профессор поручил исследовать свойства этого нефиксируемого,

несвязываемого газа одному из своих учеников, которому как раз требовалась тема для диссертации. Звали этого ученика Даниэл Резерфорд (и приходился он родным дядей знаменитому шотландскому романисту Вальтеру Скотту). Был Даниэл Резерфорд медиком, и диссертационная работа осталась единственным его химическим исследованием; получив звание доктора медицины, он более химией не занимался, а стал практикующим врачом.

Итак, Резерфорд получил от Блэка задание и принялся за работу. Поскольку он все же был медиком, а не химиком, он не стал повторять какой-либо из экспериментов Блэка и поступил по-своему. Он взял банку, посадил туда мышь и плотно закрыл сосуд крышкой. Через некоторое время мышь сдохла. Но свеча в этой банке продолжала гореть. Затем и свеча погасла. Но внесенный в сосуд фосфор еще некоторое время горел. По поводу этих опытов Резерфорд, уверенный, что при горении всех веществ из них выделяется флогистон, заметил: «Полное насыщение воздуха флогистоном представляет собой исключительно трудную задачу».

«Насытив воздух флогистоном», т. е. на самом деле связав кислород углеродом, диссертант затем с помощью раствора едкого кали удалил углекислый газ из сосуда и принялся выполнять поручение Блэка — изучать тот газ, что оставался в банке. И 17 сентября 1772 года представил в университет диссертацию под названием «О постоянном, или удлинителем воздуха», экспериментальная суть которой была выражена в следующих словах: «После того, как фиксируемая порция поглощена раствором едкого кали, остающаяся часть, хотя и не образует осадка с раствором гашеной извести, гасит пламя и губит жизнь».

Резерфорд видел свою заслугу прежде всего в том, что ему удалось насытить воздух флогистоном в большей степени, чем это смогли сделать другие исследователи. Этот еще более насыщенный флогистоном воздух, будучи столь же вредным, как и менее насыщенный (т. е. углекислый газ), в отличие от него не связывался щелочами и не образовывал осадка с известковой водой. В общем, Резерфорд считал азот разновидностью углекислого газа.

Примерно тогда же азот получили, сжигая в ограниченном объеме воздуха различные вещества и удаляя продукты горения, Генри Кавендиш и Карл Вильгельм Шееле. Кавендиш получил азот даже несколько раньше Резерфорда, но не придал этому факту большого значения — он тоже принял новый газ за разновидность углекислого газа.

Первым исследователем, который понял, что азот — принципиально новое вещество, был Шееле. Сжигая в воздухе различные горючие вещества, он сумел установить, что при этом первоначальный объем воздуха уменьшается всегда одинаково — на одну пятую и что остающиеся четыре пятых представляют собой газ, менее плотный, чем атмосферный воздух, тогда как углекислый газ плотнее воздуха.

## ДЕФЛОГИСТИРОВАННЫЙ ВОЗДУХ



Изолировать сравнительно инертный азот было куда проще, чем жадно соединяющийся со многими веществами кислород. Однако в догадках о наличии в воздухе кислорода к 70-м годам XVIII века недостатка не было. О Мао Хоа мы уже упоминали, о Леонардо да Винчи тоже. На удивление правильно представлял себе положение вещей Роберт Гук, ассистент Роберта Бойля.

Более всего Роберт Гук прославился тем, что установил клеточное строение живых организмов и ввел в оборот самый термин *клетка*. Гораздо менее известно, что в книге «Микрография», той самой, где был приведен первый рисунок растительной клетки, дается такое описание состава воздуха: воздух состоит из газа, который содержится в селитре, и большого количества инертного газа. Это было сказано в 1665 году. Возможно, Гуку были известны какие-то не дошедшие до нас сведения об экспериментах по выделению кислорода из селитры.

Первый зафиксированный историками науки эксперимент такого рода проделал датский химик Оле Борх в 1678 году. Он установил, что газ, выделяющийся при нагревании селитры, сам по себе не

горит, но способен усиливать горение угля. Собрать этот газ в сосуд Борх не сумел.

Это сделал через полвека, в 1731 году, Стивен Гейлс. Собрав над водой выделившийся из селитры газ, он решил, однако, что это обыкновенный воздух. Не существовало никаких помех для того, чтобы кислород был открыт Стивеном Гейлсом, кроме единственной: он не знал, что обыкновенный воздух на четыре пятых состоит из «вредного воздуха», «флогистированного воздуха», «удушливого воздуха», иными словами — из азота.

Как говорил современник Гейлса Герман Бургаве, «кто может сказать, нет ли в воздухе скрытого качества, способного поддерживать жизнь, которое черпают из воздуха животные и растения; не может ли оно исчерпаться; не его ли исчерпанием вызывается смерть животных, когда они его более не находят? Многие химики сообщили о существовании в воздухе некоего жизненного элемента, но они не сказали ни о том, что он собой представляет, ни о том, как он действует. Счастлив, кто его может открыть». Бургаве умер в 1738 году, за четыре года до рождения этого счастливица.

Первым выделил кислород и описал его свойства 29-летний аптекарь из шведского города Упсала Карл Вильгельм Шееле. Он родился в 1742 году, в Штральзунде (шведская Померания) в небогатой семье. Не могло быть и речи о том, чтобы дать ему сколько-нибудь серьезное образование — Карл Вильгельм был седьмым ребенком, а позже родились еще четверо. В четырнадцать лет он стал учеником аптекаря Бауха. В те времена аптекарь большинство лекарств готовил сам. В аптеке Бауха была неплохая лаборатория с обширным набором солей, кислот и других реактивов. Была и химическая литература: Бургаве, Лемери, Нейман. Новый ученик обладал блестящей памятью: прочитав описание того или иного эксперимента раз или два, он мог уже более не обращаться к книге и смело переходить к практике.

Внешняя канва его жизни была чрезвычайно однообразной. Аптека в Штральзунде, потом аптека в Стокгольме, потом аптека в Упсале, потом аптека

в Чёпинге — совсем маленьком городке на берегу озера Малар. По своей целеустремленности он напоминал Кавендиша. И точно так же не спешил обнародовать результаты своих исследований. Почти постоянная нужда и фантастический по напряженности труд привели к ранней смерти — Карл Шееле дожил только до 44 лет. Но за свою недолгую жизнь он успел сделать столько открытий, что их с лихвой хватило бы на добрый десяток химиков, и каждый навсегда остался бы в истории науки. Вот краткий перечень: открыл фтор; открыл и выделил хлор; открыл марганец, молибден, вольфрам; открыл и выделил азот и кислород; первым получил глицерин, синильную кислоту. О яблочной, лимонной, молочной кислотах и о фосфоре из костей мы уже говорили.

Как объяснить такой феномен? Гениальностью Шееле? Разумеется, он был прекрасным экспериментатором. Но дело не только в этом. Последняя треть XVIII столетия была временем, когда семена, посеянные создателями химического анализа, начали давать богатый урожай.

В 1768 году Шееле переехал из Штральзунда в Стокгольм, где получил место управляющего крупной аптекой и неплохую возможность для экспериментальной работы. Здесь он начал обширный цикл опытов по изучению состава воздуха. Сперва Шееле, сжигая в воздухе различные масла и серу, а также окисляя железо, связывал кислород и получал азот. А затем, обнаружив, что при этих процессах одновременно с изменением свойств воздуха уменьшается (примерно на одну пятую) его объем, занялся изучением именно этой, связываемой при горении и ржавлении части воздуха.

В течение трех с лишним лет он разлагал нагреванием множество веществ, в том числе окись ртути, селитру, нитрат марганца, смесь двуокиси марганца с мышьяковистой кислотой — и во всех случаях получал газ, который поддерживал дыхание и горение. Результаты этих экспериментов были опубликованы Шееле в 1777 году в книге «Химический трактат о воздухе и огне».

Пятью годами ранее защитил свою диссертацию об «удушливом газе» Даниэл Резерфорд, которого

так и продолжают по сей день считать первооткрывателем азота.

А первооткрывателем кислорода чаще всего называют тоже не Шееле, а Джозефа Пристли, первого исследователя, известившего мир о существовании этого вещества.

Священник по основной своей профессии, Джозеф Пристли был человеком прогрессивных взглядов. Достаточно сказать, что его дом, его библиотека и даже церковь, в которой он отправлял службы, были сожжены фанатиками-роялистами в ту самую ночь, когда Пристли с несколькими друзьями праздновал вторую годовщину взятия Бастилии.

В отличие от Шееле, который с увлечением занимался всеми веществами — и твердыми, и жидкими, и газообразными, — Пристли был однолюбом. Пристли начал свои опыты с фиксируемого воздуха — фундамента пневматической химии, химии газов. И сразу же сделал замечательное открытие: растворив газ в воде, обнаружил, что вода стала удивительно вкусной. Так была изобретена «газировка». Затем он стал высвобождать газы, «фиксированные» самыми различными веществами, нагревая эти вещества и выводя отводную трубку в опрокинутый сосуд не с водой, которая может хорошо растворять выделяющийся газ (он в этом убедился!), а ртутью. Нагревая поваренную соль с концентрированной серной кислотой, он получил хлористый водород. Нагревая нашатырный спирт, он получил аммиак. Но самый удивительный результат дало нагревание вещества, известного еще алхимикам под названием «меркуриус кальцинатус пер се», которое именовали также жженой ртутью и ртутной известью и получали обжигом ртути на воздухе. Когда Пристли стал исследовать газ, выделявшийся из нагреваемой ртутной извести, этот газ оказался не похожим ни на фиксируемый воздух Блэка, ни на горючий воздух Кавендиша, ни на удушливый воздух Резерфорда, ни на ранее полученные им самим газы.

Предоставим слово самому экспериментатору. «Я поместил под перевернутой банкой, погруженной в ртуть, немного порошка Меркуриус кальцинатус пер се. Затем я взял небольшое зажигательное стекло и направил лучи Солнца прямо внутрь банки

на порошок. Из порошка стал выделяться воздух, который вытеснил ртуть из банки. Я принялся изучать этот воздух. И меня удивило, даже взволновало до глубины моей души, что в этом воздухе свеча горит лучше и светлее, чем в обычной атмосфере».

Пристли опасался, что реактив был приготовлен не слишком чисто, и хотел достать заведомо чистый препарат. Месяц спустя, очутившись в Париже (в качестве литературного секретаря лорда Шельбёрна, путешествовавшего по Европе), он купил жженой ртути гарантированной чистоты для продолжения опытов. Там же Пристли, как он писал впоследствии, «несколько раз сообщал г. Лавуазье, Леруа и другим физикам, почтившим меня своим вниманием в этом городе, о том изумлении, которое вызвали во мне свойства воздуха, извлеченного из этого препарата».

Воздух из жженой ртути не только не гасил свечу, подобно всем другим газам, но, наоборот, поддерживал горение гораздо более интенсивно, чем обычный атмосферный воздух. Тлеющий уголек в нем пылал, как заряд для фейерверка, и даже железная проволока горела, рассыпая искры. Это могло означать, по мнению Пристли, только одно: воздух из ртутной извести растворяет флогистон гораздо более жадно, чем даже сам атмосферный воздух. А это, по тогдашним представлениям, могло объясняться лишь тем, что в воздухе из ртутной извести флогистон отсутствует вовсе, т. е. это начисто дефлогистированный воздух!

Первая порция дефлогистированного воздуха была получена Джозефом Пристли 1 августа 1774 года. Держа в руках бутылку с кислородом, ни он, ни Шелле, опередивший его на несколько лет, не догадывались, что в их распоряжении находится тот рычаг, с помощью которого можно перевернуть весь тогдашний химический мир. Да они и не сумели бы перевернуть мир, ибо у них не было нужной точки опоры — оба они верили в существование флогистона. Оба все еще считали атмосферный воздух элементом, а различие между азотом и кислородом объясняли отсутствием или присутствием в атмосферном воздухе флогистона.

Самое удивительное, на наш сегодняшний взгляд, заключалось в том, что все это не служило препятствием для дальнейших открытий.

## НЕМАГНИТНЫЙ МАГНИТ



После того как в смальтите был обнаружен кобальт, а в «купферникеле» — никель, исследования различных «бесперспективных» для металлургии минералов не прекращались. В течение всего тридцати лет — с 1774 по 1804 — были открыты почти все ранее не открытые основные металлы: марганец, молибден, вольфрам, хром, титан, тантал, ниобий, уран, иттрий, церий, палладий, родий, осмий, иридий.

Первый из этого списка, марганец, соседствующий в таблице Менделеева с издревле известным железом, принадлежит к числу широко распространенных элементов — в очереди кларков он следует сразу же за углеродом. Один из природных минералов марганца пиролюзит  $MnO_2$  по внешнему виду и по плотности напоминает некоторые минералы железа. Поэтому нередко вместе с магнетитом и гематитом он попадал в плавильную печь. Ничего плохого при этом не происходило, металл становился лишь более твердым.

Особые свойства пиролюзита обнаружили не металлурги, а стеклодувы. В отличие от окислов железа, которые окрашивают стекло в зеленый цвет, двуокись марганца обесцвечивала стекло и делала его прозрачным. Плиний Старший, который знал уже об этой особенности пиролюзита, считал его разновидностью магнитного железняка и называл тем же именем «ляпис магнес», т. е. магнитный камень. Однако ему было известно, что магнитными свойствами пиролюзит не обладает. Этой странности он давал следующее объяснение. Поскольку сила есть мужское начало, то и магнитная сила тоже мужское начало. Но подобное соединяется с подобным. Следовательно, магнит может притягивать субстанции только мужского пола. Пиролюзит же, ляпис маг-

нес, женского пола, потому он (она!) не притягивается магнитом.

В средние века тоже отличали магнитный железняк («магнес ляпис» или «магнезиус ляпис») — вещество мужского рода от пиролюзита («магнезия») — вещества женского рода. Другое название пиролюзита — «ляпис манганезис», «обесцвечивающий камень».

В книге итальянского химика-техника Ванноччо Бирингуччо «Пиротехния», напечатанной в Венеции в 1540 году и содержащей в концентрированном виде практически весь накопленный к тому времени опыт обращения с минералами и металлами, можно прочесть: «Пиролюзит бывает коричневого цвета, он не плавится, так что из него нельзя получить металл... Пиролюзит обладает особым свойством при сплавлении с литым стеклом очищать его и делать из зеленого и желтого белым.»

Осветляющие свойства пиролюзита зависят от его способности при сильном нагреве (выше 530 °С) превращаться в другой окисел —  $Mn_2O_3$ . При этом часть кислорода высвобождается и окисляет сернистые соединения железа, содержащиеся обычно в стекле и придающие ему темный цвет.

Первое достоверное известие о выплавке металла из пиролюзита относится к 1770 году, когда австриец Игнатий Готфрид Кайм, «нагревая смесь из одной части порошкообразного пиролюзита с двумя частями черного плавня..., получил синевато-белый хрупкий металл в виде кристалла с бесчисленными блестящими гранями различной формы, излом которого переливается всеми цветами от синего до желтого». Опубликованная в Вене диссертация Кайма, излагавшая результаты этого эксперимента, прошла, однако, незамеченной — может быть, в силу долгой традиции считать пиролюзит минералом железа. Для того чтобы исследователи и предприниматели заинтересовались металлом из пиролюзита, надо было сначала доказать, что пиролюзит содержит не всем известное железо, а нечто иное.

Истинную природу пиролюзита выяснил в 1774 году Шееле. Он исследовал пиролюзит в течение трех лет, подвергая его воздействию самых разных реактивов. Один из опытов был особенно удачным — он

привел к открытию сразу двух простых веществ. Когда в реторту с толченым пиролюзитом Шееле налил концентрированную соляную кислоту и начал реторту подогрывать, в приемнике собрался желто-зеленый газ с резким запахом, а после выпаривания раствора на дне реторты остались розовые кристаллики в виде листочков. Ни такого газа, ни таких кристаллов Шееле никогда ранее не наблюдал. Во всяком случае, у железа такой «земли» не существовало.

Газом Шееле занялся сам (об этом будет рассказано в следующей главе), а розовую соль попросил исследовать своего друга металлурга Юхана Готлиба Гана. 27 мая 1774 года Шееле послал Гану чистый пиролюзит и письмо, в котором выразил надежду получить в обмен королек нового металла. Ган был искусным химиком и металлургом. Он смешал порошок пиролюзита с маслом и опустил эту смесь в тигель, обмазанный изнутри влажной угольной пылью. Поверх смеси он насыпал слой истолченного в порошок древесного угля, этот тигель поместил в другой и в течение часа сильно нагревал его. Когда аппарат остыл, Ган извлек из внутреннего тигля маленький слиток металла.

В том же 1774 году Шееле представил в Стокгольмскую академию наук свой доклад «О свойствах манганезиума и его соединений». После открытия в 1808 году магния, который был назван магнезиумом, было решено во избежание путаницы переименовать манганезиум в манганум.

## **ПЕРВЫЙ ИЗ СОЛЕРОДОВ**



Возможно, что марганец и хлор появлялись в одной реторте и до опыта Шееле. Нужный для этого пиролюзит был известен уже в самом начале новой эры, а соляная кислота (ее именовали муриевой — от «муриа», что по латыни означает рассол) была получена не позднее XII века. Но как уже известно читателю, в те времена собирать газы не умели. Вот как описал свой опыт сам Шееле: «Я поместил смесь пиролюзита с муриевой кислотой в реторту, к гор-

лышку которой присоединил пузырь, лишенный воздуха, и поставил ее на песчаную баню. Пузырь наполнился газом, окрасившим его в желтый цвет, как от азотной кислоты. Газ имел желто-зеленый цвет, пронзительный запах, как от горячей царской водки, легко распознаваемый. Раствор в реторте сделался бесцветным, если не считать желтоватой окраски от железа».

Шееле исследовал действие желто-зеленого газа на разные вещества и предметы — на металлы, лакмусовую бумажку, пробку, цветы, листья, обнаружил его способность обесцвечивать и решил, что этот газ представляет собой муриевую кислоту, дефлогнированную пиролюзитом, т. е. новое простое вещество.

Однако это объяснение просуществовало всего несколько лет. Лавуазье, придя к ошибочному выводу, что в каждой кислоте непременно есть кислород, распространил это правило и на соляную кислоту, а хлор принял за окисел — наподобие сернистого ангидрида. Окисел чего? Некоего неизвестного «мурия» — «радикала муриевой кислоты». А сам газ назвал «окисленной муриевой кислотой».

Более десяти лет открытый Шееле элемент считали сложным веществом, пока вопрос о его составе не был прояснен в результате многолетнего яростного спора между английским химиком Гемфри Дэви и французскими химиками Гей-Люссаком и Тенаром. В 1807 году Дэви, воздействуя только что полученным им калием на соляную кислоту, получил водород. Будучи сторонником Лавуазье, он дал опыту такое объяснение: водород получен из воды, входящей в состав соляной кислоты. А кислород воды соединился с калием, превратив его в окисел. Гей-Люссак и Тенар с этим не согласились. Они утверждали, что водород получен не из воды, а из калия. И предприняли множество попыток разложить «окисленную муриевую кислоту», пропуская ее в фарфоровой трубке над раскаленным углем. Кислорода они так и не получили, но тем не менее продолжали стоять на своем, утверждая, что разложение «окисленной муриевой кислоты» происходит лишь в присутствии воды.

Дэви тоже продолжал свои опыты. Он раскалял соляную кислоту и «окисленную муриевую кислоту»

с углем, серой, различными металлами. Кислорода обнаружить не удалось. Тогда он попробовал разложить «окисленную муриевую кислоту» электрическим током; снова неудача. При реакции между хлором и металлами образовывались хлористые соли, и это убедило Дэви в том, что хлор — простое вещество. С этим вскоре согласился и Гей-Люссак.

Дэви назвал новый газ «хлорин», от греческого слова «хлорос», которым обозначали желто-зеленый цвет. В 1812 году Гей-Люссак несколько сократил предложенное Дэви название; с тех пор элемент именуют хлором во всех странах, кроме Англии и США, где до сего времени принято название, введенное Дэви.

## **ОТКРЫТИЕ, РАСТЯНУВШЕЕСЯ НА 100 ЛЕТ**



Одно время обсуждалось предложение по аналогии с азотом (селитрой) назвать хлор галогеном — солеродом. Так в конце концов стали называть целую группу элементов. Следующий после хлора элемент этой группы был обнаружен благодаря его исключительно сильным окислительным свойствам. По этому признаку он превосходит даже кислород и наряду со своим гидридом оказался веществом, которое быстро разрушает даже стекло — материал, устойчивость которого по отношению и к кислотам и к щелочам была замечена и оценена очень давно.

Первое природное соединение фтора — флюорит, или плавиковый шпат, представляющий собой фторид кальция, было обнаружено средневековыми металлургами. Они заметили, что многие руды плавятся гораздо легче, при более низкой температуре, когда вместе с ними в печь попадают стекловидные кристаллы, встречающиеся иногда в свинцовых и серебряных рудниках. Они не знали, конечно, что фтор, жадно соединяясь с самыми различными веществами, образует легкоплавкие соединения, уходящие в шлаки. Но самый факт облегчения плавки был установлен. И полезный металлургам (а кстати, и

стекловарам) минерал получил названия в соответствии с этим своим свойством — «плавиковый шпат» и «флюорит» (от латинского слова «флуо» — «течь»).

Первое описание флюорита и его применения в качестве флюса содержится в одном из сочинений Георгия Агриколы, написанном в 1529 году: «Эти камни похожи на драгоценные, но менее тверды... Наши рудокопы называют их флуорес, что, по моему мнению, вполне подходит, потому что от жара огня они становятся жидкими, как лед на солнце, и вытекают. Они бывают самого разного цвета. Какая польза от флуорес? Они полезны, когда плавят металлы, потому что материал в огне становится более текучим...»

