

А. А. ОЛЕШКО,
В. В. МАЛИШЕВ,
Н. Ф. КУЩЕВСЬКА



БЛАГОРОДНІ ТА ТУГОПЛАВКІ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ: ІСТОРИЧНІ АСПЕКТИ ЇХ ВІДКРИТТЯ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІДКРИТИЙ МІЖНАРОДНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РОЗВИТКУ
ЛЮДИНИ «УКРАЇНА»

**А. А. ОЛЕШКО, В. В. МАЛИШЕВ,
Н. Ф. КУЩЕВСЬКА**

БЛАГОРОДНІ ТА ТУГОПЛАВКІ ХІМІЧНІ
ЕЛЕМЕНТИ:
ІСТОРИЧНІ АСПЕКТИ ЇХ ВІДКРИТТЯ

Навчальний посібник

*Для школярів та студентів, викладачів і фахівців, які зацікавлені
історією та розвитком хімії, металургії, матеріалознавства
та нанотехнологій*

КИЇВ
Університет «Україна»
2018

УДК 001.894:661.8
О-53

Рекомендовано до друку
Науково-методичною радою
Відкритого міжнародного університету розвитку людини «Україна»
(протокол № 7 від.11. 2018 р.)

Рецензенти:

Астрелін І. М., заслужений діяч науки і техніки України, доктор
технічних наук, професор Національного
технічного університету України «Київський
політехнічний інститут».

Ковальченко М. С., доктор технічних наук, професор Інституту
проблем матеріалознавства НАН України.

Олешко А. А., Малишев В. В., Кущевська Н. Ф.
О-53 Благородні та тугоплавкі хімічні елементи: історичні аспекти їх
відкриття: нач. посіб. / Олешко А. А., Малишев В. В., Кущевська Н. Ф., –
К. : Університет «Україна», 2018.– 160 с.
ISBN 978-966-388-573-5

У навчальному посібнику описано історію відкриття
благородних та тугоплавких хімічних елементів, їх властивості та
застосування. Цей матеріал знайомить читачів з цікавими фактами,
історіями, легендами, міфами, розповідями та різноманітними подіями.
Розглянуто історичні аспекти відкриття кожного хімічного елемента
та можливість їх використання в майбутньому.

Книга призначена для найширшого кола читачів: учнів,
студентів, викладачів, спеціалістів – всіх, хто цікавиться історією та
УДК 001.894:661.8

ЗМІСТ

Вступ.....	4
До читача.....	6
Срібло (аргентум) – метал давніх професій або із санскритського «білий, світлий»	9
Золото (аурум) – «цар металів» та метал царів або від латинського «аурога» - богиня ранньої зорі.....	20
Платина – не суміш металів, а новий хімічний елемент чи «погане срібло».....	35
Паладій – незвичайний спосіб звістки про відкриття металу або на честь давньогрецької богині мудрості Афіни Палади.....	47
Осмій – родом із «двійні» Теннанта або з грецької – «запах».....	57
Іридій – усі барви веселки або грецькою «іріодейс» - «веселковий».....	62
Реній – приголомшлива експериментальна робота або названо на честь ріки Рейн	71
Молібден – метал якісних сталей та спеціальних сплавів або від грецького слова «молібдос».....	76
Вольфрам – метал, який дає світло, або від назви каменя, що «пожирає олово, як вовк вівцю».....	89
Цирконій – «одяг» уранових стрижнів у ядерній енергетиці або від персидського слова «заргун» - золотистий.....	99
Титан – вічний матеріал або на честь цариці ельфів Тітанії.....	111
Хром – найважливіший легуючий компонент сталі та сплавів або з грецької «хрома» - «забарвлення».....	121
Ванадій - «вітамінна добавка» для сталі або на честь прекрасної богині Ванадіс.....	130
Тантал – метал металургії, хімічної промисловості та медицини або на згадку про «муки» відкривача елемента.....	139
Ніобій- метал металургійної промисловості або на честь дочки Тантала- богині смутку та страждань.....	147
Список літератури	159

ВСТУП

У суперечці народжується істина. Зазвичай, вона перебуває між двома альтернативними точками зору. Подібні ситуації виникали і в суперечках авторів даної книги при пошуку, систематизації та узагальненні матеріалу. «Каменем спотикання» було чотири суперечливі моменти.

В якому вигляді краще представити матеріал? У вигляді окремих нарисів, чи статей про кожного із «героїв» або окремих розділів, які розповідали б про певні групи «героїв», при визначенні яких враховувались би їх «родинні» хімічні зв'язки? Значний обсяг матеріалу, тісний взаємозв'язок його окремих частин підказали нам доцільність видання книги про благородні та тугоплавкі хімічні елементи.

В якому порядку розмістити матеріал? У порядку «розселення» металів у їх спільному «домі» – Періодичній системі елементів – чи в порядку цікавості фактичного матеріалу? Нам здалося цікавим та обґрунтованим розміщенням благородних та тугоплавких металів за мірою «знайомства» людини з ними – у хронологічному порядку їх відкриття. Слід зазначити, що цей порядок не претендує на істину в останній інстанції, хоча б тому, що чимало дат відкриття елементів і пріоритету першовідкривачів через давність років або через відсутність достовірності деяких історичних фактів досі суперечливі.

Як краще подати матеріал? В якому стилі та жанрі? Чи повинен він мати лише науковий характер із портретами та фотографіями першовідкривачів і вчених, історичними фактами і схемами, побудовою приладів і обладнання, з якими можна ознайомитися у хімічних енциклопедіях і підручниках, чи пізнавально-розважальний з цікавими, інколи суперечливими, моментами «біографій» металів, ілюстраціями, які запам'ятовуються тощо.