Со временем у плавикового шпата стали выявляться и другие любопытные особенности. В 1676 году немецкий химик Иоган Сигизмунд Эльшольц дал первое описание фосфоресцентных свойств флюорита, проявляющихся при его нагреве. Это был первый обнаруженный случай термолюминесценции.

Примерно тогда же было обнаружено еще одно, и притом очень ценное в практическом смысле свойство флюорита. Однажды нюрнбергский гравер Гейнрих Швангард попробовал вытравить узор на куске плавикового шпата с помощью серной кислоты. Но едва он принялся за работу, как очки его помутнели. При ближайшем рассмотрении линзы оказались разъеденными.

Это натолкнуло Швангарда на мысль использовать раствор плавикового шпата в серной кислоте для нанесения на стекло рисунков. Вместо того, чтобы заниматься труднейшим делом — вырезать рисунок алмазным карандашом, он поступал гораздо проще: на хрустальную вазу или кубок наносил рисунок, заливал его лаком, потом обрабатывал поверхность сосуда раствором плавикового шпата в серной кислоте. Когда сосуд промывали водой и счищали лак, на протравленной поверхности стекла ярко блестели изображения цветов, животных, птиц. Можно было делать и наоборот: покрывать лаком весь сосуд, а затем процарапывать рисунок.

Несколько десятков лет гравировальная жидкость оставалась производственным секретом нюрнбергских мастеров. Только в 1725 году были опубликованы сведения о ее составе.

Первое химическое исследование флюорита провел в 1768 году Андреас Сигизмунд Маргграф. Он доказал, что плавиковый шпат по своему составу отличается от тяжелого шпата — сульфата бария и от селенита — сульфата кальция. Маргграф также заметил, что при перегонке в стеклянной реторте измельченного флюорита с серной кислотой в приемнике, где накапливается кислота, оседает какая-то земля, по-видимому, кремневая. И пришел к выводу, что разъедающее действие раствора плавикового шпата обусловлено присутствием кремневой кислоты.

Однако Шееле, исследовав осадок, принятый Маргграфом за кремнезем, выяснил, что немецкий химик ошибся. Кремнезема в осадке было совсем немного, в основном он состоял из сульфата кальция, селенита. А это означало, что флюорит, выражаясь химическим языком того времени, состоит из извести, нейтрализованной плавиковой кислотой. Чтобы проверить свой вывод, Шееле прилил к разбавленному раствору плавиковой кислоты известковую воду и получил искусственный флюорит, который, подобно естественному, светился в темноте голубоватым светом, когда его подогревали.

Оставались еще без ответа два существенных вопроса. Откуда все же брался имевшийся в осадке, пусть в виде небольшой примеси, кремнезем? И чем же, если не кремнеземом, объяснялось разъедающее действие раствора плавикового шпата?

В конце концов Шееле и Торберн Бергман выяснили, что кремнезем попадает в раствор из разъедаемых плавиковой кислотой стеклянных стенок реторты. Когда вместо стеклянной реторты брали свинцовую, кремнезема в ней не оказывалось.

А специфические свойства плавиковой кислоты объяснялись, очевидно, наличием в ней некоего специфического начала. В 1780 году Шееле опубликовал статью, в которой впервые высказал мысль о том, что плавиковая кислота содержит новый, ранее не известный элемент. В течение нескольких десятков лет его называли «флуором» по имени минерала. И сейчас в английской и американской литературе употребляется для этого элемента примерно то же название — флуорин. А принятое у нас и в большинстве других стран название фтор было предложено

в 1810 году Андре Мари Ампером, прославившимся своими исследованиями в физике. Но он занимался и химией, в частности, доказал, что плавиковая кислота не содержит кислорода, как ошибочно считал Лавуазье. По гречески «фторос» — «разрушение».

История выделения фтора в свободном состоянии была долгой и изобиловала трагедиями. Тщетно бился над этой проблемой Гемфри Дэви. Он пытался получить фтор в серебряных и платиновых сосудах, но фтор разъедал драгоценные металлы и в свободном виде выделяться не желал. Дэви догадался, что лучше всего было бы изготовить аппаратуру из флюорита. Однако реализовать эту идею не успел — он был тяжело отравлен фтористым водородом.

Аппарат из флюорита сделали ирландские химики братья Джордж и Томас Нокс, но тоже отравились. Томас умер сразу, Джордж — три года спустя. Были и другие жертвы. Пытаясь получить фтор, серьезно повредили своему здоровью Тенар и Гей-Люссак.

Однако мало-помалу накапливался опыт обращения с этим агрессивным веществом — столь агрессивным, что, выделившись, оно тут же соединялось с любым другим, будь то водород, кремнезем, платина...

Важным шагом вперед было уже упоминавшееся предложение Гемфри Дэви использовать в качестве материала для аппарата плавиковый шпат. Другим важным шагом было использование охлаждательных смесей, третьим — получение безводной плавиковой кислоты. Пока она содержала хоть немного воды, выделявшийся при разложении плавиковой кислоты фтор тут же соединялся с водородом воды.

Безводную плавиковую кислоту первым получил Эдмон Фреми, профессор Политехнической школы в Париже. Однако его попытки выделить из безводной плавиковой кислоты фтор не были удачными.

Успеха добился французский химик Анри Муассан. Он построил аппарат, в котором фтор мог быть, наконец, пойман. Аппарат был изготовлен из иридия, платины, меди и флюорита и охлаждался специальной охлаждающей смесью до  $-23^{\circ}\text{C}$ . Налитая в него безводная плавиковая кислота разлагалась электрическим током. Фтор, выделявшийся на платиново-иридиевом аноде, тут же реагировал с металлом:

каждый грамм фтора буквально «съедал» 5—6 граммов платины. И все же несколько пузырьков газа Муассану удалось собрать. Это произошло в 1886 году.

Фтор был первым химическим элементом, получение которого в свободном состоянии оказалось отдалено от его обнаружения в сложных веществах столь долгим — почти в столетие — промежуток времени. И дело тут не только в исключительной агрессивности фтора. Следует учитывать и особые обстоятельства, сопровождавшие начальные этапы открытия. Существовала очень серьезная причина, из-за которой догадка Карла Шееле о новом элементе, находящемся в плавиковой кислоте, получила широкое признание задолго до ее экспериментального подтверждения. Речь идет о поистине революционном перевороте, совершившемся в химии в конце XVIII столетия.

**Антуан  
Лоран  
Лавуазье**



---

**КТО**

**ЕСТЬ КТО**

### **Теория горения**

Разработанные Бойлем, Блэком, Бергманом и другими исследователями методы качественного и количественного химического анализа позволили обнаружить и выделить кобальт, никель, водород, азот, кислород, марганец, хлор. Однако ни эти, ни ранее оказавшиеся в руках человека простые вещества все еще не считались простыми. Элементами продолжали считать воду и воздух. И «начало огня» — флогистон.

Чтобы установить, какое вещество простое, а какое сложное, надо было «дефлогистировать» не только воздух, как это сделали Шееле и Пристли, — надо было дефлогистировать химию. Это сумел сделать великий французский ученый Антуан Лоран Лавуазье.

Выходец из богатой купеческой семьи, он получил великолепное образование, его учителями были лучшие физики, химики, философы Франции. Эпоха Великой французской революции, когда наступила пора отрицания догм во всех областях человеческой жизни, придала мощный размах и смелость его мысли. Именно Лавуазье обязано человечество тем, что простые вещества были, наконец, признаны простыми, а сложные — сложными.

Разумеется, у Лавуазье были предшественники. И прежде всего гениальный русский ученый Михаил Васильевич Ломоносов, который еще в 1744 году писал: «В процессе обжига к телам присоединяется некая материя, только не та, которая приписывается собственно огню... Металлические окалины, восстановленные до металлов, теряют приобретенный вес. Так как, однако, восстановление, как и прокаливание, производится тем же, даже более сильным огнем, то нельзя привести никакого основания, почему один и тот же огонь то проникает в тела, то из них уходит». Точными экспериментами он доказал,

что при обжиге к металлам присоединяется часть воздуха.

Однако Ломоносов еще не знал, что именно — в химическом смысле — представляет собой эта «некая материя», эта часть воздуха, присоединяющаяся к металлам при обжиге. Долгое время не знал этого и Лавуазье. Однако он был уверен в том, что воздух — сложная субстанция, и в своих опытах шел от общего, от идеи о сложности воздуха, к частному — к поискам простых веществ, его составляющих.

Лавуазье уступал Шееле в экспериментаторском искусстве, не обладая тем опытом обращения с сотнями химических веществ, какой был у шведского аптекаря. Четыре года искал он вещество, из которого можно было бы извлечь «фиксированную» в нем активную часть воздуха без помощи других веществ, например, угля. С углем эта активная часть сразу же соединялась, и выделить ее не удавалось никак. Лавуазье потерял немало времени в бесплодных попытках извлечь кислород из «железных известей», т. е. оксидов железа.

Естественно, что рассказ Джозефа Пристли о «дефлогистированном воздухе» произвел на Лавуазье сильное впечатление. Он сразу же понял, что дефлогистированный воздух — как раз то самое вещество, которое он так долго искал.

Пристли побывал в Париже в октябре 1774 года. А уже 12 ноября Лавуазье доложил в Парижской академии наук свою новую работу «Об обжиге металлов в закрытых сосудах и о причине увеличения веса, происходящего при этой операции». В докладе были такие слова: «Я полагаю возможным утверждать, что воздух... отнюдь не является простым веществом, элементом, как обычно полагают. Но он должен быть, напротив, причислен к классу смесей или, быть может, даже соединений». Обширнейшие доказательства сложного состава воздуха Лавуазье представил в течение нескольких последующих лет.

Главным доказательством были результаты опытов с окисью ртути, которые он провел весной 1775 года в присутствии виднейших химиков Франции. Лавуазье смешивал окись ртути с угольным порошком, нагревал смесь в реторте и получал

«связанный воздух» (углекислый газ). Затем он помещал в реторту одну только окись ртути и, нагревая ее, получал «чрезвычайно удобовдыхаемый воздух» (кислород). Выводы из этих опытов были такие: «Вещество, которое соединяется с металлами во время их прокаливания, увеличивает их объем и превращает их в земли, есть не что иное, как наиболее оздоравливающая и наиболее чистая часть воздуха». «Начало, которое до сих пор именовали связанным воздухом, есть результат соединения с углем порции чрезвычайно удобовдыхаемого воздуха».

В мае 1777 года Лавуазье доложил парижским академикам о новой работе. Он «заклучил 50 кубических дюймов обыкновенного воздуха в соответственно устроенный аппарат... и ввел в этот аппарат 4 унции совершенно чистой ртути и стал прокаливать ее, держа в течение двенадцати дней при температуре, близкой к той, которая вызывает кипение». Он получил около 45 гран ртутной земли (1 гран — около 65 мг), затем исследовал оставшийся в аппарате воздух, уменьшившийся в объеме. Воздух «не давал никакого осадка с известковой водой, но гасил огонь, умерщвлял в короткое время погруженных в него животных, почти совсем не давал красных паров с селитряным воздухом (не окислял  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  — В. Р.), не уменьшался сколько-нибудь в объеме от соприкосновения с последним, словом, находился в состоянии абсолютно удушливом». Затем Лавуазье восстановил собранные 45 гран окиси ртути простым нагреванием, впустил выделившийся газ в аппарат, заполненный удушливым остатком, и все первоначальные свойства воздуха были восстановлены. «Разложение воздуха и обратный его синтез — вот пример наиболее полного доказательства, какого только можно достичь в химии», — такими словами заключил он свой доклад.

Сокрушив первоэлемент воздух, отважный француз на этом не остановился. В том же 1777 году Лавуазье, и до того излагавший свои опыты с воздухом без употребления флогистонной терминологии, ставит точку над *i* — обнаруживает в «Мемуарах Академии наук» кислородную теорию горения: никакой особой материи огня никакого вещества не содержит, горение есть соединение вещества с кислородом воз-

духа; такое же соединение может происходить и без огня — при медленном окислении и дыхании.

А вскоре появилась возможность покончить и с первоэлементом водой.

Еще в 1775 году французский химик Макер заметил, что на фарфоровом блюде, поставленном вблизи язычка пламени горящего в воздухе «горючего газа», появляются капли воды.

В 1781 году этой особенностью «горючего воздуха» заинтересовался его первооткрыватель Генри Кавендиш. Его опыты, как всегда, отличались поразительной точностью. Он установил, что соответствующим образом подобранная смесь «горючего воздуха» и «дефлогистированного воздуха» нацело превращается в воду. Но вот какой вывод сделал Кавендиш из своих замечательных экспериментов: «Из всего вышеизложенного вытекает безусловное основание считать, что дефлогистированный воздух представляет собой воду, лишенную своего флогистона, и что горючий воздух является... либо флогистированной водой, либо даже чистым флогистонном...»

Опыты Кавендиша были повторены Пристли. Об опытах Пристли узнал Джеймс Уатт — знаменитый изобретатель паровой машины. Уатт первым понял, что они свидетельствуют о сложности воды. 21 апреля 1783 года Джозеф Блэк получил от него письмо, в котором были такие слова: «Вода состоит из дефлогистированного и горючего воздуха». А в июне того же года секретарь Лондонского королевского общества Блэгден, приехав в Париж, поведал Лавуазье обо всех интереснейших новостях. И Лавуазье довел дело до конца: вместе со знаменитым математиком и физиком Лапласом он сначала разложил воду в раскаленном докрасна ружейном стволе на «горючий воздух» и «живительный воздух», а затем, смешав эти газы и взорвав их, синтезировал воду.

Тогда же «горючий воздух» был назван водородом, или, по-латыни, гидрогеном.

В 1789 году Лавуазье выпустил в свет «Начальный курс химии». Во введении к учебнику он писал: «Все, что можно сказать о числе и природе элементов, по моему мнению, сводится к чисто метафизическим

спорам; это неопределенные задачи, допускающие бесчисленное множество решений, из которых, по всей вероятности, ни одно, в частности, не согласуется с природой. Итак, я скажу лишь, что если названием элементов обозначать простые и неделимые частицы, составляющие тела, то, вероятно, мы их не знаем; если же, напротив, мы свяжем с названием элементов или начал тел представления о последнем пределе, достигаемом анализом, то все вещества, которые мы еще не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами... и мы не вправе считать их сложными до тех пор, пока опыт или наблюдения не докажут нам этого».

В списке простых тел, первом в истории науки, который Лавуазье составил и поместил в своем учебнике, значились далеко не одни лишь фактически открытые к 1789 году простые тела. Вот этот список: свет, теплород, кислород, азот, водород, сера, фосфор, углерод, муриевый радикал, плавиковый радикал, борный радикал, сурьма, серебро, мышьяк, висмут, кобальт, медь, олово, железо, марганец, ртуть, молибден, никель, золото, платина, свинец, вольфрам, цинк, известь, магнезия, барит, глинозем, кремнезем.

Если исключить из обсуждения свет и теплород — дань Лавуазье недостаточно развитым в его время представлениям об отличии физических явлений от химических, а также молибден и вольфрам, открытые незадолго до выхода в свет «Начального курса химии», то наше внимание прежде всего обращают на себя плавиковый и борный радикалы. Так Лавуазье обозначил фтор и бор, в то время еще не выделенные, но, по его соображениям, непременно существующие, точно так же, как существовал уже выделенный муриевый радикал — хлор. Лавуазье поместил в таблицу простых тел также известь, магнезию, барит, глинозем и кремнезем. Однако счел необходимым написать: «Можно ожидать, что эти земли вскоре перестанут причисляться к простым веществам. Они — единственные из всего данного класса веществ, которые неохотно соединяются с кислородом, и я весьма склонен думать, что эта индифферентность по отношению к кислороду, ежели мне дозволено воспользоваться таким выражением, про-

исходит оттого, что они уже сами по себе насыщены кислородом. Земли, рассматриваемые с такой точки зрения, могли бы оказаться окислами, т. е. простыми телами, уже окисленными до известной степени».

И еще два предсказания сделал Лавуазье в своем «Начальном курсе». Он написал, что не поместил в свою таблицу простых тел едкий натр и едкое кали, хотя до того времени не удавалось разложить их. По мнению Лавуазье, эти вещества, несомненно, не элементарны, а подобно магнезии или извести представляют собой соединения каких-то элементов с кислородом.

Ни одно из предсказаний Лавуазье не оказалось ошибочным. Однако понадобилось время, чтобы в руках исследователей появились средства, с помощью которых можно было бы разложить едкий натр и едкое кали, магнезию и барит, известь, глинозем и кремнезем, борную кислоту и плавиковую кислоту.

А до той поры несколько элементов было открыто старыми способами. Два из этих элементов даже успели попасть в список Лавуазье — уже упомянутые молибден и вольфрам.

## **СВИНЕЦ ИЗ МОЛИБДЕНА**



Молибдосом в Древней Греции называли свинец, а также многие другие вещества, которые путали со свинцом. Путаница продолжалась и в средние века. Из свинца, галенита, графита, молибденита (сульфида молибдена) делали палочки для письма и все эти вещества называли одинаково.

Присутствие в молибдените особого металла установил в 1778 году Карл Шееле. Он насыпал в реторту толченый молибденит — Шееле называл его вассерблеем, водяным свинцом — и стал приливать к порошку концентрированную азотную кислоту, а получавшийся раствор досуха выпаривать. После многократного повторения этих операций газообразные соединения серы и азота улетучились, а на

дне реторты остался белый порошок — «молибденовая земля». Водный раствор порошка окрасил лакмусовую бумажку в красный цвет. Значит, земля проявляла кислотные свойства. Шееле назвал ее молибденовой кислотой (тогда кислотами называли не только кислоты, но и то, что позже стали называть ангидридами). В соответствии с сегодняшней химической номенклатурой Шееле получил триоксид молибдена.

Шееле понимал, что следующим шагом в исследовании должно быть восстановление молибденовой кислоты до металла. Но в его аптеке не было подходящей печи. Поэтому, как и в случае с марганцем, ему пришлось обратиться за помощью к одному из своих друзей. На этот раз он обратился не к Гану, а к Петеру Якобу Гьельму, работавшему в Стокгольме на Монетном дворе. Гьельм смешал приготовленную Шееле молибденовую кислоту с углем и льняным маслом, поместил эту пасту в тигель, поставил тигель в печь и подверг его сильному нагреву. Масло обуглилось, и выделившийся углерод восстановил молибденовую кислоту до металла.

В ноябре 1781 года Шееле написал Гьельму: «Я в восторге, что у нас есть еще один новый полуметалл молибденум».

В продукте, полученном Петером Якобом Гьельмом, кроме металлического молибдена было довольно много карбида этого металла. А более или менее чистый молибден удалось получить лишь сорок лет спустя. Решить эту задачу сумел другой знаменитый шведский химик, Йенс Якоб Берцелиус. С ним мы еще не раз встретимся в этой книге.

В 1818 году Берцелиус восстановил трехокись молибдена до практически чистого металла (в виде порошка). В качестве восстановителя он применил не углерод, который легко соединяется с молибденом, образуя карбид, а водород. Затем Берцелиус подробно изучил свойства молибдена. Наиболее удивительной оказалась тугоплавкость этого металла: в отличие от очень легкоплавкого свинца молибден превращается в жидкость только при 2620 градусах. Немудрено, что он так долго оставался неизвестным.



То, что следующим после молибдена был открыт ближайший его сосед по Периодической таблице элементов — вольфрам, соседствующий также с гораздо ранее открытыми сурьмой и висмутом, вполне естественно. К этому моменту химики накопили опыт обращения с веществами, близкими к вольфраму по своим свойствам. К тому же наиболее распространенный минерал вольфрама относился к загадочным минералам того же типа, что и купферникель.

Нынешнее название этого минерала — вольфрамит, по составу он представляет собой твердый раствор вольфраматов железа и марганца (вольфраматы — соли вольфрамовой кислоты). Георгий Агрикола называл вольфрамит волчьей пеной («люпи спума» по-латыни, «вольфрам» по-немецки).

Этот минерал встречался вместе с оловянными рудами, по внешнему виду был похож на них и поэтому иногда попадал вместе с ними в печь. И тогда происходила беда — в печи образовывалась пена, которая уносила в шлак значительную часть олова. Для металлургов это было, пожалуй, похуже, чем злокозненные проделки кобольдов.

В общем, было бы вполне закономерно, чтобы химический элемент, содержащийся в «волчьей пене», был открыт в ту же примерно эпоху, что и «чертова медь».

Так оно и получилось, но открыт этот элемент был не в вольфрамите, а в малоизвестном, только что найденном в Швеции минерале «тунгстен» (по-шведски — «тяжелый камень»). Обычные, наиболее часто встречавшиеся минералы были к тому времени почти все исследованы (правда, не всегда распознаны как следует), и каждый новый минерал становился предметом особого внимания химиков: не скрывается ли в этом новом минерале какая-нибудь новая «земля»? Тунгстен, природный вольфрамат кальция, оказался первым таким новым минералом, оправдавшим надежды исследователя.

Разумеется, еще до того, как шведы нашли первый образец тунгстена — а случилось это в 1779 году —

на лабораторный стол не раз попадал загадочный вольфрамит. В литературе упоминаются два химика, предпринявшие его исследование. Первым был петербургский академик Иоганн Готлоб Леман, который в 1761 году принял «волчью пену» за разновидность пиролюзита. Вторым был англичанин Питер Вулфи, который в 1779 году попытался разложить вольфрамит на составные части, но потерпел неудачу.

Как раз в это время подоспел тунгстен. Жадный до всего нового Карл Шееле достал образец минерала. По-видимому, сначала он предположил, что в тунгстене содержится недавно открытый им молибден и принялся разлагать тунгстен точно таким же способом, каким разложил вассерблей, и получил белый порошок, «тунгстеновую кислоту», действительно очень похожую на молибденовую кислоту. Тщательное исследование показало, однако, что это разные вещества. Температура, при которой плавилась молибденовая кислота, была недостаточна для тунгстеновой. В азотной кислоте молибденовая кислота желтела и легко растворялась, а тунгстеновая — нет. Молибденовую можно было растворить в воде, тунгстеновая не растворялась. Наконец, молибденовая кислота менее энергично реагировала с известью. Очевидно, тунгстеновая кислота содержала не молибден, а какой-то иной металл, с ним сходный.

Вскоре после того как Шееле открыл свою тунгстеновую кислоту, его посетили два испанских студента-химика, обучавшихся в Швеции, братья Дон Фаусто и Дон Хуан Хозе Эльюары. Они заинтересовались тунгстеновой кислотой, из которой, как уверял Шееле, можно получить новый, ранее никем не полученный металл. Через два года они выделили тунгстеновую кислоту из тунгстена и вольфрамита. Вслед за тем они принялись восстанавливать этот окисел. Первый образец металла Эльюары получили из вольфрамита. Тунгстеновая кислота — трехокись вольфрама — в виде тонкого порошка была тщательно смешана с толченым древесным углем. Смесь засыпали в тигель и сильно нагрели. Открыв охлажденный тигель, исследователи нашли в нем темно-коричневую массу, которая легко крошилась в руках. Рассматривая измельченное содержимое тигля в лупу,

они увидели металлические шарики — самые большие достигали размеров булавочной головки.

Так был открыт вольфрам. В Англии, Америке, Франции его называют тунгстеном. А минерал, первоначально названный этим именем, впоследствии назвали шеелитом.

## **СУРЬМА ИЗ ЗОЛОТА**



Среди загадочных минералов, с давних пор встречавшихся рудокопам и попавших на лабораторный стол в конце XVIII столетия, один минерал находили не в оловянных, не в медных, не в железных, не в свинцовых копиях, а в золотых. Был он бело-голубого цвета, тяжелый и блестел подобно металлу. Называли его по-разному: аурум альбум, аурум парадоксум, аурум проблематикум (белое золото, парадоксальное золото, мнимое золото).

В 1783 году парадоксальным золотом заинтересовался Франц Иозеф Мюллер, горный инженер, только что назначенный главным инспектором рудников в восточных областях Австро-Венгрии. Трансильванские рудокопы и металлурги считали, что в странном минерале есть сурьма. Мюллер решил провести самостоятельное исследование. Он отделил от золота содержащийся в минерале неблагородный металл и убедился, что этот металл действительно похож на сурьму, но все же во многом от нее отличается. Чтобы окончательно удостовериться в том, что это не сурьма, он послал королек полученного металла в Упсалу Торберну Бергману. Однако Бергман вскоре умер, не доведя исследования до конца.

Через четыре года после Мюллера тот же самый металл — на этот раз из серебряной трансильванской руды — выделил будапештский химик Пал Китайбель.

Прошло почти 10 лет, пока исследования Мюллера и Китайбеля стали известны достаточно широко. О них узнал один из крупнейших немецких химиков того времени Мартин Генрих Клапрот, работавший в Берлине. Клапрот заинтересовался веществом,

которое было получено сначала Мюллером, затем Книтайбелем. Он растворил «парадоксальное золото» в царской водке, осадил щелочью золото и примеси железа, отфильтровал их, добавил к раствору соляной кислоты и получил какой-то осадок. Это был окисел нового металла. Высушив осадок, Клапрот смешал его с маслом в пасту, пасту раскалил до красна в стеклянной реторте и после охлаждения нашел в ней металлические шарики.

25 января 1798 года он прочитал в Берлинской академии наук доклад о золотой трансильванской руде, в котором напомнил своим слушателям о новом элементе и предложил назвать его теллуrom («теллус» по-латыни «Земля»).

Те читатели, которые следят за последовательностью открытия новых элементов, должно быть и сами заметили, что кроме сурьмы теллур соседствует еще с двумя ранее открытыми элементами — с обнаруженными как раз перед ним молибденом и вольфрамом.

## ИЗ СМОЛЯНОЙ ОБМАНКИ



В серебряных копиях расположенного в Чешских Рудных горах Иоахимсталля, того самого, чьим именем называли в старину серебряные монеты иоахимсталеры, «ефимки», нередко попадались рудокопам тяжелые черные камни со смоляным блеском. Ни серебра, ни даже свинца выплавить из этих камней не удавалось. По этой причине минерал был назван смоляной обманкой.

На протяжении XVII—XVIII веков считалось, что смоляная обманка содержит железо или цинк либо то и другое вместе. Плотностью и цветом она напоминала магнетит. Будучи после обжига размолота и добавлена к стеклянной массе, придавала ей зеленый цвет. Но все же никто никогда не видел металла, выплавленного из смоляной обманки. В 1789 году ее изучением занялся Мартин Генрих Клапрот.

Подобно Шееле Клапрот начал свою трудовую жизнь аптекарским учеником. Проработав в аптеках

с десятков лет, он приехал в Берлин, стал работать в химических лабораториях и быстро приобрел известность своими исследованиями различных минералов. Когда в Берлине был открыт университет, Клапрот получил в нем должность профессора химии.

Мартин Клапрот усовершенствовал методы анализа многих минералов. Он первым стал сплавлять минералы с едким кали; этим приемом ему удавалось перевести в легкорастворимое состояние минералы только что открытых новых металлов — молибдена и вольфрама. Клапрот решил применить тот же метод и к смоляной обманке — а вдруг и там вольфрам или молибден? Однако сплавленная с едким кали обманка растворилась не полностью — очевидно, в ней содержалось нечто новое.

Тогда Клапрот прибегнул к помощи царской водки. В нерастворившемся осадке ничего нового не обнаружилось — только немного серы и кремнезема. А вот из раствора через некоторое время выпали желто-зеленые шестигранные пластинчатые кристаллы.

Восстановить полученное вещество до металла оказалось не так-то просто. Ни льняное масло, ни древесный уголь, ни бура не помогали. После прокаливания Клапрот находил в тигле лишь черный порошок. И только после многочисленных попыток восстановить этот черный порошок смесью угля с бурой он заметил однажды среди спекшейся массы крупинки с металлическим блеском. По имени открытой незадолго до того Джоном Гершелем новой планеты Клапрот предложил назвать новый металл ураном, а смоляную обманку переименовать в урановую смолку.

Мартин Клапрот умер в 1817 году, так и не узнав, что полученный им уран был не металлом, а его двуокисью. Двуокись урана принимали за металл еще более тридцати лет.

Металлический уран удалось получить только в 1841 г. парижскому профессору аналитической химии Эжену Мельхиору Пелиго. Он воспользовался методом, которого Клапрот в 1789 г. не мог знать — тогда еще не был открыт нужный для этого калий. Открытие калия, о котором будет рассказано несколько позже, привело к резкому ускорению процесса

открытия элементов. Многие элементы удалось выделить лишь с его помощью, в том числе и уран. Пелиго нагрел хлорид урана с металлическим калием в закрытом платиновом тигле. Реакция была столь бурной, что тигель раскалился добела. Когда тигель остыл, Пелиго обработал его содержимое водой; хлористый калий растворился, и на дне сосуда остался черный металлический порошок. Это и был первый образец металлического урана.

Эжен Пелиго умер в 1890 году, не подозревая о том, что выделенный им в молодости малопримечательный порошок всего через полстолетия положит начало новому этапу человеческой истории — атомному веку.

## **В КРАСНОМ ВЕНГЕРСКОМ ШЕРЛЕ**



Примерно в те же годы, когда английский священник Джозеф Пристли с головою погрузился в «эксперименты над различного вида воздухами» (так называлось главное его сочинение), другой английский священник, Уильям Грегор, с неменьшим энтузиазмом исследовал различного вида минералы.

В долине у местечка Менакан внимание Грегора привлек странный песок, состоявший в основном из крупных темных зерен. Он попытался растворить их в соляной кислоте. Часть вещества — примерно половина по массе — растворилась. Грегор установил, что в раствор перешло железо. Нерастворившуюся часть, вещество красно-бурого цвета, он поместил в серную кислоту, и почти все оно растворилось, окрасив раствор в желтый цвет. Что же теперь перешло в раствор? Грегор сумел выделить из раствора «белую землю», отличную по своим свойствам от прочих земель, и справедливо заключил, что в ней содержится новый металл. Грегор назвал его менакани-том. Это был второй после вольфрама химический элемент, открытый в новых минералах.

Исследование Уильяма Грегора было опубликовано в 1791 году и... забыто. Точно так же, как был забыт обнаруженный Мюллером «королек, о кото-

ром думали, что он антимоний». И так же, как судьба этого королька, дальнейшая судьба менаканита была определена Мартином Клапротом. В 1795 году Клапрот решил исследовать драгоценный камень «красный венгерский шерл» (рутил) и открыл в нем ту же самую землю, которую Грегор выделил из менаканского песка.

По сравнению с Лавуазье, который давал названия элементам в соответствии с их свойствами (водород — рождающий воду, кислород — рождающий кислоту, азот — безжизненный), Клапрот сделал шаг назад, к алхимикам, к древнейшим традициям сопоставления металлов с небесными телами. Этому принципу он следовал, давая имена урану и теллуру. Менаканит Грегора Клапрот переименовал в титан. Титаны, по греческой мифологии, — дети Урана и Земли.

Так же, как и в случае с ураном, Клапрот получил не металл, а двуокись. Металла получить он не смог — углерод не в силах был отнять кислород у титана. Тут нужен был восстановитель по сильнее. Металлический титан был получен впервые лишь в 1825 году Берцелиусом, который семью годами ранее сумел восстановить до практически чистого металла трехокись молибдена. Он получил титан способом, похожим на тот, каким Пелиго получил уран. Только Пелиго восстановил металлическим калием хлорид урана, а Берцелиус — металлическим натрием двойной фторид титана и калия.

Минерал, в котором титан был открыт Грегором, носит теперь название титаномагнетита.

## **ПЕРВЫЙ ИЗ ГАДОЛИНИТА**



У просвещенных европейцев конца XVIII столетия занятия минералогией были едва ли не самым распространенным увлечением. В 1787 году шведский лейтенант Карл Аррениус нашел в заброшенной каменоломне возле городка Иттербю на острове Руслаген блестящий черный камень. Этот приглянувшийся

лейтенанту камень оказался неизвестным ранее минералом, по имени городка его называли иттербитом.

Через три года образец нового минерала попал к Юхану Гадолину — финскому химику, профессору университета в городе Або (ныне Турку). Гадолин нашел в иттербите многие хорошо известные вещества, но кроме них в минерале оказалось еще почти 40% какой-то новой «земли». Позже эту землю по имени Иттербю называли иттриевой, а минерал переименовали в гадолинит.

Восстановить иттриевую землю до металла не удавалось очень долго. Она оказалась сложным веществом, содержащим не один, а семь новых металлов, крайне близких по своим химическим свойствам. Последний из них был открыт лишь в 1907 году. А первый — его называли иттрием — в 1828 году получил ученик Берцелиуса, профессор химии Берлинского университета Фридрих Вёлер.

Иттрий входит в число тридцати наиболее распространенных элементов — в земной коре его всего втрое меньше меди. Однако он никогда не образует больших скоплений. Поэтому, вероятно, на него ранее и не обратили внимание.

## **КОГДА ДВА КОРАБЛЯ ИДУТ В ОДНОМ НАПРАВЛЕНИИ**



И все же иттрию повезло. Черный блестящий камень, в котором он скрывался, был найден неподалеку от Стокгольма, крупнейшего научного центра. Камень, в котором был открыт следующий после иттрия химический элемент, природа забросила на пустынный в те времена Урал.

Первым химиком, увидевшим во время посещения Урала никем ранее не описанный красный, тяжелый, полупрозрачный минерал, был тот самый Иоганн Готтлоб Леман, который несколькими годами ранее проглядел новый элемент в вольфрамите. Теперь ему вновь представился счастливый случай. Но случай этот Леман не использовал. Растворив минерал в соляной кислоте, отчего она окрасилась в ярко-зеленый цвет, он затем осадил из раствора свинец,

решил, что кроме свинца минерал содержит железо, серу, мышьяк, и назвал его сибирским суриком.

Это было в 1766 году. Через четыре года сибирский сурик довольно подробно описал другой петербургский академик, Петр Симон Паллас, в знаменитом «Путешествии по разным провинциям Российского государства».

Прошло несколько лет, и образцы невиданного минерала стали все чаще попадать в коллекции Западной Европы. Он вызывал всеобщее удивление. Свинец был изучен, как говорится, вдоль и поперек. Казалось невозможным, чтобы удивительный вид российского минерала объяснялся присутствием свинца.

Загадку разгадал французский химик Никола Луи Воклен. Как и многие другие химики этой эпохи, он начал свою ученую карьеру с мытья посуды в аптеке. Но вскоре на способного юношу обратил внимание известный химик Фуркруа и сделал его своим помощником. В конце концов Воклен стал профессором Политехнической школы в Париже.

Сначала Воклен нашел в сибирском сурике лишь свинец, железо и глинозем, но, не удовлетворившись этим, снова принялся за анализы. Он растолок минерал, стал кипятить его с поташом и получил карбонат свинца и желтый раствор, который содержал калийную соль какой-то неизвестной кислоты. Когда Воклен добавлял к раствору ртутную соль, выпадал красный осадок, при добавлении свинцовой соли — желтый, при добавлении оловянной — зеленый.

Все это происходило в 1796 году. В следующем, 1797 году Воклен продолжил исследование. Удалив из минерала свинец, он получил неизвестную ранее зеленую землю — окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Смесь этой земли с углем Воклен поместил в тигель, а тигель — в горшок с угольной пылью. Все это он прокаливал полчаса на сильном огне и, остудив тигель, нашел в нем игольчатые светло-серые кристаллы нового металла. За удивительную способность образовывать разноцветные соединения Воклен и Фуркруа назвали новый металл хромом («хрома» по-гречески — «цвет», «окраска»).

Чуть позже Воклена к исследованию сибирского сурика приступил Клапрот. Он сумел получить зеленую гидроксид хрома и понял, что в ней содер-

жится новый элемент... Но в это время пришло известие об открытии хрома Вокленом.

В том же 1797 году, когда появилась статья Воклена о хrome, новый металл независимо от первых двух исследователей открыл петербургский академик Товий Егорович Ловиц.

Такое в науке неизбежно. Очень хорошо сказал об этом советский физик Лев Андреевич Арцимович: «Когда два корабля идут в одном направлении, но один немного впереди, то все географические открытия достаются первому».

## **СЛАДКАЯ ЗЕМЛЯ ИЗУМРУДА**



В следующем, 1798 году Луи Никола Воклен открыл еще один элемент, и тоже в минерале, уже многократно подвергавшемся химическому анализу и к тому же в отличие от сибирского сурика известном во всем цивилизованном мире с незапамятных времен. Греки и римляне называли его бериллом. Уже Плиний Старший догадывался о близком сходстве между прозрачными, бесцветными или чуть зеленоватыми кристаллами берилла и одним из самых прекрасных драгоценных камней — ярко-зеленым изумрудом. Однако вплоть до конца XVIII века их продолжали считать разными минералами.

Изумруды и бериллы, как и другие драгоценные камни, всегда привлекали внимание. К тому времени, о котором идет речь, в драгоценном рутиле уже был обнаружен новый химический элемент — титан. Кроме того, было известно, что в рубине и сапфире содержится та же «земля», которая содержится и в обыкновенной глине; что горный хрусталь и халцедон состоят из другой «земли» — той же, из какой состоит обыкновенный песок; что алмаз — камень совсем иной природы, горючей. Относительно же циркона, берилла, изумруда, аквамарина полагали, что они состоят из двух земель: той, которая образует горный хрусталь (кремнезем), и той, которая образует рубины и сапфиры (глинозем).

Последний по времени анализ изумруда, специально для этой цели пожертвованного русским кня-

зем Дмитрием Голицыным, был проведен не кем иным, как Мартином Клапротом. Клапрот обнаружил в драгоценном камне более 30% глинозема, около 70% кремнезема и немного железа. Последний по времени анализ берилла проделал сам Воклен. Как и его предшественники (а в их числе был весьма опытный аналитик, уральский профессор Торберн Бергман), Воклен обнаружил в берилле те же кремнезем, глинозем, железо...

В 1798 году, воодушевленный открытием хрома, он подверг берилл новому тщательному исследованию. И тут впервые заметил, что «глинозем» из берилла отличается от обычного глинозема. Правда, когда Воклен добавлял едкое кали к кислому раствору берилловой земли, то выпадавший осадок, подобно глинозему, растворялся в избытке щелочи. Но в отличие от глинозема он растворялся и в карбонате аммония.

В общем, то, что ранее принимали в берилле за глинозем, на самом деле было какой-то другой землей, окислом другого металла. Его сульфат, в отличие от сульфата алюминия, не образовывал с сульфатом калия квасцы. Его соли были сладкими.

Издатели журнала «Annales de Chimie», в который Воклен послал статью о своем открытии, назвали новый элемент глюцинием — от греческого «глюкюс», «сладкий». Однако Клапрот заявил, что название никуда не годится, поскольку сладкий вкус свойствен и другим веществам, например, солям недавно открытого иттрия. И он предложил назвать обнаруженный в берилле элемент бериллием.

После того, как выяснилось, что глинозем из берилла вовсе не глинозем, Воклен взялся за изумруд. Новые анализы показали, что он почти полностью идентичен бериллу: разница была лишь в том, что кроме кремнезема и берилловой земли изумруд содержал незначительную примесь только что открытого Вокленом хрома. Именно хром, чьи соединения вообще отличаются яркой окраской, придавал густой зеленый цвет драгоценному камню. В предыдущих анализах все, в том числе и Клапрот, принимали хром за железо.

Попытки восстановить берилловую землю углем ни к чему не привели. Элементный бериллий —

сначала в виде порошка — первыми получили в 1828 году Фридрих Вёлер (который тогда же выделил иттрий) и Антуан Брютюс Бюсси, профессор химии и директор Фармацевтического института в Париже. Они использовали один и тот же метод, а именно провели в платиновом тигле реакцию между хлоридом бериллия и металлическим калием. Калий соединился с хлором, и новый металл был освобожден.

Однако сплавить полученный металлический порошок ни Вёлер, ни Бюсси не смогли — в нем было слишком много примесей. Это сделал в 1898 году французский химик П. Лебо. Сначала он получил двойную фтористую соль калия и бериллия, для чего ему пришлось расплавить смесь фторида калия и фторида бериллия в электрической печи, а затем этот двойной фторид был подвергнут электролизу в никелевом тигле. На стенках тигля осели кристаллы, на 99,5% состоящие из элементного бериллия. Их уже можно было сплавить в слиток.

Бериллий — последний химический элемент, открытый в XVIII столетии.

## **В МУЗЕЙНОЙ ВИТРИНЕ**



Первый элемент, открытый в XIX веке, был обязан «появлением на свет» недавно обнаруженному хрому. Новый металл заинтересовал многих исследователей. В поисках хрома они стали обращать внимание на различные минералы, напоминавшие своим видом разные образцы сибирского сурика. Один из таких минералов, находившийся в Британском музее, попался на глаза Чарльзу Гатчету — английскому фабриканту, с юных лет увлекавшемуся химическими исследованиями и, кстати, другу Палласа, петербургского академика, подробно описавшего сибирский сурик. Известно, что в доме у Гатчета стояли «каменные бабы», присланные Палласом из далекой России. Не Паллас ли пробудил в Гатчете интерес и к другой российской диковинке — хрому?

Минерал из Британского музея, показавшийся Гатчету похожим на сибирский сурик, был найден

еще в середине XVII века в железном руднике на территории нынешнего американского штата Массачусетс (в округе Колумбия) и несколько десятилетий, не привлекая особого внимания, пролежал в музейной витрине.

Истолченный в порошок кусочек камня не удалось растворить ни в соляной, ни в серной, ни в азотной кислоте, ни даже в царской водке. Тогда Гатчет воспользовался методом Мартина Клапрота — сплавил минерал с едким кали. Сплав растворился в воде, но не весь. Нерастворившийся осадок отличался по своим свойствам от окислов хрома, молибдена, вольфрама и прочих «земель». Это был какой-то новый окисел.

26 ноября 1801 года Гатчет прочитал в Королевском обществе доклад под названием «Анализ минерала из Северной Америки, содержащего ранее не известный металл». Новый металл он предложил назвать колумбием, а минерал — колумбитом. Члены Королевского общества с этим согласились. Так до сих пор называют этот минерал и этот металл англичане и американцы. В большинстве же стран колумбий именуют ниобием — как и почему это произошло, читатель узнает из следующей главы.

Восстановить окисел до металла Гатчету не удалось. Это оказалось делом чрезвычайно трудным. Новый металл был выделен только в 1866 году, когда шведский химик Бломстранд сумел восстановить водородом хлорид ниобия.

Вспомним, что сходным методом Берцелиус в 1818 году получил первый металлический молибден. Случайно ли это? Заглянем в Периодическую таблицу и убедимся в том, что ниобий и молибден — ближайшие соседи. Если бы Периодический закон был открыт пораньше, то, возможно, металлический ниобий получил бы еще Берцелиус...

## **ПОСЛЕ ДОЛГОГО СПОРА**



Судя по всему, после ниобия следовало бы открыть элемент, соседствующий в Периодической таблице с ним и с вольфрамом либо хромом. Открыли тот, что соседствует с вольфрамом.

Минерал колумбит представляет собой, главным образом, ниобат железа с примесью изоморфного ему, т. е. подобного по структуре, танталата железа. А в Финляндии встречаются танталаты железа с примесью изоморфного ниобата. Образцы именно такого минерала были доставлены шведскому химику и минералогу профессору Упсальского университета Андерсу Густаву Экебергу.

Экеберг прославился многими открытиями. Он проверил эксперимент Гадолина с иттербитом, очистил полученный из него окисел и подтвердил, что это действительно окисел нового металла. Названия новому элементу (иттрий) и минералу (гадолинит) были даны именно Экебергом. В 1802. году он предпринял исследование нескольких минералов, доставленных из Иттербю и Кимито (Финляндия). Эти минералы вели себя примерно так же, как у Гатчета колумбит. Выделенный из них окисел не желал растворяться в кислотах и явно отличался от окислов хрома, молибдена, вольфрама, урана, также проявлявших кислотные свойства. Новый окисел не мог «насытиться кислотами» — подобно тому, как не мог утолить жажду легендарный Тантал. Так мотивировал Экеберг свое предложение назвать содержащийся в окисле металл танталом, минерал из Кимито — танталитом, а минерал из Иттербю — иттротанталитом (из него Экеберг извлек также окись иттрия).

Прошло восемь лет, и английский химик Уильям Волластон, вновь занявшийся анализом колумбита и танталита, решил, что они содержат один и тот же новый металл, что колумбий Гатчета и тантал Экеберга — это одно и то же. Запутаться было не так уж трудно. Ведь, как уже было сказано, колумбит всегда содержит примеси танталата железа, а танталит — примеси ниобата железа. Поэтому исследователи, считавшие, что у них окись колумбия или окись тантала, в действительности располагали всегда смесью этих окислов, обладающих очень близкими химическими свойствами. Однако их физические свойства различны. «Земля», выделенная из разных образцов колумбита и танталита, имела разную плотность из-за неодинакового соотношения окислов. И это навело на след истины берлинского химика Генриха Розе.

Пятнадцать лет жизни отдал Генрих Розе непокорному танталу. В конце концов в 1844 году ему удалось разделить полученный из колумбитов и танталитов «окисел» на окислы двух разных металлов. За одним из этих металлов Розе оставил название тантал, а другой предложил именовать ниобием — Ниобой звали дочь мифического Тантала.

Давний спор о названиях был решен окончательно лишь совсем недавно, в 1950 году, когда Международный Союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК, IUPAC) узаконил имя ниобий для элемента, а имя колумбит для минерала.

Генрих Розе не только разделил окислы, но и сумел получить металл, пусть очень еще не чистый. Для этого ему пришлось провести реакцию между фтортанталатом натрия и металлическим натрием. А сравнительно чистый ковкий тантал был получен лишь в 1903 году немецким химиком Вернером Больтоном.

## **СОРОДИЧ ИТТРИЯ**



Итак, шведский химик Андерс Густав Экеберг действительно открыл в 1802 году новый химический элемент. Одно это уже сохранило бы его имя в истории науки. Но утверждают, что лучшим его открытием было открытие Йенса Якоба Берцелиуса. В самом деле, из химиков, выпестованных профессором Экебергом в Упсальском университете, где он проработал почти всю свою жизнь, Берцелиус прославился больше всех. Он стал главой химической школы, давшей миру таких замечательных исследователей, как Фридрих Вёлер, Христиан Гмелин, Карл Мосандер, Нильс Сефстрём, братья Генрих и Густав Розе. С некоторыми из них мы уже встретились на страницах этой книги, с другими встретимся позже. Берцелиус внес огромный вклад и непосредственно в открытие новых элементов. Первый новый элемент он обнаружил в 1803 году, только что получив в Упсальском университете докторскую степень.

Минерал ~~церит~~, в котором скрывался новый элемент, носил тогда название «тунгстен из Бастнеса». Так назвал его первооткрыватель никеля Аксель Фредерик Кронстедт в своем капитальном труде «Система минералогии». Кронстедт думал, что этот минерал, найденный в Бастнесе, где добывали медную руду, содержит железо и вольфрам. Пятнадцатилетний Вильгельм Гизингер, сын владельца Бастнесского рудника, с детства увлеченный минералами, послал образец «тунгстена из Бастнеса» Карлу Шееле. Тот провел исследование и вольфрама не обнаружил. Но, по-видимому, это не погасило интереса Гизингера к не совсем обычному минералу. Во всяком случае, когда он стал уже взрослым и познакомился с приехавшим из Упсалы в Стокгольм молодым доктором Берцелиусом, он предложил заняться исследованием этого минерала.

Поначалу Берцелиус решил, что это гадолинит и что, следовательно, в нем должен содержаться иттрий. Он решил это, еще не приступив к анализу, только по внешнему виду «тунгстена». Надо отдать должное удивительной интуиции молодого химика — ведь содержащийся в «тунгстене из Бастнеса» новый элемент был близким родственником иттрия.

Берцелиус и Гизингер растворили минерал в соляной кислоте, осадили железо, осадили кремнезем и в конце концов получили белый осадок. После прокаливания он стал коричневым. А окись иттрия после прокаливания оставалась белоснежной. Может быть, мешает примесь железа? Но железа в прокаленном осадке не оказалось. По всем же остальным свойствам коричневый окисел сильно напоминал окись иттрия. После тщательных опытов исследователи убедились, что они имеют дело с окислом нового химического элемента. По имени только что открытого астероида Цереры они предложили назвать его церием.

Получение металлического церия оказалось таким же трудным делом, как и получение металлического иттрия. Только в 1839 году два ученика Берцелиуса Фридрих Вёлер и Карл Мосандер восстановили окись церия до металла. Они получили черный, с металлическим блеском порошок. Это был первый, очень еще нечистый металлический церий.

Чистый же церий первым получил в 1875 году двадцатидвухлетний американец Уильям Френсис Гиллебранд, разложив хлорид церия электрическим током. Чистый церий оказался не черным, а серебристо-белым.

## **ДВА РОДСТВЕННИКА ПЛАТИНЫ**



В отличие от золота и серебра третий благородный металл — платину — использовать для всяческих поделок было очень трудно: природная платина вела себя капризно, свойства ее оказывались непостоянными, потому что в ней всегда содержалась примесь других, очень близких по химическим свойствам металлов, о существовании которых до поры до времени никто не подозревал. Первые два таких металла были обнаружены тем самым Волластоном, который перепутал ниобий с танталом.

Уильям Гайд Волластон был крупный химик, много сделавший и в теории и в практике, тонкий наблюдатель. Например, он первым обнаружил (по химическому воздействию на различные вещества) невидимые ультрафиолетовые лучи, создав тем самым прецедент для обнаружения других невидимых лучей. Он же первым заметил линии поглощения в солнечном спектре, изученные затем Фраунгофером и еще позже послужившие основой для создания спектрального анализа.

Платиной Волластон заинтересовался в 1800 году. Сырой металл тогда поступал в Англию из Южной Америки. В нем всегда были примеси золота и ртути. Чтобы очистить платину от этих примесей, он растворял купленный у торговцев сырой металл в царской водке, а затем осаждал платину нашатырем ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Поскольку Волластона интересовал тогда именно осадок, из которого он стремился получить ковкий слиток, на остающийся раствор он поначалу внимания не обращал. Но после того, как секрет ковкой платины был раскрыт, Волластон заинтересовался этим раствором; в некоторых случаях

он получался розовым — ни золото, ни ртуть давать такой цвет не могли.

Волластон попытался вытеснить содержащиеся в розовом растворе вещества цинком и получил какой-то черный осадок. Этот осадок он снова растворил в царской водке. И увидел, что осадок состоит из двух разных веществ: одно из них растворялось в царской водке, другое оставалось нерастворимым. Отфильтровав раствор, Волластон добавил в него цианид калия, и на дно сосуда выпал оранжевый осадок. Он его снова отфильтровал и стал нагревать, чтобы высушить. Порошок сделался серым, а затем сплавился в капельку серебристо-белого металла.

Что же это за металл? Для начала Волластон прилил к нему азотной кислоты; металл стал растворяться, но растворился не весь; это означало, что в капле содержались по крайней мере два разных металла. Выделив их и убедившись, что ему посчастливилось открыть два новых благородных металла, Волластон поступил далее способом, весьма необычным для ученого (он в это время был секретарем Лондонского Королевского общества).

...Осенью 1803 года лондонский торговец минералами Форстер получил от лица, пожелавшего остаться неизвестным, тяжелый слиток красивого белого металла и письмо, уведомлявшее о том, что это новый металл палладий, ни в чем не уступающий по своим благородным свойствам платине. Хозяин палладия просил Форстера продать этот слиток. Известие о том, что в магазине Форстера продается никому не известный новый драгоценный металл, быстро распространилось среди английских химиков. И один из них, молодой ирландец Ричард Ченевикс, решил разоблачить «мошенничество». Он выступил в Лондонском Королевском обществе с сообщением, что палладий есть не что иное, как сплав платины с ртутью. Волластон, присутствовавший на этом докладе, — он же был секретарем — отнюдь не спешил раскрывать свое инкогнито. Время от времени он вмешивался в разгоревшийся спор и подливал масла в огонь.

А через некоторое время в одном из научных журналов было напечатано анонимное объявление, в котором предлагалась награда в 20 фунтов стер-

лингв тому, кто в течение года сумеет приготовить палладий.

Год прошел, но объявленной награды никто не востребовал. Только тогда, в 1804 году, Волластон доложил Королевскому обществу об открытии им в сырой платине двух новых металлов: палладия, названного так в честь открытого в 1801 году немецким астрономом Ольберсом астероида Паллады, и родия, получившего свое название от греческого слова «родон» — «роза», по цвету растворов его солей. Как видно, в вопросах номенклатуры Волластон не придерживался какого-либо одного принципа.

То, что первым из спутников платины был открыт именно палладий, не удивительно: из всех примесей к сырой платине на его долю приходится до 65%. И вообще в земной коре палладия не так уж мало — вдвое больше, чем золота.

## **ЕЩЕ ДВА РОДСТВЕННИКА ПЛАТИНЫ**



Таким же естественным, как открытие тантала сразу же после ниобия, было открытие на следующий год после палладия и родия еще двух родственников платины — осмия и иридия.

В опытах Волластона при растворении в царской водке осадка, образовавшегося после удаления из первоначального раствора платины, родий и палладий уходили в раствор. Этим розовым раствором и занимался Волластон. В нем он и нашел два новых элемента. А нерастворившуюся часть осадка, кстати, очень небольшую, он принял за графит. Даже самый наблюдательный экспериментатор может ошибиться.

Этот остаток анализировали многие исследователи, и среди них такие опытные, как Воклен. Однако окончательный успех выпал на долю Смитсона Теннанта. Он был учеником Джозефа Блэка и прославился тем, что в 1797 году раскрыл секрет химического состава алмаза. Он сжег кристаллик алмаза в расплавленной селитре, при этом образовался поташ. А действием кислоты на этот поташ был получен углекислый газ. Так впервые было доказано, что

алмаз состоит из углерода. Этот эксперимент Теннант провел с помощью своего ассистента, а им был не кто иной, как Уильям Гайд Волластон. Разумеется, Теннант был в курсе всего того, чем потом, уже самостоятельно, занимался его бывший помощник. В том же 1803 году, когда Волластон исследовал розовый раствор, получающийся после растворения остатка сырой платины в царской водке, Теннант приступил к изучению нерастворимой части этого остатка — блестящего черного порошка, принятого Волластоном за графит.

Теннант решил, что это свинец, но расплавить его не смог. Тогда по методу Клапрота он сплавил «свинец» со щелочью, чтобы сделать его податливей, а затем стал растворять сплав в царской водке. И тут из колбы повалил черный едкий дым с неприятным запахом. Теннант понял, что в «свинце» есть какой-то новый металл. Всю зиму он продолжал сплавлять осадок с едкими щелочами, растворять сплав в различных растворителях, собирать черный дым и осаждать остающееся в растворе вещество. Весною следующего, 1804 года он мог уже доложить Королевскому обществу, что нерастворимая в царской водке часть сырой платины содержит два новых металла. Один, образующий черный едкий дым, он предложил называть осмием (от греческого «осме» — запах), а другой, дающий разноцветные яркие соли, — иридием (от греческого «ирис» — радуга).

По своим свойствам эти металлы оказались весьма разными. Если осмий не так уж благороден (в виде порошка он способен окисляться кислородом воздуха при нормальной температуре), то иридий — первый среди равных. Слиток иридия не может растворить даже нагретая царская водка.

После открытия Теннантом осмия и иридия из всех платиновых металлов остался неоткрытым один только рутений. И это не случайно. Взгляните на триады элементов Менделеевской таблицы: железо — кобальт — никель, рутений — родий — палладий, осмий — иридий — платина. Химическая стойкость металлов убывает снизу вверх и справа налево. Уже осмий нельзя назвать благородным металлом. Еще меньшего следует ожидать от рутения — он ведь стоит на полдороге от осмия к железу. Сходство

с обычными, неблагородными элементами, а тем более с распространеннейшим железом, должно было до поры до времени маскировать его присутствие в сырой платине.

## С ПОМОЩЬЮ ВОЛЬТОВА СТОЛБА



Для того чтобы открыть предсказанные в 1789 году Антуаном Лораном Лавуазье химические элементы, содержащиеся в извести, магнезии, барите, глиноземе, кремнеземе, едком кали и едком натре, нужно было суметь разложить эти сложные вещества на простые. Но теми способами, которые находились тогда в распоряжении химиков, сделать это было почти невозможно. Чтобы разложить «уже насыщенные кислородом» вещества, нужны были новые технические средства. Такое средство появилось в 1800 году. Называлось оно *вольтов столб*.

Человеку, который первым сумел использовать новое могучее орудие науки для разложения ранее неразложенных веществ, было тогда всего 22 года. Но, несмотря на свою молодость, он был уже профессором химии и руководителем лаборатории в Королевском институте в Лондоне. Звали его Гемфри Дэви.

Дэви родился в провинциальном городке Пензансе. Отец его, резчик по дереву, умер, когда Гемфри было пятнадцать лет. Как и большинство химиков, он начал с аптеки. Выдающиеся природные способности, жажда знаний и редкостное трудолюбие привели к тому, что за несколько лет ученик аптекаря превратился в блестящего экспериментатора.

Интерес к электричеству возник у Дэви еще в детстве. Он нередко сбегал со школьных уроков к одному из своих взрослых друзей, соседу-шорнику, увлекавшемуся опытами с итальянской новинкой — электрофором, одним из первых генераторов электрического тока. Дэви принимал в этих опытах самое деятельное участие. Через полтора десятка лет, когда вместо электрофора в его распоряжении оказался вольтов столб из 250 медных и цинковых пластин,

Дэви вознамерился с его помощью разложить щелочи.

Два с половиной процента всей земной коры приходится на химический элемент натрий. И еще два с половиной — на химический элемент калий. Первый — важнейшая составная часть морской воды. Из второго в основном состоит растительная зола. И с поваренной солью и с золой люди познакомились еще в глубокой древности. Очень рано познакомились они и с еще одним соединением натрия — с содой, иногда встречающейся там, где соленая вода накапливалась в известняковых породах. С ее помощью удавалось облегчать стирку. То же свойство было обнаружено у растительной золы, а точнее, у шелока — раствора, получаемого при ее выщелачивании водой, и у порошка, остающегося после выпаривания шелока.

Древние египтяне и другие народы древности не делали различия между «мягкими щелочами», этими первыми «стиральными порошками» — содой и поташем. Не различали они и едкие щелочи — едкое кали и едкий натр. Тем более, что оба вещества в одинаковой степени подходили не только для стирки, но и для приготовления глазури и стекла, выделки кож, крашения тканей. Называли эти вещества одним и тем же словом: «нетер», «натрон» или «нитрон», «нитрум». Тем же самым словом нередко обозначали и другие родственные вещества, например, селитру — «саль нитрум».

Химическое различие между содой и поташем установил, по-видимому, автор флогистонной теории Георг Эрнест Шталь. В 1702 году он заметил, что соли, полученные действием кислот на соду и поташ, имеют разную кристаллическую форму и по своей растворимости тоже отличаются друг от друга.

Джозеф Блэк, «изгнав» из соды и поташа фиксированный воздух (углекислый газ), показал, в чем состоит вещественное различие между едкими и мягкими щелочами. Но из чего состоят сами едкие щелочи, оставалось неизвестным. Неизвестным оставался и состав поваренной соли. Разумеется, по аналогии с другими солями, химики понимали, что она должна содержать какой-то металл. Но какой?

Гемфри Дэви начал с попыток разложить электрическим током водные растворы едкого натра и едкого кали. Однако при прохождении тока через эти растворы разлагалась только вода. 6 октября 1807 года он решил отказаться от воды, которая явно препятствовала успешному разложению щелочей, и попробовать пропустить ток через расплавленное едкое кали. Он поместил кусочек едкого кали в платиновую чашку и стал пропускать через него электрический ток. Едкое кали начало плавиться, и тотчас над электродом, подсоединенным к отрицательному полюсу вольтова столба, появилось зеленоватое пламя. Приглядевшись, Дэви заметил маленькие металлические шарики (очень похожие на шарики ртути!), которые возникали у электрода и тут же загорались и даже взрывались. А некоторые, не успев загореться, сразу же покрывались белой пленкой. Новый металл? Проверить это предположение не составляло труда: с водой металлические шарики бурно реагировали, образуя щелочной раствор.

20 ноября того же 1807 года Гемфри Дэви доложил Королевскому обществу, что им открыт новый металл, основание поташа, названный им «потассием». Это название сохранилось в английском языке. А немцы и вслед за ними русские стали называть новый металл калием.

Через несколько дней после открытия калия Гемфри Дэви точно таким же образом разложил едкий натр и получил очень похожий на «потассиум» металл, который назвал «содиумом» — от соды. Натрием он стал называться с легкой руки Берцелиуса.

**ТОК**

**ПЛЮС РТУТЬ**



Разложив с помощью вольтова столба едкое кали и едкий натр и открыв два новых элемента, Гемфри Дэви без промедлений принялся за решение тем же способом другой задачи.

Как уже говорилось, Лавуазье поместил в свою таблицу простых тел «земли», которые он сам считал кислородными соединениями еще не открытых

элементов. Таких «земель» было пять: известь, магнезия, барит, глинозем, кремнезем. Первые три, во многом сходные — все они проявляли (правда, в меньшей степени, чем едкое кали и едкий натр) щелочные свойства — называли щелочными землями.

Раньше всего состоялось знакомство человека с известью. Ведь мел и известняк — одни из наиболее распространенных на земле горных пород. Тысячи лет назад люди уже возводили стены из камней, скрепленных известковым раствором.

Древние римляне называли мел, известняк и получаемую из них известь одним и тем же словом — «калькс» (в родительном падеже «кальцис»). Отсюда произошел впоследствии термин «кальцинировать», «обжигать».

В средние века известью стали называть не только вещество, получаемое при обжиге мела и известняка, но и вещества, которые получают при кальцинировании металлов. Из железа получали «железную известь», из ртути — «ртутную известь».

Крупный шаг вперед в определении состава извести сделал тот же самый Георг Эрнест Шталь, который определил различия между соединениями натрия и калия. Шталь нашел, что известь — сложное тело, состоящее из двух начал: «землистого» и «водного».

Следующий шаг сделал Джозеф Блэк. Он понял, в чем суть обжига известняка — в удалении из него углерода.

Третий шаг сделал Лавуазье. Он догадался, что известь — это окисел еще не выделенного нового металла.

Слово «магнезия» известно было задолго до того, как была обнаружена настоящая магнезия. Древние греки, как уже упоминалось в главе об открытии марганца, называли этим словом магнитный железняк, а вместе с ним и пиролюзит, двуокись марганца. Правда, магниевые минералы тоже были известны древним народам (например, доломит, асбест, тальк), но они считались разновидностями известняка. Кстати, русское слово известь — это искаженное греческое «асбестос».

В применении к окиси магния слово магнезия появилось лишь в XVIII веке, причем в отличие от пиролюзита, который называли «черной магнезией»,

окись магния стали называть «белой магнезией». Ее употребляли, главным образом, как лекарство при изжоге.

В том же XVIII веке в аптеках появилось новое очистительное средство — эпсомская соль. Это было вещество, выделенное из воды Эпсомского минерального источника в Англии. Вода в источнике была такой горькой, что коровы отказывались ее пить. В 1695 году английский химик Неемия Грю выделил из воды горькую соль. Поскольку эпсомская соль оказалась прекрасным слабительным, скоро в продаже появилась искусственная эпсомская соль (английская соль). Ее готовили в Портсмуте, добавляя серную кислоту к маточному раствору, остающемуся после очистки морской соли. Берлинский профессор Каспар Нейман установил, что английская соль и другое слабительное, глауберова соль (сульфат натрия) — разные вещества и что «земля», получаемая из очищенной эпсомской (английской) соли, есть не что иное, как «магнезия альба».

Долгое время магнезию путали с известью, и только в 1756 году Джозеф Блэк доказал, что это разные «земли» — он получил из них сульфаты, которые по-разному растворялись в воде. Соль, полученная при действии серной кислоты на белую магнезию, растворялась прекрасно, а та, что была получена из калькса, — гораздо хуже.

Магния на Земле в полтора раза меньше, чем кальция. Не удивительно, что и обнаружена была магнезия позже, чем известь.

Еще позже, в полном соответствии с гораздо меньшей (в сотни раз!) распространенностью бария было обнаружено первое природное соединение этого щелочноземельного элемента. В 1602 году Винченце Кашиароло, алхимик из города Болонья, гуляя в окрестностях своего родного города, нашел камень, поражавший своей тяжестью. Кашиароло решил, что в камне скрыто золото, и стал его прокалывать с углем и олифой. Золота в камне не оказалось. Но когда алхимик заглянул в свою лабораторию ночью, он увидел, что камень светится. Сульфат бария превратился в сульфид.

«Болонский фосфор» и болонский камень — минерал барит (от греческого «барюс» — тяжелый), из

которого он был получен, стали предметом тщательных исследований, однако в силу сходства кальция и бария барит долго принимали за разновидность гипса.

Когда Карл Вильгельм Шееле исследовал пиролюзит, он открыл не только хлор и марганец: из нескольких образцов пиролюзита он выделил еще одно новое вещество — оно давало белый, почти нерастворимый осадок с серной кислотой и купоросом. 28 февраля 1774 года он написал своему другу Юхану Готлибу Гану, что полученные из этого осадка кристаллы напоминают гипс и кальцит. Месяц спустя Шееле послал Гану несколько кристаллов, и тот нашел, что по своему составу они совершенно идентичны тяжелому шпату (так именовали шведы болонский камень). Шееле назвал новое вещество «швершпатэрде» — «земля тяжелого шпата».

Окончательно различие между баритом и известью было установлено Шееле в 1779 году. Он приготовил окись бария из тяжелого шпата: превратил сульфат в сульфид, нагревая пасту из размолотого минерала, древесного угля и меда; затем, разложив сульфид бария соляной кислотой, добавил избыток соли и получил осадок карбоната бария, который отличался от карбоната кальция гораздо большей плотностью и лучше растворялся в воде.

Шееле исследовал и другие соли бария — сернокислую, хлористую и азотнокислую — и доказал, что в тяжелом болонском камне скрывается «земля» какого-то еще не известного металла.

Через три года после того, как Шееле открыл окись бария, в Шотландии, близ деревни Стронциан, был обнаружен минерал, похожий на известняк. Из этого минерала при обжиге так же, как из мела, легко выделялся углекислый газ. Новый минерал (его называли стронцианитом) исследовали одновременно Товий Егорович Ловиц и Мартин Клапрот. Они доказали, что в стронцианите содержится новая щелочная земля.

Из-за большого сходства гидратов окисей бария и стронция с водным раствором аммиака некоторые химики считали, что барий и стронций должны быть сложными веществами, в состав которых входят азот и водород. Но уж очень тяжелыми были эти

земли. Потому-то Лавуазье и поместил барит в свою таблицу. И у Гемфри Дэви не было ни малейшего сомнения, что из стронцианита, как и из других щелочных земель, надо попытаться выделить новый металл.

В том же 1807 году он взялся за эту работу. Первые опыты были неудачными. Он пытался разлагать электрическим током увлажненные окислы кальция, магния, бария, стронция, но никакого металла получить не удавалось. Тогда Дэви попробовал отказаться от электрического тока и освободить от кислорода известь, магнезит, барит и стронцианит с помощью металлического калия.

Это была замечательная мысль. И этому методу суждено было большое будущее. Но сперва у Дэви опять-таки ничего не получилось. Сам он объяснял свою неудачу тем, что вынужден был пользоваться слишком малым количеством реагентов — иначе температура возрастала настолько, что стеклянные сосуды, в которых он проводил реакцию, начинали плавиться.

Дэви придумал новый план: надо приготовить амальгамы — смешать щелочные земли с ртутью, а затем вытеснить из амальгам щелочноземельные металлы калием. И снова неудача.

В мае 1808 года пришло письмо от Берцелиуса, в котором шведский химик извещал коллегу об успешном приготовлении амальгам этих металлов путем электролиза смеси их окислов с ртутью. Получив эту подсказку, Дэви смешал известь с окисью ртути и поместил смесь в платиновую чашку, подсоединенную к положительному полюсу сильной батареи (она состояла из пятисот пар пластинок). Затем он сделал в смеси маленькую ямку, налил в эту ямку немножко ртути и погрузил в ртуть конец платиновой проволоки, подсоединенной к отрицательному полюсу батареи. Накопив побольше амальгамы кальция и отогнав из нее ртуть, он увидел серебристо-белый металл. 10 июля 1808 года Гемфри Дэви отправил Берцелиусу письмо, в котором признал себя его должником и рассказал о получении кальция.

Итак, первым из щелочноземельных металлов, как и следовало ожидать, был открыт наиболее распро-

страненный. Впрочем, остальные задержались ненадолго. Уже через несколько дней после выделения кальция Дэви тем же методом выделил металлический барий, металлический стронций и металлический магний.

Вообще говоря, металл, выделенный из магнезии, полагалось бы назвать «магнезиум». Но это название было бы легко спутать со словом «манганезиум», которым обозначили марганец. Поэтому Дэви предложил для металла из магнезии другое имя — «магниум». Так химики всего мира и называют его до сих пор. Название «кальциум», «барийум» и «стронциум» также предложил Гемфри Дэви.

## **РАДИКАЛ БОРНОЙ КИСЛОТЫ**



После того, как Дэви открыл новые химические элементы, разложив электрическим током едкие щелочи, а затем и щелочные земли, в таблице простых тел, составленной Лавуазье, оставались неразложенными кремнезем и глинозем. И еще в ней значилось одно загадочное вещество, которое ни один химик и в глаза не видывал, — «борный радикал».

В самом начале новой эры в научной столице цивилизованного мира Александрии, да и в других городах Средиземноморья соду и вообще щелочь нередко именовали словом «борахи» (или «борахон»). Встречается этот термин и в византийских рукописях. Скорее всего, он имеет восточное происхождение. Во всяком случае, в Тибете близким словом обозначали добывавшийся там минерал, с помощью которого можно было паять драгоценные металлы. Из Тибета этот столь нужный для мастеров золотых и серебряных дел минерал расходился по всему древнему миру. Арабы называли это вещество «борак», на средневековой латыни оно звучало как «боракс», а на Руси превратилось в «буру».

Вплоть до XVII века буру использовали только как пламень — для пайки золота и серебра, для придания легкоплавкости глазури и стеклу. В 1702 году в судьбе буры произошло существенное изменение.

Голландский медик Виллем Гомберг, нагревая буру с разбавленной серной кислотой, получил снежно-белое кристаллическое вещество, кислое на вкус, оказавшееся весьма полезным для полоскания воспаленного горла.

Долгое время «успокоительную соль Гомберга» считали настоящей солью, однако в конце XVIII века Торберн Бергман установил, что это вещество следует относить к классу кислот (так тогда называли и кислоты, и ангидриды), поскольку его раствор окрашивает лакмус в красный цвет, нейтрализует щелочи и растворяет металлы. Бергман предложил называть соль Гомберга «борной кислотой». Это название сохранилось до сих пор.

Из чего состоит борная кислота, Бергман не знал. Лавуазье внес в таблицу простых тел «борный радикал» на тех же основаниях, на которых он внес в нее «муриевый радикал», т. е. хлор.

Первую попытку разложить борную кислоту и выделить из нее в свободном виде борный радикал Дэви предпринял сразу же после того, как ему удалось получить калий и натрий. Он пропустил ток через расплавленную борную кислоту и в первом же опыте заметил у отрицательного электрода черное вещество, которое легко воспламенялось. Однако в те дни мысли его были заняты металлами, скрывавшимися в щелочных землях, и выделившееся из борной кислоты вещество он оставил «на потом».

Вскоре после открытия щелочноземельных металлов он снова обратился к борному радикалу. Однако на этот раз он решил выделить его не электролизом, а с помощью металлического калия. Дэви поместил смесь борной кислоты и металлического калия в медную пробирку и накалил ее докрасна. Исследовав затем содержимое пробирки, он обнаружил серо-оливковый порошок, который не реагировал ни с водой, ни с кислотами.

30 июня 1808 года Дэви доложил Королевскому обществу об открытии нового элемента «борон». Он не знал еще, что опоздал на 9 дней. 21 июня об открытии того же самого элемента объявили французы Луи Жозеф Гей-Люссак и Луи Жак Тенар.

Это были замечательные химики. Все исследования они проводили вместе. Познакомились и

подружились они еще в юности, вместе учились в парижской Политехнической школе. Затем оба стали там преподавать.

Когда весть о том, что англичанин Дэви разложил щелочи с помощью вольтова столба, достигла Франции, император Наполеон снабдил Гей-Люссак и Тенара мощным вольтовым столбом. Однако еще до того, как они получили в свое распоряжение этот новый аппарат, им удалось восстановить едкое кали и едкий натр другим способом: отнимая кислород у щелочей раскаленным железом. В общем, они использовали тот же способ, с помощью которого в свое время Лавуазье извлек из воды водород.

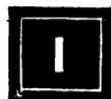
А когда Гей-Люссак и Тенар таким образом получили калий — куда более сильный восстановитель, чем железо, они немедленно стали проводить с ним эксперименты по разложению еще не разложенных веществ. Одним из первых объектов, естественно, была «борная кислота». Выделив новый «радикал», Гей-Люссак и Тенар затем разными способами окислили его (в том числе и сжигая в кислороде) и получили борный ангидрид.

Новый элемент они предложили назвать «бор» — это название принято было затем во всем мире. Только в английском языке осталось название, данное этому элементу Дэви.

После того, как был открыт бор, в «простых телах» Лавуазье остались неоткрытыми только те элементы, что таились в кремнеземе и глиноземе. Но логика охоты за элементами была отнюдь не прямолинейной, и этим двум веществам пришлось подождать.

## **ТАЙНА**

### **МОРСКОЙ КАПУСТЫ**



Конец XVII и начало XVIII века были отмечены в Европе непрекращавшимися войнами. Требовалось много пороха и, следовательно, селитры. Производство селитры приняло невиданные масштабы, наряду с обычным растительным сырьем в дело шли и морские водоросли. В них и обнаружили новый химический элемент.

Одним из французских селитроваров был Бернар Куртуа. В юности он несколько лет работал в аптеке, слушал лекции в знаменитой Политехнической школе, занимался в лаборатории у Фуркруа. Затем он стал помогать отцу — владельцу крупной фабрики, на которой изготовляли селитру. В конце концов основал в Дижоне собственное предприятие.

Однажды он заметил, что медный котел, в котором выпаривался щелок, полученный из фукуса, ламинарии и других бурых водорослей, быстро разрушается, как будто его разъедает какая-то кислота. Куртуа решил выяснить, в чем тут дело. Осадив и удалив из раствора соли натрия, он выпарил раствор, обнаружил в котле сульфид калия и, чтобы разложить его, прилил к осадку концентрированной серной кислоты — и тут появился фиолетовый дым. Куртуа повторил опыт, на этот раз в реторте, и в приемнике реторты осели блестящие черные пластинчатые кристаллы. Стоило их нагреть, и они снова превращались в фиолетовый дым.

Ни о чем подобном Куртуа никогда не слышал. Он принялся исследовать новое вещество. Оно проявляло свойства поистине удивительные: не разлагалось даже при красном калении; весьма неохотно соединялось с кислородом, а с фосфором и с некоторыми металлами реагировало прекрасно; с аммиаком образовывало взрывчатое соединение. Все это давало основание полагать, что открыт новый элемент. Однако Куртуа такого вывода не сделал. Лаборатория у него была слишком бедна, да и времени было в обрез. Поэтому продолжить исследования необычного вещества из водорослей Куртуа попросил своих дижонских друзей — химиков Шарля Бернара Дезорма и Николя Клемана. Дезорм тоже не нашел для этого времени, а Клеман отложил в сторону собственные дела и два года посвятил изучению нового вещества, открытого Куртуа. В 1813 году он опубликовал статью, извещавшую ученый мир об этом открытии.

Клеман был убежден, что открытое Куртуа вещество — новый элемент, подобный хлору. Однако убеждение — еще не доказательство. Нужно было попытаться разложить черный порошок, полученный из

золы морской капусты и фукуса, всеми имевшимися в распоряжении химиков способами.

В Англии за это принялся Дэви, во Франции — Гей-Люссак.

Дэви опубликовал отчет о своих экспериментах в 1813 году, Гей-Люссак — в следующем, 1814. И тот и другой пришли к выводу, что открытое Бернаром Куртуа вещество — новый элемент. По аналогии с хлорином Дэви назвал его иодином, а Гей-Люссак по аналогии с хлором назвал его иодом. Оба названия были образованы от греческого слова «иодес», что значит «цвѣта фиалки», фиолетовый.

## **ЩЕЛОЧЬ ИЗ КАМНЯ**



Естественно, что прежде всего химики обращали внимание на давно известные вещества, в которых можно было с помощью новых технических средств (например, вольтова столба) попытаться обнаружить новые элементы. Последним из элементов, обнаруженных таким способом, был бор.

Естественно, что время от времени возникали неожиданности, подобные открытию иода, — когда и вещества были давно известны, и методы выделения тоже.

Естественным был и поиск новых элементов во вновь открываемых, ранее не известных минералах. Так был открыт церий, а следующее подобное открытие состоялось в 1817 году. Минерал, в котором новый элемент был обнаружен, нашли в 1799 году. Даже не один минерал, а сразу два: петалит и сподумен. Испанский минералог Хозе Бонифацио де Андрада е Сильва нашел их в Швеции.

Первым из химиков петалитом заинтересовался Воклен — в 1801 году. Он только что обнаружил в крокоите хром, и каждый новый минерал вызывал в нем охотничий азарт. Воклен нашел в петалите лишь кремнезем и глинозем, а также небольшое количество щелочи, которую он принял за едкое кали. Прошло полтора десятка лет, прежде чем уда-

лось установить, что искуснейший французский химик допустил оплошность.

Успех выпал на долю двадцатипятилетнего ученика Берцелиуса, Юхана Августа Арфведсона. Исследуя щелочной остаток, составивший 4% от общей массы минерала, Арфведсон обнаружил, что одна из солей растворяется в воде в шесть раз лучше, чем аналогичные соли калия и натрия. Он решил, что это соль нового металла. Затем Арфведсон получил наименее растворимую его соль — сульфат — и убедился, что она легче сульфата калия и натрия. Это подкрепило надежды экспериментатора. Вскоре стало ясно, что Арфведсон действительно обнаружил окисел неизвестного щелочного металла. В отличие от калия он не давал осадка с виннокаменной кислотой. В отличие от карбоната натрия, его карбонат очень слабо растворялся в воде.

Еще одно отличие — крайне эффективное — было вскоре обнаружено немецким химиком Христианом Готлобом Гмелином: если соединения натрия окрашивали пламя в желтый цвет, то щелочная земля из петалита — в ярко-красный.

Берцелиус предложил назвать открытую Арфведсоном щелочь «литионом» — от греческого слова «литос» — камень, так как в отличие от калия, найденного в растительном царстве, и натрия, найденного в морском царстве, новый щелочной металл был обнаружен в царстве камней, твердых минералов.

Правда, надо было еще суметь выделить его из окисла. Арфведсон попытался это сделать, но у него ничего не получилось. Методы выделения щелочных металлов (по Дэви, электрическим током, и по Гей-Люссаку, раскаленным железом) были ему, конечно, известны. Но он не располагал достаточно сильным источником тока, а ни железом, ни углем восстановить литион не удалось.

Одним из самых сильных в Европе вольтовых столбов располагал в то время Гемфри Дэви. Он и расплавил расплавленный литион и получил в 1818 году первый кусочек легкого горючего белого металла — лития.

Некоторое время спустя Арфведсон обнаружил литий и в другом минерале — сподумене.

## ЧЕМУ БЫТЬ — ТОГО НЕ МИНОВАТЬ



В том же 1817 году, когда Юхан Арфведсон раскрыл тайну петалита, произошло открытие еще одного нового элемента. Но на этот раз новый элемент был обнаружен не в новом минерале, а в давным-давно известном веществе, знакомом по крайней мере несколько сот лет всем аптекарям и многим металлургам.

Началось с того, что на химической фабрике в городе Зальцгиттере, входившем в те времена в состав Ганноверского королевства, никак не удавалось придать товарный вид окиси цинка.

Производство окиси цинка было давно отработанным процессом. Надо было взять карбонат цинка  $ZnCO_3$  и нагреть его до  $300^\circ C$ . Только и всего. Никакой трудности для зальцгиттерских мастеров этот процесс не представлял. Да вот беда — продукт, остающийся после обжига карбоната, получался почему-то не снежно-белым, каким ему полагалось быть, а какого-то неопрятного желтоватого цвета. Должно быть, в нем присутствует железо, решили мастера. Что только не делали на фабрике, чтобы избавиться от этого «железа»! Но желтизна не пропадала. Тогда вместо окиси цинка они стали снабжать аптеки карбонатом цинка — галмеем. И все шло прекрасно, пока однажды эту проделку зальцгиттерских химиков не обнаружил главный инспектор аптек Ганноверского королевства. В одной из аптек города Гильдесгейма он буквально поймал за руку фармацевта, положившего навеску галмея в препарат, в который в соответствии с Ганноверской фармакопеей должна была входить окись цинка.

Дознание привело в Зальцгиттер. Технический руководитель фармацевтического отдела фабрики герр Йост покаялся и рассказал все как оно было. По-видимому, Йост не обладал знаниями и пытливостью Куртуа, обнаружившего в фабричном цехе неизвестный до того элемент — иод. Но, к счастью, такой пытливостью и такими, и даже большими, знаниями обладал главный инспектор — профессор химии и фармации Геттингенского университета Фрид-

рих Штроемeyer. Вполне возможно, будь инспектором другой человек, он просто наложил бы запрет на применение галмея вместо окиси цинка, и тем дело бы закончилось. Но геттингенский профессор, заинтригованный невозможностью перевести карбонат цинка в окись без того, чтобы окраска вещества не изменилась, принялся искать вещество, виновное в изменении цвета. Он растворил «грязную» окись цинка в серной кислоте, пропустил в раствор сероводород и получил осадок — смесь сульфидов. Отфильтровав и промыв эту смесь, он растворил ее в концентрированной соляной кислоте и стал выпаривать раствор досуха, чтобы удалить излишек кислоты.

Затем он растворил осадок в воде и добавил туда избыточное количество раствора карбоната аммония — выпал какой-то осадок. Штроемeyer прокалил его и получил коричневый порошок, который был, по-видимому, каким-то новым окислом. Смешав коричневый порошок с ламповой сажой, Штроемeyer поместил эту смесь в реторту и стал нагревать ее до красного каления. Охладив реторту и вскрыв ее, он увидел блестящий серо-голубой металл.

Сразу же исследовать свойства этого нового металла Штроемeyer не смог — у него было всего три грамма вещества. Однако совершенно неожиданно он получил в свое распоряжение довольно большие его количества. Эти обстоятельства как нельзя лучше подтверждают ту истину, что любые открытия, какими бы случайными они ни казались, на самом деле совершаются тогда, когда для них созрели условия. Когда, с одной стороны, существуют технические возможности сделать открытие, а с другой — имеется интерес к тем предметам или явлениям, при исследовании которых открытие может быть сделано...

Однако вернемся к Штроемeyerу, который только что получил из «грязной» окиси цинка первые три грамма нового металла. Он как раз размышлял о том, как бы ему истребовать из Зальцгиттера побольше окиси цинка или галмея, когда к нему обратились два ранее не известных ему человека с просьбой срочно разрешить их спор. Это были медицинский советник Ролов из ганноверского города

Магдебурга и фабрикант Герман из силезского города Шенебека.

Дело было в следующем. За несколько лет до описываемых событий во время очередного инспектирования аптек Магдебургского округа Ролов изъял у нескольких аптекарей принадлежавшие им препараты цинка, полученные с шенебекской фабрики Германа. Причина конфискации была вполне убедительной: Ролов, заподозривший, что в этих препаратах содержится мышьяк, получил из них желтый порошок, похожий на аурипигмент, сульфид мышьяка. Поскольку Силезия входила в состав не Ганноверского королевства, а Прусского, закрыть фабрику Германа Ролов не мог. Но он мог оповестить врачей — и немедленно послал сообщение об этом событии издателю ганноверского «Медицинского журнала».

Герман, узнав о случившемся, сразу же провел самое тщательное исследование цинковых продуктов на своей фабрике и не обнаружил в них даже следов мышьяка. Он потребовал от Ролова вторично провести анализы. Ролов согласился и на этот раз убедился в том, что желтый осадок — это сульфид, но не мышьяка, а какой-то другой. Он получил из сульфида окисел, который по своим свойствам несколько напоминал окись мышьяка, но все же отличался от нее. Тогда Ролов восстановил окисел и получил металлический порошок, который не был мышьяком.

Все эти опыты, в свою очередь, проделал и Герман, жаждущий реабилитации. Оба пришли к решению послать все продукты — и окись цинка, и полученный из нее сульфид, и полученный из сульфида металл — главному инспектору аптек Ганноверского королевства, чтобы тот в этом загадочном деле разобрался.

Получив образцы и подробное описание опытов, Штроейер сразу же предположил, что речь идет о том самом новом металле, который он только что открыл в зальцгиттерской окиси цинка. Исследование присланных веществ подтвердило догадку.

Но это еще не все. Ситуация с «мышьяком» на фабрике Германа обеспокоила горного суперинтенданта Силезии фон Вельтгейма. Он решил провести независимое исследование и послал галмей из

Шенебека в Галле химику В. Мейснеру. Тот растворил галмей в азотной кислоте, опустил в раствор палочку чистого цинка и получил серный осадок, а растерев этот осадок в агатовой ступке,— порошок с металлическим блеском.

Чему быть — того не миновать.

Металл, найденный в «жженой кадмее», как тогда именовали окись цинка аптекари, назвал кадмием Штромейер.

## **КРАСНАЯ СЕРА**



1817 год в охоте за элементами был одним из самых урожайных. В течение этого года были открыты три новых элемента. О двух уже было рассказано; третий, подобно иоду и кадмию, тоже был обнаружен на фабрике — лишнее свидетельство в пользу непосредственной связи истории открытия элементов с историей производства.

Примерно тогда же, когда медицинский советник Ролов обнаружил «мышьяк» в продукции химической фабрики, расположенной в силезском городке Шенебеке, некто Бьюгрен — владелец химической фабрики в шведском городке Грипсгольме — тоже обнаружил этот элемент. Правда, грипсгольмская фабрика, в отличие от шенебекской, изготовляла не медицинские препараты, а серную кислоту, однако иметь дело с мышьяком все равно было неприятно. И Бьюгрен решил сменить сырье — на его фабрике перерабатывали серный колчедан (пирит) из Фалуна.

Однако исполнить свое намерение Бьюгрен не успел — фабрика перешла к новым хозяевам, которым и надлежало теперь решать вопрос о сырье. В числе совладельцев грипсгольмской фабрики серной кислоты оказались два уже известных читателю человека — Йенс Якоб Берцелиус и Юхан Готлиб Ган. Узнав о «мышьяке», они выяснили, что подозрение это никогда не было доказано, просто в осадках, остающихся после очистки серной кислоты, Бьюгрен нашел красное вещество, похожее на красный сульфид мышьяка — реальгар.

В 1817 году Берцелиус и Ган собрали осадки за несколько месяцев — около четырех фунтов коричневого порошка. В основном он состоял из серы и смеси сульфидов свинца и некоторых других известных металлов. Многократно растворяя и осаждая эту смесь, Берцелиус и Ган выделили из нее в конце концов красный порошок, который окрашивал пламя в голубой цвет и издавал сильный запах редьки.

Вряд ли это был первый случай, когда при изготовлении такого распространенного продукта, как серная кислота, находили подобные порошки. «Красная сера» упоминается даже в одном алхимическом трактате. Действительно, по многим своим свойствам красный порошок напоминал серу — горел голубым пламенем, дым хорошо растворялся в воде, раствор был сильной кислотой и т. д.

Но когда Берцелиус и Ган получили красный порошок, уже был известен очень похожий на серу теллур, имевший резкий запах, сходный с запахом редьки или чеснока. Ган вспомнил, что когда он бывал в Гипсгольме, то явственно ощущал именно такой запах. Значит, теллур?

Но у теллура не красный цвет, а серый. Теллур делает пламя не голубым, а зеленым. Значит, все-таки это был не теллур. Дальнейшие опыты подтвердили, что красный порошок был новым простым веществом.

Поскольку теллур получил свое имя от Земли, Берцелиус назвал новый элемент по имени Луны — селеном. Так помимо химического родства между серой и селеном появилось родство семантическое.

## **ЭЛЕМЕНТ ПЕСКА**



Одним из самых крепких орешков для исследователей, стремившихся разгадать загадки «простых тел» Лавуазье, оказался кремнезем. То, что разложить кремнезем будет далеко не просто, явствовало уже из многолетнего опыта обращения с ним. На протяжении нескольких тысяч лет это вещество подвергалось самым разнообразным воздействиям в ре-

тортах, тиглях и печах на десятках, если не сотнях производств. И если так и не удалось получить из кремнезема никакого металла, то это свидетельствовало, во всяком случае, о трудности восстановления кремневой земли.

Естественно, что в XIX веке первым попытался восстановить кремнезем Гемфри Дэви, так виртуозно справившийся с щелочами и щелочными землями. Однако тут у него вышла осечка. Электрический ток от вольтова столба оказался бессильным произвести какое-либо химическое изменение во включенном в электрическую цепь кремнеземе. Ничего не произошло и тогда, когда Дэви раскалил кремнезем докрасна и стал пропускать над ним пары калия. По видимому, кислород в этом окисле был соединен с металлом так прочно, что его не мог высвободить даже щелочной металл.

Множество опытов с кремнеземом проделали Гей-Люссак и Тенар. В конце концов они решили восстанавливать не сам кремнезем, а другое вещество — тетрафторид кремния, газ, впервые полученный Карлом Шееле при действии на кремнезем фтористого водорода (его также первым получил Шееле). Гей-Люссак, вероятно, привлекло то обстоятельство, что в отличие от кремнезема тетрафторид кремния легко разлагается водой. Правда, при этом немедленно образуется кремнезем, и надо было создать такие условия, чтобы тетрафторид разложился, но высвободившийся из него металл не смог соединиться с кислородом.

Французские химики наполнили сосуд тетрафторидом кремния, поместили туда металлический калий, раскалили сосуд и получили... красно-бурый порошок, вовсе не похожий на металл. Анализ показал, что это какое-то сложное соединение, и Гей-Люссак с Тенаром охладели к красно-бурому веществу.

Между тем в руках у них находился новый элемент — только в очень еще не чистом виде. Это было в 1811 году.

Через десять лет к загадке кремнезема обратился Берцелиус. Он начал с попыток восстановить кремнезем примерно так же, как Гей-Люссак и Тенар восстановили едкий натр и едкое кали — раскаленным железом, и получил сплав, который, как он правильно

понял, был сплавом железа с основанием кремнезема. Мы теперь называем этот сплав ферросилицием.

Как разложить сплав на составные элементы? Берцелиус попробовал растворить его в соляной кислоте — вдруг железо растворится, а новый металл выпадет в осадок? В осадок выпал все тот же кремнезем. Но вот что заметил Берцелиус: водорода при этом выделилось больше, чем должно было получиться, если бы его вытесняло из кислоты только железо. Значит, водород вытеснялся и еще каким-то металлом, а взятая этот металл мог только из кремнезема.

Получив неоспоримое доказательство существования нового металла, Берцелиус с удвоенной энергией принялся за эксперименты и в конце концов получил тот же самый красно-коричневый порошок, который получили ранее Гей-Люссак и Тенар. Этот порошок Берцелиус бросил в воду. Выделился водород, а на дне сосуда остался темно-коричневый осадок. Это был аморфный кремний с примесью фторсиликата калия, который удалось многократным промыванием удалить.

Так Берцелиус получил первые граммы аморфного кремния.

В 1824 году Берцелиус объявил, что основание кремнезема выделено, наконец, в свободном виде и что он дал ему название силиций (от латинского «силекс» — кремь).

Кристаллический кремний удалось получить еще не скоро — в 1854 году. Эту задачу решил Сент-Клер Девиль при разработке одного из способов получения элемента, содержащегося в глиноземе. Но прежде чем был открыт этот последний из предсказанных Лавуазье элементов, Берцелиус сумел в том же 1824 году открыть еще один элемент, о котором Лавуазье не подозревал.

## **БЛИЗКИЙ ХАРАКТЕР — БЛИЗКАЯ СУДЬБА**



Итак, открытый Гемфри Дэви калий помог Берцелиусу открыть кремний. Тот же рычаг использовал Берцелиус, чтобы «перевернуть» еще одну «землю».

Эта земля не значилась в таблице простых тел Лавуазье по той простой причине, что она была открыта Мартином Клапротом в 1789 году, когда «Начальный курс химии» с этой таблицей был уже отпечатан.

Мартин Клапрот открыл новую землю не в каком-нибудь новом минерале, а в очень давно, с библейских времен, известном. Его драгоценную разновидность — твердый прозрачный камень красного цвета — арабы называли «царкун», а европейцы — «гиацинт». С XVIII века и драгоценные, и не драгоценные (непрозрачные, блеклые) образцы этого минерала стали называть цирконом.

Как и все другие драгоценные камни, циркон неоднократно подвергался анализу. И все исследователи считали, что он состоит из кремнезема, глинозема и небольшого количества железа. Такой состав ни у кого сомнений не вызывал — ведь гиацинт был похож на рубин, а рубин, как было точно установлено, состоял из глинозема. Только Мартин Клапрот сумел доказать, что все ошибались. Он растолок циркон, сплавил его в серебряном тигле с едкой щелочью, а затем растворил сплав в серной кислоте. Осадив из раствора железо и кремнезем, он получил затем соль, которая несколько отличалась от подобной соли, образуемой глиноземом: была легче, а после обезвоживания выделяла при растворении много тепла. Отличалась от глинозема и полученная в конце концов из этой соли «земля» — она была еще более тугоплавкой, чем глинозем, а кристаллики ее тетрагональными, а не гексагональными, как у глинозема.

Клапрот назвал новую землю цирконовою. Все его попытки, а затем все попытки Дэви и некоторых других исследователей разложить цирконовою землю были так же безрезультатны, как и попытки разложить кремнезем и глинозем. Но сразу же после того, как Берцелиус нашел способ выделения в свободном виде кремния, он в том же 1824 году применил этот способ к тем окислам, которые еще не удавалось разложить. С глиноземом Берцелиус потерпел неудачу. С цирконовою землей ему удалось справиться.

Кремний, как известно, он получал реакцией между металлическим калием и фторсиликатом.

калия. Чтобы получить цирконий, Берцелиус взял металлический калий и фторцирконат калия. В результате их взаимодействия получилась черная масса — смесь нового простого вещества с фторидом калия. Берцелиус бросил эту смесь в воду и отфильтровал черный, похожий на древесный уголь, порошок. Он не смог ни спрессовать его, ни сделать пластичным, похожим на настоящий металл. Но это был новый элемент. Берцелиус назвал его циркониумом.

Это был третий после титана и бериллия химический элемент, найденный в драгоценном камне.

Между прочим, титан — ближайший родственник циркония по Периодической системе: близость химических свойств обусловила близость судеб.

Получить чистый, свободный от окиси циркония и других примесей металл при той технике, которая существовала во времена Берцелиуса, было невозможно. Чистый металлический цирконий был получен только в XX веке, для этого понадобилась вакуумная техника. Голландские химики ван Аркель и де Бур разложили газообразное соединение циркония — тетраиодид в вакуумированном аппарате; чистый металлический цирконий осаждался на раскаленной вольфрамовой нити.

## ЭЛЕМЕНТ ГЛИНЫ



Последнему из предсказанных Лавуазье элементов удалось скрываться от исследователей всего на один год дольше, чем предпоследнему, кремнию.

Несмотря на то что глинозем распространен повсеместно и в виде глины, использовался с незапамятных времен, впервые он был выделен не из глины, а из другого издревле известного вещества, алумена (алунита) — так римляне называли квасцы, двойной сульфат калия и алюминия. Произошло это, вероятно, потому, что в отличие от глины квасцы легко растворяются в воде и с ними легко совершать разнообразные химические операции. Квасцы использовали как вяжущее — они хорошо останавливают кровотечение при порезах и ранениях, закрепляют

краску на тканях, пригодны для обработки кож.

В древности квасцами называли не только алуни, но и другие вещества, которые обладали вяжущими свойствами, например железный купорос. До тех пор, пока минеральные вещества употреблялись в основном только в производстве, от такой путаницы вреда практически не было. Но когда с легкой руки Парацельса минеральные вещества начали все шире внедряться в терапию, врач, спутавший квасцы с купоросом, мог погубить пациента. Примерно в 1530 году сам основатель натрохимии четко объяснил, что это разные вещества.

Следующий шаг в понимании особой природы веществ, содержащих алюминий, сделал Андреас Маргграф. В его времена считалось, что квасцы содержат известь. В это верили, например, такие авторитеты, как Георг Эрнст Шталь и Каспар Нейман. В 1754 году Маргграф решил проверить, так ли это на самом деле. Он взял несколько фунтов квасцов, растворил их в воде, добавил к раствору щелочь и осадил квасцовую землю. Промыв и высушив ее, он добавил к ней серной кислоты. Квасцов не получилось. Тогда он взял образцы глин из разных мест и принялся нагревать их с серной кислотой. И опять никаких квасцов не получилось. Тогда он стал добавлять к этим растворам поташ — и получил крупные кристаллы квасцов.

Затем он проделал следующий решающий эксперимент: растворил квасцовую землю в азотной кислоте, выпарил раствор, а осадок подверг обжигу. Получилась все та же квасцовая земля, а не нитрат кальция. Итак, земля из квасцов отличалась от земли из мела, т. е. от извести.

Маргграф установил также, что глинозем (кстати, он первым получил его из глины и глинистых сланцев) и магнезия — разные вещества.

Во времена Лавуазье все эти вещества — известь, магнезия, глинозем — еще не были разложены и по определению могли бы считаться простыми веществами, но, как читатель уже знает, Лавуазье понимал, что это окислы.

Ни Дэви, выделивший магний и кальций, ни Берцелиус, выделивший кремний и цирконий, не смогли

выделить металл из квасцовой земли. В 1825 году датский физик Ганс Христиан Эрстед объявил, что ему удалось это сделать. Зная о методе, которым получил кремний и цирконий Берцелиус, он прежде всего попытался приобрести исходные вещества, подобные тетрафториду кремния или тетрафториду циркония. Но таких соединений алюминия не существовало, и он решил изготовить их сам. Он раскалил докрасна смесь глинозема с древесным углем и стал пропускать над нею хлор. Так ему удалось получить хлорид алюминия, или, как он сам писал, «соединение хлора с горючим элементом глины». Это вещество он нагрел с амальгамой калия — получились прекрасно растворимый хлорид калия и амальгама «горючего элемента глины». Растворив хлорид калия и отогнав ртуть из амальгамы, Эрстед увидел металл, «по цвету и блеску несколько напоминающий олово».

Никаких химических исследований этого металла Эрстед не опубликовал. Не исключено, что он вообще ошибся и алюминия не получил. Во всяком случае, один опытнейший химик, попытавшийся повторить опыты Эрстеда с хлоридом алюминия и амальгамой калия, потерпел полную неудачу. Вот как он сам написал об этом: «После перегонки амальгамы калия, подвергшейся предварительному нагреванию с хлористым алюминием, оставшийся серый расплавленный металл при повышении температуры нагрева стал испаряться зелеными парами и перегнался в виде чистого калия».

Этого химика звали Фридрих Вёлер. Он был человеком самых разносторонних дарований: кроме химических опытов увлекался математикой, поэзией, живописью. К двадцати годам решил, что станет хирургом, и в двадцать три года получил степень доктора медицины. Однако Леопольд Гмелин, профессор химии Гейдельбергского университета, в котором учился Вёлер, убедил его продолжить занятия химией. Вёлер отправился в Стокгольм, к Берцелиусу, под руководством которого окончательно сформировался как крупный исследователь.

В двадцатые годы XIX века Берцелиус был для химиков примерно тем, чем в двадцатые годы XX ве-

ка был для физиков Нильс Бор. И точно так же, как Копенгаген стал Меккой для физиков всего мира, тогда такой Меккой для химиков стал Стокгольм. Там открывали новые химические элементы. Там была разработана удобная химическая символика, которой мы пользуемся и сегодня. Там были определены атомные веса большинства химических элементов.

В 1825 году Вёлера пригласили в Берлинский университет. Здесь он сделал открытие, поставившее его в ряд крупнейших естествоиспытателей прошлого века — синтезировал мочевины. Это послужило доказательством единства всего материального мира и стало отправной точкой на длительном пути, ведущем к полному раскрытию тайн живого вещества.

В Берлине Вёлер занялся разложением глинозема. Сначала, как уже было сказано, он повторил опыт Эрстеда. И убедился, что алюминия этим способом получить нельзя — в амальгаму переходит в основном калий. Тогда он решил, используя придуманный Эрстедом метод приготовления безводного хлорида алюминия, получить его побольше, а затем попытаться разложить металлическим калием. План этот основывался на двух предположениях. Первое: если глинозем похож на кремнезем и на циркониевую землю, то калий должен разложить хлорид алюминия — так же, как он разлагал фторсиликат и фторцирконат калия. Второе: если глинозем похож на кремнезем и на циркониевую землю, то похожими должны быть и металлы этих земель; значит, алюминий не должен растворяться в воде, и, следовательно, его можно будет легко отделить от растворимого хлорида калия.

Приготовив достаточное количество хлорида алюминия, Фридрих Вёлер начал восстанавливать это вещество чистым металлическим калием. Первые же опыты показали, что стеклянные сосуды не выдерживают температуры, развивающейся при взаимодействии калия с хлоридом алюминия. Тогда он заменил стекло платиной. В платиновом тигле реакция пошла прекрасно — в конце концов тигель разогрелся до белого каления. Но конечный продукт реакции содер-

жал большие примеси платины. Вёлер заменил платиновый тигель фарфоровым и повторил эксперимент. Когда тигель остыл, он погрузил его в воду. Образовавшийся в результате реакции хлорид калия, как и следовало ожидать, растворился. Высушив осадок, Вёлер получил серый порошок металла. Это произошло в 1827 году. Название алюминий в то время уже существовало. Предложил его для металла квасцовой земли («алюмины») Дэви задолго до того, как этот металл был выделен.

Вёлер подробно исследовал свойства нового элемента и потратил много усилий, чтобы превратить порошок в слиток. Порошок не был чистым алюминием, в нем содержалась изрядная примесь хлорида алюминия и калия. Только через 18 лет сумел Фридрих Вёлер получить первый компактный кусочек сероватого металла.

А чистый алюминий первым приготовил ученик Тенара Анри Сент-Клер Девиль. Начал он с того, что повторил эксперименты Вёлера, только вместо металлического калия взял металлический натрий.

Убедившись, что натрий так же восстанавливает хлорид алюминия, как и калий, Девиль начал искать способ массового производства алюминия. Прежде всего нужно было дешевое сырье. Его удалось найти — в провинции Прованс, возле деревни Бо (Ваух) были обнаружены обширные залежи руды, которая более чем наполовину состояла из чистого глинозема. По имени деревушки руду назвали бокситом.

Сент-Клер Девиль, немало повозившись с бокситом, в конце концов нашел сравнительно удобный способ извлекать из него металл. Для этого надо было сначала освободить содержащийся в боксите глинозем от кремнезема и железа, затем смешать его с солью и древесным углем и прокалить в атмосфере хлора. В результате реакции получался двойной хлорид алюминия и натрия. Затем это вещество, в принципе похожее на те вещества, из которых Берцелиус получил кремний и цирконий, реагировало с металлическим натрием.

Этим способом удалось получить уже не сероватый, а чистый, серебристо-белый алюминий, и при-

том не считанные граммы, а килограммы и даже тонны.

У власти во Франции тогда находился Луи Бонапарт, в стране свирепствовал шовинизм. Получение Девилом чистого алюминия близкие к правительственным кругам националисты пытались изобразить как французский приоритет в открытии нового элемента. В ответ на это Девиль отчеканил из своего алюминия медаль с портретом Фридриха Вёлера и датой «1827» и отправил ее в подарок немецкому химику.

Всего методом Девиля было получено по одним данным 60 тонн металла, по другим — 200 тонн. Из него были изготовлены легкие кирасы для императорской конной гвардии. По цене алюминий был все еще сравним если не с золотом, то с серебром.

Использовать для получения алюминия электрический ток первым попытался немецкий химик Роберт Бунзен (1854), один из создателей спектрального анализа. Он попробовал разложить электрическим током тот же двойной хлорид натрия и алюминия, который Девиль разлагал натрием. Но процесс оказался капризным, и к тому же электрической энергии требовалось слишком много. Чтобы сделать алюминий дешевым, надо было подыскать другой исходный продукт, а главное — источник тока более мощный, чем батарея.

Новый источник тока — динамомашину — изобрел в 1867 г. немецкий инженер Вернер Сименс. А в 1886 г. была найдена исключительно удачная замена двойному хлориду натрия и алюминия. Как бы идя по следам Берцелиуса, который при выделении кремния использовал фторсиликат, а при выделении циркония — фторцирконат калия, два молодых экспериментатора независимо друг от друга решили заменить хлоралюминат натрия фторалюминатом калия. Это были американец Чарльз Мартин Холл и француз Поль Луи-Туссен Эру. Взятый ими криолит — природный фторалюминат калия, месторождение которого было найдено в Гренландии, прекрасно растворял глинозем и одновременно предохранял от окисления накапливавшийся на дне электролизной ванны алюминий. Этот метод выделения алюминия вот уже почти сто лет верно служит человечеству.



Материальные факторы, обусловившие возможность открытия алюминия, хорошо известны. Он не мог быть открыт до тех пор, пока Гемфри Дэви не получил металлический калий, а Берцелиус не создал метод восстановления калием двойных галогенидов.

Элемент, открытый вслед за алюминием, не мог быть обнаружен до того, как был открыт хлор, а еще верней — до того, как хлор стал веществом, широко применяемым в химических исследованиях.

К середине двадцатых годов XIX века хлор стал столь общеупотребительным, что им легко мог манипулировать даже не очень опытный химик, например, такой, как Эрстед, который получил хлорид алюминия, пропуская хлор над раскаленной смесью глинозема и древесного угля.

Первым исследователем, в руки которого попал новый элемент, был выдающийся немецкий химик Юстус Либих. В 1824 году ему прислали с какой-то фабрики на анализ склянку сильно пахнущей коричневой жидкости. Жидкость напоминала Либиху отчасти иод, отчасти хлор, и, сообщив заказчикам, что в их бутылки находится хлорид иода, он задвинул ее на самую дальнюю полку своей лаборатории. И тем самым упустил возможность открыть новый элемент.

Правда, тогда Либиху был всего 21 год. И все же дело не в молодости — Карл Лёвиг, в том же 1824 году открывший тот самый элемент, который упустил Либих, был старше его всего на два месяца. И Антуан Жером Балар, тоже открывший в 1824 году этот элемент и успевший объявить о своем открытии даже раньше Лёвига, был старше Либиха на полгода; причем Балар был всего-навсего препаратором (чем-то вроде лаборанта), а Лёвиг только еще готовился к поступлению в университет, тогда как Либих уже был профессором. Возможно, его неудача объяснялась тем, что склянка с бурой жидкостью поступила к нему в лабораторию со стороны и он отнесся к исследованию менее заинтересованно, чем если бы жидкость была получена им самим...

Лёвиг и Балар начали свои исследования практически одновременно там, где они родились и провели свою юность: первый — в прусском городке Крейцнахе, второй — в окрестностях французского города Монпелье. Крейцнах славился своими лечебными водами; в окрестностях Монпелье, расположенного неподалеку от Средиземного моря, было много солончаков. И нет ничего удивительного, что Лёвиг решил изучить воду одного из минеральных источников, а Балар — воду из прибрежных болот.

И тот и другой начали с самого простого — с выпаривания, чтобы осадить поваренную соль. И дальше они действовали одинаково: слив маточный раствор, пропустили в него хлор. Оба получили один и тот же результат — раствор стал бурым, и появился новый запах. Тут пути молодых исследователей разошлись.

Карл Лёвиг продолжил работу над побуревшим раствором; он сумел удалить из него растворенные соли, а затем и воду и получил немного какой-то остро пахнущей красной жидкости. Положив крепко закупоренную склянку с этой жидкостью в чемодан, он отправился поступать в Гейдельбергский университет, к Леопольду Гмелину.

Что же касается Балара, то он на время отставил побуревший раствор и занялся болотными водорослями. Он сжигал их, получал золу, выщелачивал ее, а щелок обрабатывал разными реагентами, резонно предположив, что в щелоке должно содержаться то самое вещество, которое заставило побуреть раствор. В общем, он пошел по пути Бернара Куртуа. И вот, обрабатывая щелок одновременно хлорной водой и крахмалом, он увидел, что в растворе всегда появляются два слоя: синий (нижний) и желтый (верхний). Синий — это было совершенно понятно — содержал иод. Что содержал верхний, было неизвестно. Может быть, соединение иода и хлора?

На этом предположении Балар не остановился. Обработав желтый раствор едким кали, он получил бесцветные кубические кристаллы, очень похожие на кристаллы хлорида калия, но вдвое превосходившие его по растворимости. Нагревая эту соль с серной кислотой и с двуокисью марганца, Балар сумел отогнать довольно тяжелую красную жидкость, кото-

рая не разлагалась ни на какие другие вещества. Это явно был новый элемент, и притом весьма удивительный — жидкий, словно ртуть. Только ртуть была жидким металлом, а красная жидкость по своим химическим свойствам, весьма похожим на свойства хлора и иода,— типичным неметаллом.

Балар назвал новый элемент муридом, поскольку впервые обнаружил его в рассоле, «мурии». 30 ноября 1825 года он послал сообщение об открытии в Парижскую академию наук. Академия назначила комиссию, чтобы проверить это сообщение. В комиссию вошли Воклен, Гей-Люссак и Тенар. Убедившись, что никакой ошибки не произошло, что Балар действительно открыл новый элемент, они не согласились с его названием. Ведь в рассолах содержатся и другие элементы, причем в гораздо больших количествах, чем мурид Балара. Так как хлор и иод были названы по своему цвету, было бы вполне логично назвать родственный им новый элемент по тому же признаку. Однако члены комиссии выбрали другой признак — запах. Действительно, запах у нового элементарного вещества оказался достаточно своеобразным. И мурид был переименован в бром — по-гречески «бромос» означает «зловонный».

До конца того же 1825 года во французском журнале «Annales de chimie et de physique» появилась статья Балара о новом элементе бrome.

В это время Карл Лёвиг, вскоре после приезда в Гейдельберг показавший флакон с красной жидкостью профессору Гмелину, занимался тем, что, по совету профессора, готовился получить побольше этого вещества, чтобы начать его химическое исследование.

А Либих, прочитав статью Балара, кинулся к бутылке с «хлоридом иода», которую он так поспешно затолкал в дальний угол, убедился, что в ней был бром, и в сердцах обронил несправедливую фразу, которую можно найти почти в каждой статье, посвященной жидкому родственнику хлора и иода. Приведем эту фразу раздосадованного Либиха и мы: «Не Балар открыл бром, а бром открыл Балара!»

Впрочем, так ли уж несправедливо это суждение? Очевидно, для брома подоспело время быть, наконец,

открытым. Не будь Балара, он все равно был бы открыт именно тогда.

К этому времени материальные условия созрели для того, чтобы достаточно широко распространенный химический элемент с теми свойствами, которыми обладает бром, был обнаружен. А кем именно — это вопрос не принципиальный.

## ЗА СПИНОЮ ЦЕРИЯ



Среди элементов, образующих в таблице Менделеева группу IIIb, третье место по распространенности на нашей планете занимает элемент № 57. Больше, чем у него, кларк только у иттрия и церия.

Поскольку очередность открытия родственных по свойствам элементов явно зависит от их распространенности, третьим в этой подгруппе следовало бы открыть именно элемент № 57. И поскольку иттрий был открыт Гадолином, работавшим в шведском городе Або, а церий — Берцелиусом, то, чтобы не нарушать традицию, новый элемент следовало бы открыть тоже в Швеции.

Так все и получилось. Новый элемент, родственный иттрию и церию, обнаружил и выделил Карл Густав Мосандер — один из ближайших друзей и сотрудников Берцелиуса.

Мосандер родился как раз в тот год, когда был открыт иттрий, и ему было суждено сыграть выдающуюся роль в разгадке многочисленных тайн самой сложной группы химических элементов — редкоземельных металлов. Он обнаружил, что ни иттриевая, ни цериевая земля не являются индивидуальными окислами, а содержат окислы других элементов, ранее не известных. Отсюда началась цепная реакция открытий, в результате которых мир узнал о наличии в природе особого семейства элементов, отличающихся исключительным химическим сходством.

В молодости Мосандер не помышлял о химии, по образованию он был врачом и фармацевтом, некоторое время служил хирургом в шведской армии. Но затем, познакомившись, а вскоре и подружив-

шись с Берцелиусом, поселился в одном доме со знаменитым химиком и стал его ассистентом.

Впервые Мосандер обнаружил, что цериевая земля неоднородна по своим химическим свойствам, в 1826 году. Но в его распоряжении было так мало церита, что выделить новый окисел он тогда не смог. Прошло более 12 лет, пока, наконец, Мосандеру удалось накопить достаточно цериевой земли и приступить к ее разделению. В 1839 году, нагревая нитрат церия в разбавленной азотной кислоте, он увидел, что часть соли растворилась. Выделенный из раствора окисел и был окислом нового, долгое время скрывавшегося от исследователей редкоземельного металла. Мосандер и Берцелиус назвали этот металл лантаном — от греческого слова «лантано» — «скрываюсь», «прячусь».

Восстановить окисел до металла Мосандеру удалось лишь через несколько лет; сначала он получил хлорид лантана, а затем, подействовав на эту соль металлическим калием, выделил и сам металл.

## ИМЕНЕМ ГРОЗНОГО БОГА



Если бы очередность открытий зависела только от распространенности того или иного элемента, торий был бы открыт примерно тогда же, когда свинец, поскольку их кларки почти одинаковы. Однако свинец был известен за несколько тысяч лет до того, как удалось обнаружить торий. Наряду с распространенностью на очередность открытий элементов влияли — и в огромной степени — их химические свойства.

В отличие от свинца, который плавится при 327 °С и образует заметные скопления кристаллов, сверкающих металлическим блеском, торий плавится при 1845 °С, минералы его внешним видом привлечь не могут и больших скоплений, как правило, не образуют. Торий был открыт в новом, ранее не известном минерале — природном силикате тория, на 77% состоящем из этого элемента.

Новый минерал — очень тяжелый черный камень — нашел на норвежском острове Левен пастор Эсмарк, сын известного норвежского ученого Йенса

Эсмарка, профессора университета в Осло (тогда называвшемся Христианией). Отец и сын решили, что минерал содержит тантал, и прислали его в 1828 году Берцелиусу с просьбой исследовать. Минерал был очень похож на гадолинит, и Берцелиус сразу же заподозрил в нем присутствие редких земель. И действительно, выделенный им из этого минерала окисел куда больше походил на окислы иттрия, церия, лантана, чем на окислы тантала или ниобия. Но все же это было совершенно особое вещество, ранее не известное, по всем своим свойствам отличное и от окиси иттрия, и от окиси церия, и от окиси лантана.

Когда он сообщил о своем открытии Эсмаркам, те предложили назвать минерал берцелитом, но Берцелиус не был склонен к самовозвеличиванию; он предложил для минерала название «торит», поскольку новый элемент он решил назвать «торием».

Тор — это древнескандинавский двойник древнеславянского бога Сварога и древнегреческого Зевса. Именем Тора Берцелиус за пятнадцать лет до того назвал фосфат иттрия, ошибочно принятый им за новый элемент. И теперь, наконец, у Берцелиуса появилась возможность использовать полюбившееся ему название.

Выделить торий в свободном виде оказалось не легким делом. Применяв свой излюбленный метод — восстановление металлическим калием двойного хлорида или двойного фторида, Берцелиус смог получить лишь серый порошок весьма нечистого металла. Последующие усовершенствования этого метода и, в частности, применение натрия вместо калия, позволили получить торий в виде слитка.

Долгое время этот элемент представлялся малоинтересным с практической точки зрения. Отношение к торию стало меняться только через семьдесят лет после его открытия, когда Мария Склодовская-Кюри и независимо от нее профессор Мюнстерского университета Герберт Шмидт обнаружили, что торий радиоактивен. Прошло еще почти полвека, пока о тории не узнали самое главное: под действием тепловых (медленных) нейтронов ядро атома тория превращается в ядро атома урана-233. А этот изотоп урана представляет собой ядерное горючее.



В 1830 году Фридрих Вёлер исследовал образец бурой свинцовой руды из мексиканского рудника в Зимапане. Эта руда была знаменита среди химиков тем, что в 1801 году мексиканский профессор минералогии в горном училище города Мехико Андрес Мануэль дель Рио чуть было не открыл в ней новый элемент и даже дал ему название — эритроновый, но затем объявил, что принял за новый элемент хром. В опубликованной дель Рио статье «Открытие хрома в Буром Свинце из Зимапана» были приведены данные анализа: 80,72% свинца, 14,8% окиси хрома...

К 1801 году хром, открытый в 1787 году Вокленом, был почти не изучен. Иное дело — 1830 год, когда тем же мексиканским минералом заинтересовался Вёлер. Он сразу же понял, что одно из выделенных им веществ содержит что-то новое... Но продолжению исследований помешал фтористый водород. Отравившись этим газом, Вёлер несколько месяцев был прикован к постели. Этих нескольких месяцев оказалось достаточно, чтобы новый элемент был открыт другим исследователем, Нильсом Габриэлем Сефстрёмом, профессором химии и директором горного института в Фалуне, тоже учеником Берцелиуса.

Если внимание дель Рио и Вёлера привлек не совсем обычный свинцовый минерал, несколько напоминавший сибирский сурик, в котором был открыт хром, то внимание Сефстрёма привлек не совсем обычный чугуун.

В начале XIX столетия в Швеции были разведаны новые крупные месторождения железных руд, на базе которых возникли новые металлургические заводы. Но из одних руд получался более хрупкий металл, а из других — более ковкий. И надо было найти простой и удобный способ уже по чугууну определять качество стали, которую из этого чугуна можно будет получить. Такой простой и удобный способ анализа предложил управляющий одного из рудни-

ков по фамилии Ринман. Если при растворении крупы чугуна в соляной кислоте оставался черный порошок, сталь получалась хрупкой, если черного порошка не было, сталь годилась дляковки.

Прежде чем начать обучение своих студентов методу, предложенному инженером-практиком, профессор Сефстрём решил этот метод проверить. И оказалось, что иногда он дает осечку. Например, при испытании чугуна, выплавленного из руды, добытой в Таберге, черный осадок выпал, хотя сталь из Таберга славилась исключительной ковкостью по всей Швеции.

Сефстрём сразу не смог разобраться, в чем тут дело, но для более тщательных исследований у него сначала не нашлось времени. К табергскому черному порошку он вернулся в апреле 1830 года, примерно тогда же, когда Вёлер приступил к анализу мексиканского бурого свинца. На этот раз Сефстрём растворил побольше того же самого чугуна и получил двадцать граммов осадка. Он предполагал, что в осадке будет фосфор, но почти половина его оказалась кремнеземом. В другой половине Сефстрёму удалось распознать глинозем, медь, железо и еще какое-то вещество, принятое им сначала за уран. Однако несколько экспериментов показали, что это вещество не уран, а вообще нечто незнакомое Сефстрёму. Тогда он отправился в лабораторию Берцелиуса. Здесь в мае того же 1830 года Сефстрём и Берцелиус окончательно убедились, что исследуемое вещество действительно новое; они назвали его ванадием, в честь скандинавской Венеры — Ванадис.

Берцелиус считал его металлом, родственным хрому, так что ошибка Мануэля дель Рио, который не смог отличить этот металл от хрома за три десятилетия до Берцелиуса, вполне простительна. Тем более, что атомные номера ванадия и хрома различаются всего на единицу.

Более точно родственные связи ванадия установил английский химик Генри Роско, показав, что ванадий в некоторых отношениях подобен фосфору. Но сначала он получил металлический ванадий (1869). Роско поместил дихлорид ванадия в фарфоровую трубку, а затем трубку — в платиновый тигель, нагрел аппарат до красного каления и в течение восьми часов про-

пускал через него водород. Хлористый водород улетучился, а в трубке остался серый металлический порошок.

## **ЗА СПИНОЮ ИТТРИЯ**



Пока Берцелиус и Сефстрём извлекали торий из торита и ванадий из чугуна, их друг и сподвижник Карл Мосандер продолжал упорно и настойчиво раскрывать секреты редких земель, подвергая самым разным воздействиям окислы иттрия, церия и лантана.

Первой поддалась лантановая земля. В 1841 году Мосандеру удалось с помощью все той же разбавленной азотной кислоты, которая помогла ему найти в церите лантан, разделить лантановую землю на две разные земли. За нерастворившейся частью было оставлено старое название, а извлеченный из раствора розовый окисел получил название дидимовой земли — от греческого слова «дидимос» — «близнец».

Сочтя вопрос о цериевой и лантановой землях исчерпанным и все их секреты раскрытыми, Мосандер приступил к иттриевой. Он начал с самого начала — с гадолинита, в котором иттрий был впервые обнаружен. Затем, удалив из полученной иттриевой земли примеси окислов церия, лантана и дидима, занялся тончайшими экспериментами по фракционному осаждению гидроокисью аммония оставшегося в азотно-кислом растворе вещества.

Этим способом в 1843 году Мосандеру удалось выделить три разные фракции. Первым осаждался окисел, обладавший наименее выраженными щелочными свойствами, он образовал бесцветный осадок, вторым — окисел с более выраженными щелочными свойствами — он был коричневого цвета. Третий окисел, самое сильное основание, оказался розовым.

В каждом окисле скрывался свой элемент. В бесцветном — уже почти полвека известный иттрий, в остальных — новые. Элемент из коричневого окисла Мосандер назвал эрбием, элемент из розового — тербием, произведя эти названия от того же городка Иттербю, по имени которого в свое время называли

иттрий. Впоследствии второе и третье названия поменили местами: тербием теперь называют металл из коричневого окисла, эрбием из розового.

Что касается выделения этих элементов в свободном виде, то это удалось сделать только в середине XX века.

## РУССКИЙ МЕТАЛЛ



История открытия элементов платиновой группы отчасти напоминает историю открытия редкоземельных элементов. Точно так же, как Мосандер пытался разделить иттриевую и цериевую земли и выделить из них новые вещества, другие исследователи пытались проделать аналогичную работу с так называемыми платиновыми остатками, т. е. продуктами, остающимися после очистки платины. Именно в этих продуктах Волластон нашел палладий и родий, а Теннант — осмий и иридий.

Волластон и Теннант работали с американской платиной. В 1821 году крупное месторождение платины было найдено, наконец, и в Старом Свете — на Урале, неподалеку от Нижнего Тагила. Петербургские химики Петр Григорьевич Соболевский и Василий Васильевич Любарский наладили ее очистку и нашли способ приведения в ковкое состояние, петербургский Монетный двор принялся чеканить платиновую монету. Накапливающиеся платиновые остатки министерство финансов охотно предоставляло отечественным и иностранным химикам.

Одним из первых исследователей, заинтересовавшихся русской платиной, был Берцелиус. Он обнаружил в платиновых остатках все уже известные металлы этой группы, и ничего более. Много труда и времени потратил на изучение русских платиновых остатков Готфрид Вильгельм Озани, профессор университета в Дерпте (Тарту). Его вообще интересовала платина; он первым, например, обнаружил платину в метеоритах и в рудах многих месторождений. А в платиновых остатках из Петербурга ему, как он считал, удалось открыть три новых элемента:

плуран (аббревиатура от «платина Урала»), рутений (от латинского слова «Рутения» — «Россия») и полин (от греческого «полиос» — «седой»). Все три вещества Осанн послал Берцелиусу, который тщательно проверил препараты, но никаких новых элементов в них не нашел. Авторитет Берцелиуса был так велик, что никто, по-видимому, и не пытался более искать в платиновых остатках новые элементы. И все же последнему платиноиду — рутению — повезло.

В 1821 году, тогда же, когда близ Нижнего Тагила был обнаружен редкостный драгоценный металл, новооткрытые россыпи посетил двадцатичетырехлетний путешественник — аптекарь из Казани Карл Клаус. Однако в то время он еще мог лишь мечтать о серьезных химических исследованиях. Он был сыном дерптского художника; рано потеряв родителей, Карл уже с четырнадцати лет должен был самостоятельно зарабатывать на жизнь. Его устроили аптекарским учеником в Петербург. Как и многие другие аптекарские ученики, он не терял времени даром: штудировал учебники, ставил опыты.

Двадцатилетним помощником провизора Клаус вернулся в родной Дерпт и сдал экзамен на провизора, затем четыре года проработал провизором в Саратове, а в 1821 году переехал в Казань, открыл свою аптеку и стал непременным участником многочисленных экспедиций, организуемых казанскими натуралистами. Он был прирожденным художником и в качестве рисовальщика был в этих экспедициях прямо-таки незаменимым человеком — ведь фотоаппарата еще не существовало.

Но молодого аптекаря всегда тянуло к серьезным лабораторным занятиям, и он начал работать в кабинете химии Казанского университета, а затем принял предложение занять скромную должность инспектора химического кабинета в Дерптском университете. Здесь, наконец, он получил систематическое университетское образование, защитил магистерскую диссертацию по химии растений, после чего уже мог рассчитывать на самостоятельную исследовательскую работу.

В 1837 году Карл Карлович Клаус получил должность адъюнкта на кафедре органической химии Казанского университета, которую возглавлял молодой

еще тогда Николай Николаевич Зинин. Вместе с Зининым они создали и оборудовали современный химический кабинет, лабораторию, в которой впоследствии были проведены многие исследования, прославившие казанскую химическую школу и всю отечественную химию.

Желая приготовить для химического кабинета важнейшие соединения платиновых металлов, Клаус в 1840 году обратился в Петербург, к Соболевскому, получил от него два фунта платиновых остатков и приступил к извлечению содержащихся в них веществ. К великому удивлению Клауса, в остатках оказалось очень много недоизвлеченной платины — почти 10%. Он обнаружил также осмий, иридий, немного палладия. После их выделения оставалась смесь разных металлов, в которой, как показалось Клаусу, находилось и какое-то неизвестное простое вещество.

Клаус немедленно известил о результатах своих исследований министра финансов Канкрин, который разрешил выдать исследователю для продолжения опытов новую, вдесятеро большую, порцию остатков — целых двадцать фунтов. Правда, в этих остатках платины оказалось гораздо меньше, чем в исследованных ранее, и рассчитывать на разработку выгодного способа ее доизвлечения не приходилось, но зато материала для научных исследований было теперь у Клауса более чем достаточно. Таким количеством платиновых остатков не располагали ни Озанн, ни тем более химики, изучавшие платину до него. И Клаус полностью использовал это свое преимущество. Он тщательно исследовал растворимую в царской водке часть платиновых остатков, не обнаружил там ничего неизвестного и принялся изучать нерастворимую часть, состоявшую из природного сплава осмия с иридием. Измельчив этот сплав, он смешал его с поташем и нитратом калия, поместил смесь в серебряный тигель, а его, в свою очередь, поставил на слой магнезии внутри кварцевого сосуда. Нагрев смесь до красного каления, он вытряхнул спекшуюся массу из аппарата в сосуд с водой и через четверо суток обнаружил в нем оранжевый раствор, какого никогда не встречал ни воочию, ни в описаниях экспериментов с платиновыми остатками.

Клаус понял, что имеет дело с новым веществом. Он долил в сосуд азотной кислоты и получил черный бархатистый осадок двуокиси осмия вместе с окислом нового металла. Этот осадок он перегнал с царской водкой, чтобы превратить двуокись в летучую четырехокись. Остаток состоял главным образом из хлоридов нового металла. Добавив нашатыря, Клаус приготовил соль (по-нынешнему — хлоррутенат аммония), из которой рассчитывал, нагрев ее и удалив хлористый водород, получить новое простое вещество. И действительно, когда Клаус все это проделал, в тигле осталась губчатая масса нового металла.

Клаус не стал изобретать для открытого им элемента нового названия. Он воспользовался словом рутений, которое придумал Озанн.

*Роберт  
Вильгельм  
Бунзен*

*Роберт  
Кирхгоф*

(H)	████████████████████						H	████████████████████			
Li	Be	B	C	N	O	F	████████████████████				
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	████████████████████				
K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni		
Cu	Zn			As	Se	Br	████████████████████				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd		
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	████████████████████				
Cs	Ba	La		Ta	W		Os	Ir	Pt		
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	████████████████████						
		♦♦	████████████████████								

◆ Ce						Tb		Er		
------	--	--	--	--	--	----	--	----	--	--

◆ Th	U								
------	---	--	--	--	--	--	--	--	--



---

## **В ТЫСЯЧИ РАЗ ТОЧНЕЕ**

### **Изобретение спектроскопа**

Рутений был открыт в 1844 году, и на этом возможности традиционных способов обнаружения новых элементов были в основном исчерпаны. Во всяком случае, следующие открытия начались только после 16-летнего перерыва: первый после рутения элемент был обнаружен в 1860 году. А через год — второй элемент, еще через полгода — третий, а спустя еще год — четвертый.

Все четыре элемента, открытые вслед за рутением, были найдены способом, которого во времена Клауса еще не существовало. Этот способ был создан, или, лучше сказать, открыт только в 1859 году. Это было именно открытие, причем не какой-нибудь ранее не замеченной частности — еще одного реактива, еще одного сильного восстановителя. Был открыт новый класс явлений и новый метод анализа невданной остроты и точности.

Открытие было сделано не на пустом месте, к нему привели два пути. Проследим сначала первый путь.

Имея дело с огнем, люди уже в незапамятные времена заметили, что пламя бывает окрашено по-разному, что некоторые вещества придают ему строго определенный цвет. Стоило, например, попасть в костер крупнице поваренной соли, как пламя становилось ярко-желтым. Мел придавал пламени розовый цвет, малахит и лазурит — синий.

Уже в первые века новой эры эти и другие подобные наблюдения претворились в некое практическое действие: как только были изобретены «потешные огни», фейерверки, в пиротехнические смеси из селитры, серы и угля стали добавлять вещества, делающие огонь разноцветным.

В конце XVIII века наиболее просвещенные химики понимали, что дело тут не просто в веществе, а в элементе, который составляет его основу. Желтым пламя получалось и тогда, когда в него вносили пова-

ренную соль, и тогда, когда в него попадала сода. А вот поташ и едкое кали, попав в бесцветное пламя, скажем, в пламя горящего водорода, окрашивали его в малиновый цвет. Еще более точное понимание того, что цвет пламени есть индивидуальное свойство элемента, пришло после того, как Христиан Гмелин — об этом рассказывалось ранее — обнаружил, что открытый Арфведсоном новый щелочной металл литий окрашивает пламя в красный цвет. Это свойство лития позволяло надежно отличать его соли от солей других щелочных металлов — натрия и калия.

Конечно, было бы очень заманчиво создать на этой основе универсальный метод обнаружения элементов. Но исследователи обычно имеют дело со сложными веществами или со смесями; следовательно, цвет пламени получается смешанным. Как разглядеть в нем цвета отдельных элементов? Для этого нужно было бы иметь зрение, в своем роде подобное собачьему нюху, способному выделить нужный запах из сотен разных прочих.

Сам по себе первый путь, начавшийся с первой крупинки соли, нечаянно попавшей в костер, к нужному результату привести не мог.

Второй путь начался в 1666 году. В этот самый год великий английский физик Исаак Ньютон, разложив призмой солнечный свет, получил первый спектр.

Почти полутора столетиями позже первооткрыватель двух химических элементов — палладия и родия — Уильям Волластон заметил в солнечном спектре темные полосы.

В 1814 году владелец оптической мастерской в Баварии (впоследствии профессор физики Мюнхенского университета) Йозеф Фраунгофер, зарисовав огромное число этих темных полос (с того времени именуемых фраунгоферовыми линиями), заметил, что каждая из этого множества линий всегда занимает в спектре одно и то же место. И еще одно открытие посчастливилось сделать Фраунгоферу в том же 1814 году: в спектре пламени обыкновенной свечи он заметил двойную ярко-желтую линию, в точности похожую на очень четкую двойную темную линию в солнечном спектре.

Долгое время никто не мог понять, что это за фраунгоферовы линии, отчего они получаются.

В 1858 году английский физик Уильям Сван обнаружил интересный факт: двойную полосу в спектре давала не сама свеча, а следы натрия, имевшиеся в ней. Сам Сван ограничился тем, что описал свое наблюдение. Вывод из него — и притом незамедлительно — сделали другие: профессор физики Гейдельбергского университета Густав Роберт Кирхгоф и профессор химии того же университета Роберт Вильгельм Бунзен.

Начиная с 1838 года, Бунзен занимался исследованием металлургических процессов и разработал классические способы газового анализа. Когда в Гейдельберге появился в 1854 году двадцатитрехлетний профессор физики Густав Кирхгоф, до той поры занимавшийся изучением электрического тока и различными проблемами механики, Бунзен привлек его внимание к своим работам — начал обсуждать с ним возможности оптического анализа раскаленных веществ.

Прочитав статью Свана, Кирхгоф решил проверить, только ли натрий дает темные полосы в спектре или так же в принципе ведут себя и другие металлы. Он пропустил через призму свет от искр, проскакивавших между железными электродами катушки Румкорфа, и убедился, что появившиеся в спектре сотни полос разного цвета и разной яркости тоже имеют свои соответствия в солнечном спектре.

Затем Кирхгоф проделал два эксперимента с натрием. Первый был таким: он пропустил солнечный луч через пламя, в которое была внесена крупинка соли, и увидел, что двойная желтая полоса пришлась точно на то же место в спектре, где располагалась двойная темная фраунгоферова линия. Второй опыт: свет от раскаленной добела извести (друммондов свет), дающий сплошной спектр, он пропустил через окрашенное натрием пламя и получил искусственную двойную фраунгоферову линию.

Эти два эксперимента однозначно показали: двойная темная линия образуется при поглощении света раскаленными парами натрия; следовательно, фраунгоферовы линии образуются при поглощении

солнечного света раскаленными парами химических элементов, имеющих на Солнце, причем каждому элементу соответствует индивидуальный набор полос — индивидуальный спектр.

Кирхгоф предложил Бунзену вместо цветных стекол, которыми в то время пользовались химики, чтобы различать окраску пламени, использовать призму. Вместе с Бунзеном они сконструировали спектроскоп. Прибор состоял из бунзеновской горелки, штатива с платиновой проволокой, призмы и оптической системы, которая проецировала на грань призмы изображение шкалы с делениями и позволяла рассматривать эту шкалу вместе со спектром. А спектр получался, когда в пламя горелки вносили платиновую проволочку с крупницей исследуемого вещества.

Чувствительность спектрального анализа поражала. Раньше для того чтобы обнаружить присутствие в веществе того или иного элемента, нужно было иметь как минимум сотые или даже десятые доли грамма этого вещества. Теперь достаточно было миллионных долей. Можно ли было, имея в руках такой сверхчувствительный инструмент, не попытаться открыть с его помощью еще не открытые химические элементы?

## **ДВЕ ГОЛУБЫЕ ПОЛОСКИ**



Соорудив свой спектроскоп, Бунзен и Кирхгоф принялись исследовать минеральные воды близлежащих курортов, предполагая, очевидно, что целебные свойства этих вод могут объясняться наличием в них еще неизвестных науке элементов.

Одной из первых изобретатели спектроскопа исследовали воду из Дюркгейма. Когда каплю воды вносили в пламя, в спектре были видны линии натрия, калия, лития, кальция, магния и стронция. Но после того, как Бунзен осадил из воды кальций, стронций и магний, в спектре кроме желтых, красных,

фиолетовых линий натрия, калия и лития появились две яркие полосы небесно-голубого цвета. Ранее их не замечали по той причине, что они располагались очень близко от одной из ярких линий стронция. И так как не существовало известного простого вещества, дающего такие линии в этой части спектра, Бунзен и Кирхгоф вполне справедливо заключили, что в растворе содержится новый элемент. В химическом отношении он вел себя подобно натрию, калию и литию, так что его смело можно было отнести к щелочным металлам.

С весны и до глубокой осени 1860 года Бунзен почти все свободное от лекций время не покидал лаборатории. Он проделал колоссальную работу — переработал 40 кубометров минеральной воды, выделяя и концентрируя фракцию, в спектре которой появлялись небесно-голубые полосы.

Постепенно выяснилось, что источник этих линий химически наиболее близок к литию — он переходил в те же соединения, что и литий. В конце концов Бунзен получил килограмм сырого хлорида лития, из которого ему удалось выделить пятьдесят граммов хлорплатината нового щелочного элемента, того самого, чьей визитной карточкой в спектроскопе были небесно-голубые полосы.

Голубизну неба древние римляне определяли словом «цезиус», поэтому Бунзен и Кирхгоф решили назвать новый щелочной металл цезием.

В свободном виде выделить цезий Бунзену не удалось, хотя он, конечно, владел всеми имевшимися в то время способами получения простых веществ. Необычайная химическая активность цезия препятствовала его восстановлению: при нормальной температуре он бурно, со взрывом, взаимодействует со множеством веществ, а при нагревании — с водородом, азотом, стеклом, фарфором.

Только через двадцать два года после его открытия в лаборатории Бунзена удалось получить немного элементного цезия, подвергнув электролизу смесь цианидов цезия и бария. Эту работу выполнил не сам Бунзен, а его сотрудник шведский химик Карл Сеттенберг.

## ДВЕ РУБИНОВЫЕ ПОЛОСКИ



Открыв новый щелочной элемент цезий, Бунзен и Кирхгоф с энтузиазмом принялись исследовать различные минералы, в которых мог оказаться еще какой-нибудь неоткрытый щелочной металл. Одним из таких минералов — лепидолитом, двойным фторсиликатом лития и алюминия — Бунзен располагал в довольно большом количестве. Это было очень важно — на примере Клауса мы видели, что значило располагать большим количеством исходного материала в те времена. Бунзен осадил из растворенного в царской водке лепидолита глинозем и кремнезем, отфильтровал щелочной раствор и добавил в него хлорплатиновой кислоты. Выпал осадок. Высушив его, Бунзен внес крупицу осадка в пламя горелки спектроскопа. В спектре ярко светились линии натрия (в лепидолитах атомы лития часто бывают замещены атомами других щелочных металлов).

Затем исследователи принялись многократно промывать осадок кипящей водой, чтобы удалить из него наиболее растворимый хлорплатинат натрия, и снова внесли крупицу осадка в пламя горелки; наряду с несколько потускневшими линиями натрия, а также с появившимися линиями лития, калия и некоторых других известных элементов они заметили в спектре нечто новое — две слабенькие фиолетовые полосы между фиолетовыми линиями калия и стронция. Бунзен и Кирхгоф снова принялись за промывание.

По мере удаления из осадка относительно растворимых солей новые фиолетовые полосы проступали все более явственно, а в других частях спектра стали появляться другие ранее не известные линии — желтые, зеленые, красные. Самыми яркими из них были две рубиновые линии. Так сигнализировал о себе какой-то новый щелочной металл.

Бунзен и Кирхгоф назвали его рубидием — от того же латинского слова, от которого произошло название драгоценного камня рубина: «рубидус» — «темно-красный».

Выпаривание — куда более простой процесс, чем переработка камня, поэтому Бунзен и Кирхгоф решили извлечь рубидий из щелочных минеральных вод, тех же, в которых был ранее обнаружен цезий. Они опять выпарили 40 кубометров воды, выделили из осадка соли щелочных металлов и эту смесь подвергли многократной фракционной кристаллизации. В конце концов из наименее растворимой фракции выделили соль, свойства которой резко отличались от свойств аналогичной цезиевой соли. Это был гидротартрат рубидия. Он оказался в девять раз менее растворимым, чем гидротартрат цезия, в то время как растворимость их хлорплатинатов различалась всего в три раза. А вот у гидротартратов калия и рубидия растворимость различалась всего вдвое. И прочие соли нового элемента по своим свойствам были ближе к калиевым, чем цезиевые. Только поэтому и удалось обнаружить цезий раньше, чем рубидий, хотя в минеральных водах рубидия было во много раз больше. Рубидий был замаскирован калием так хорошо, что его открыли только в 1861 году, хотя его кларк в 100 раз больше, чем у цезия, в 8 раз больше, чем у свинца, и в 4 раза больше, чем у меди.

Через два года после спектрографического открытия рубидия Бунзен сумел выделить его в свободном виде. Сначала ему удалось восстановить до металла гидротартрат рубидия, нагревая его с сажей. Затем он разложил электрическим током расплавленный хлорид рубидия — так же, как несколькими годами ранее хлорид лития.

Новый серебристо-белый металл, мягкий, очень легкий (плотность 1,5) и чрезвычайно легкоплавкий ( $39^{\circ}\text{C}$ ), оказался по своей активности средним между калием и цезием. На воздухе он моментально воспламенялся, с серой и фосфором соединялся со взрывом, вступал в реакцию с азотом и золотом, уже при слабом нагревании разрушал стекло.

В 1886 году Гейдельбергский университет праздновал свое пятисотлетие. Во время парадного обеда Бунзен — ему было тогда уже 75 лет — задремал, утомленный длинными торжественными речами. Но когда один из ораторов произнес уж очень громкий тост, Бунзен раскрыл глаза и сказал: «Мне приснилось, что я уронил пробирку с рубидием».



Цепочка спектрографических открытий шестидесятих годов была более скромной, чем длинная цепь открытий, сделанных в начале века с помощью электролиза, а затем с помощью калия. Наиболее распространенные щелочные, щелочноземельные металлы, кремний, алюминий,— все это были, так сказать, пенки. Ко времени открытия спектрального анализа эти пенки были уже сняты. Остались неоткрытыми элементы, сравнительно мало распространенные на нашей планете.

Один такой редкий элемент обнаружил англичанин Уильям Крукс. Первая химическая работа Крукса была посвящена соединениям селена, и у него в лаборатории хранилась банка с осадками, оставшимися после извлечения этого родственника серы. А исходное сырье было получено им на сернокислотной фабрике в Саксонии. Крукс не выбрасывал осадки по той причине, что собирался извлечь из них теллур. Как только появились первые сообщения о спектральном анализе, Крукс смастерил свой спектроскоп. Внеся в пламя горелки спектроскопа крупницу того самого осадка, в котором должен был находиться теллур, и не обнаружив в спектре линий, принадлежащих этому элементу, он был несколько разочарован. Но зато в спектре оказалась ярко-зеленая линия, о которой никто не сообщал.

Поняв, что ему посчастливилось обнаружить новый химический элемент, Крукс принялся исследовать осадки обычными химическими методами и довольно быстро получил черный порошок нового вещества. Следуя примеру Бунзена и Кирхгофа, он назвал это вещество в соответствии с цветом спектральной линии таллием (от греческого слова «таллос» — молодая зеленая ветвь). 30 марта 1861 года в журнале «Chemical News» появилось сообщение об открытии Круксом нового элемента. Несколько образцов металлического таллия Крукс экспонировал на Международной выставке 1862 года.

В апреле 1862 года профессор химии Лилльского университета Клод Огюст Лами подверг спектральному

анализу шламы свинцовых камер одного из французских предприятий, выпускавших серную кислоту, и тоже обнаружил зеленую линию, принадлежавшую неизвестному элементу.

На заводе при сжигании пиритов таллий возгорялся вместе с серой, мышьяком и селеном и оседал в свинцовых камерах в виде сульфата. Лами экстрагировал этот осадок горячей водой, а затем осадил соляной кислотой хлорид таллия. Очистив хлорид многократной перекристаллизацией, он затем разложил это вещество электрическим током и получил слиток металла, по внешнему виду, мягкости и легкоплавкости напоминавший свинец.

Однако свойства соединений таллия оказались куда более разнообразными, чем у соединений свинца. Его гидроокись походила на едкий натр или едкое кали — обладала сильными основными свойствами и прекрасно растворялась в воде. И карбонат таллия весьма напоминал соду и поташ. Но хлористый таллий напоминал не поваренную соль, а хлорид серебра: был желтого цвета, растворялся очень слабо. Были обнаружены и соединения таллия, имеющие кислотные свойства.

Такого противоречивого металла химики еще не встречали. Один из них, француз Жан Батист Дюма, даже заявил, что среди химических элементов таллий занимает то же место, какое в животном мире занимает утконос.

## **БЕЗ НАРУШЕНИЯ ТРАДИЦИИ**



Когда известие о том, что в саксонских шламах содержится новый элемент таллий, достигло главной цитадели саксонской химии — Фрейбергской горной академии, инспектор этой академии профессор Фердинанд Рейх (между прочим, ученик Штромейера) занялся поисками таллия в саксонских полиметаллических рудах. Самым распространенным минералом в этих рудах была цинковая обманка. С нее Рейх в 1863 году и начал.

После обжига цинковой обманки, необходимого, чтобы удалить из нее серу и мышьяк, он растворил оставшийся продукт в соляной кислоте и, осадив хлорид цинка, решил подвергнуть его спектроскопическому анализу. Но тут возникло неожиданное осложнение: профессор Рейх страдал дальтонизмом. Новые линии он мог заметить голько по их положению на шкале, а это, конечно, было гораздо труднее, чем по цвету и положению одновременно. Поэтому он поручил провести спектральный анализ своему ассистенту Иеронимусу Теодору Рихтеру. Рихтер сразу же увидел в спектре переданного ему Рейхом вещества новую линию синего цвета, а затем и вторую, такую же. Они явно отличались от небесно-голубых полосок цезия и от других линий в синей части спектра, например некоторых линий стронция. Подобным цветом обладал только знаменитый заморский краситель индиго.

Спектры свидетельствовали: в цинковой обманке есть новый элемент. По цвету характерной спектральной линии Рейх и Рихтер назвали его индием.

Когда они осадили гидроокись нового металла и получили его соли, оказалось, что эти соединения окрашивают пламя в яркий сине-фиолетовый цвет; и без всякого спектроскопа было видно, что это соединения индия.

Первые образцы металлического индия Рейх и Рихтер сумели приготовить уже в 1867 году, нагревая смесь окиси индия с содой и древесным углем. Но достаточно чистого металла получить не удалось. Тогда они нашли более удачный метод его получения — восстановлением окиси индия в токе водорода или светильного газа и последующим плавлением металла с флюсом — цианидом калия. Чистый индий оказался ярко-белым, как алюминий, тяжелым, как железо, летучим, как теллур, легкоплавким, как олово, и ядовитым, как мышьяк.

По своему положению в Менделеевской таблице индий — ближайший аналог таллия, а кларк у него на порядок меньше. Так что и показаться на люди он, по всем правилам, должен был вскоре после таллия.

Приятно, когда традиции не нарушаются.

Открытием индия завершился огромный исторический период, в течение которого исследователи обнаруживали новые элементы, как правило, неожиданно для себя и для других. В этом смысле можно утверждать, что новые, ранее не известные элементы обнаруживали случайно. Но только в этом смысле, потому что, как мы видели, объективно очередность открытий не была произвольной. Когда будет открыт тот или иной элемент, зависело от его химических свойств и его распространенности.

Впрочем, и с этой оговоркой далеко не все элементы исследователи открывали совсем неожиданно для себя. Во многих случаях они подозревали, что в этом или ином веществе содержится новый элемент. Наиболее яркие примеры — открытие щелочных и щелочноземельных металлов, открытие кремния, алюминия, бора. Предположение о наличии в природе этих элементов было высказано еще до того, как их удалось выделить.

И все же вплоть до самого конца 60-х годов прошлого века ни один химик, даже самый проникательный, не имел ни малейшего представления о том, сколько еще имеется в природе неоткрытых элементов и что представляют собой эти пока неизвестные элементы. Положение радикально изменилось только после того, как был открыт Периодический закон — основной закон химии.

Опираясь на этот закон, великий русский химик Дмитрий Иванович Менделеев, а вслед за ним и другие ученые сумели определить, сколько и каких именно элементов существует еще в природе, где и как их нужно искать.

Наступило новое время — время целенаправленного поиска элементов, еще не занявших отведенные им клетки в Менделеевской таблице. Но это уже тема другой книги.

## Рекомендуемая литература

1. Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века. М., Наука, 1980.
2. *Джуа М.* История химии. М., Мир, 1975.
3. *Диогенов Г. Г.* История открытия химических элементов. М., Учпедгиз, 1960.
4. Популярная библиотека химических элементов. Книга первая и вторая. М., Наука, 1977.
5. *Сиборг Г. Т., Вэлленс Э. Г.* Элементы вселенной. М., Физматгиз, 1962.
6. *Таубе П. Р., Руденко Е. И.* От водорода до ...? Высшая школа, 1964.
7. *Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д.* Как были открыты химические элементы. М., Просвещение, 1980.
8. *Фигуровский Н. А.* Открытие элементов и происхождение их названий. М., Наука, 1970.

**Валентин Рич**

**ОХОТА  
ЗА ЭЛЕМЕНТАМИ**

Редактор  
Г. Н. ГОСТЕЕВА

Художественный редактор  
Н. В. НОСОВ

Художник  
Ю. П. ТРАПОКОВ

Технический редактор  
В. В. ЛЕБЕДЕВА

Корректоры  
И. М. АВЕЙДЕ, Т. С. ВАСИНА

ИБ № 112

Сдано в наб. 06.05.82. Подп. в печ. 06.08.82.  
Т-13998. Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 8,82. Уч.-изд. л. 8,74. Усл. кр.-отт. 9,03. Зак. № 201. Цена 30 коп. Изд. № 917. Тираж 25 000.

Ордена «Знак Почета» издательство  
«Химия».  
107076, Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.