Чи переважувати книгу складними хімічними формулами і рівняннями реакцій, які можуть одразу ж «відлякати» читача, не «озброєного» відповідними знаннями з хімії? Так, зазвичай, буває зі студентами, яким спочатку хімія здається чимось незрозумілим і недосяжним. Ми живемо в дуже цікавий час. На наших очах людина освоює Всесвіт, оволодіває енергією атома, створює «думаючі машини», все глибше проникає в таємниці живої клітини. Виникають надзвичайно цікаві галузі науки і техніки. Але сфера людської діяльності, пов'язана з відкриттям хімічних елементів, їх

сполук, новими галузями їх застосування не менш цікава та пізнавальна, ніж космонавтика, ядерна фізика, кібернетика, мікробіологія, виготовлення нових сучасних приладів та обладнання, наноматеріалів та нанотехнологій.

На зорі цивілізації людство було знайоме лише з деякими металами. Минали століття, відкривалися усе нові й нові елементи, розширювалось коло металів, яке використовувались людиною у повсякденному житті. Одні метали одразу ж після свого відкриття завойовували визнання вчених та інженерів, інші – у зв'язку з дуже «мізерним» вмістом у земній корі, складними технологічними процесами одержання та браку інформації про їх властивості чимало років не знаходили практичного використання. XX і XXI століття ознаменувалися бурхливим розвитком науки і техніки, потрібні були зовсім нові матеріали з унікальними і неповторними властивостями. Вчені звернули свою увагу на рідкісні, тугоплавкі метали, пошук невідомих властивостей вже давно знайомих металів.

Автори не прагнули повідомити читачам систематичні відомості про кожний з описаних хімічних елементів. «Біографії» металів містять чимало фактів, кумедних історій, легенд, міфів, курйозних подій, так чи інакше пов'язаних з їх пошуком і відкриттям, вивченням та використанням. Познайти читача з деякими сторінками цих «біографій», розповісти про важкі шляхи пошуку і відкриття хімічних елементів, невідомий та дивний світ металів – призначення даної книги.

У книзі ви зустрічаєтеся з реальними і видуманими персонажами, міфологічними героями, філософами, дослідниками природи, мандрівниками, ремісниками, металургами, історичними і політичними діячами, письменниками, винахідниками, вченими. Це знайомство, зазвичай, відбувається на фоні реальних історичних подій. Цікаві сюжети – це лише фон, на якому автори знайомлять читачів з відкриттям хімічних елементів, досягненнями хімії, фізики, металургії, нанотехнологій, новими явищами, процесами та матеріалами.

Не один майбутній великий учений або інженер робив свої перші кроки до вершин науки і техніки, визнання і слави під враженням таких книг. Авторі переконані, що книга «Благородні та тугоплавкі хімічні елементи: історичні аспекти їх відкриття» допоможе молодому поколінню знайти відповіді на головні життєві питання: «Ким бути?» та «Як досягти життєвих цілей?».

До читача

«Человек не может обойтись без металлов ..., если бы не было металлов, люди влачили бы самую омерзительную и жалкую жизнь среди диких зверей. Они вернулись бы к желудям и лесным яблокам и грушам, питались бы травами и кореньями, когтями выгребали бы себе логовища, чтобы лежать в них ночью, а днем бродили бы там и сям по лесам и полям, подобно зверям. Поскольку же такой образ жизни совершенно недостойн человеческого разума, самого лучшего дара природы, неужели кто-либо окажется столь глуп и упрям, чтобы не согласиться, что металлы необходимы для пропитания и одежды и что они вообще служат для поддержания человеческой жизни?»

Георг Агрикола «О горном деле и металлургии»

«Металлы дают укрепление и красоту важнейшим вещам, в обществе потребным ... Ими защищаемся от нападения неприятеля, ими утверждаются корабли и силою их связаны, между бурными вихрями в морской пучине плавают. Металлы отверзают недра земное к плодородию; металлы служат нам в ловлении земных и морских животных для пропитания нашего ... И кратко сказать, ни едино художество, ни едино ремесло простое употребление металлов миновать не может».

М.В. Ломоносов «Слово о пользе химии»

Важко не погодитися зі значною роллю металів у нашому житті, про яке згадували німецький мислитель XVI століття, автор багатьох робіт з металургії Георг Агрикола та видатний учений М.В. Ломоносов. З того часу, як кам'яний вік склав свої повноваження епосі міді, метали вірою та правдою служать людству, допомагаючи йому оволодівати таємницями природи, будувати та творити, підкорювати стихію, створювати матеріальні цінності, чудові машини та механізми, предмети домашнього вжитку тощо.

Світ металів надвичайно багатий і цікавий. Серед них є давні друзі людини: мідь, залізо, золото, срібло, свинець, олово, ртуть. Ця дружба налічує вже тисячі років. Але є і такі метали, знайомство з якими відбулося лише в останні десятиліття. У «давніх» металів багата історія зі значною кількістю та різноманіттям легенд, міфів, історичних фактів, а про «нові» метали написано поки що лише невеликі замітки чи нарис. Дивні і різноманітні властивості металів.

Ртуть, наприклад, не замерзає навіть при тридцятиградусному морозі, а вольфрам не боїться найпалкіших обіймів полум'я. Срібло і мідь охоче проводять електричний струм, а титану не до вподоби це заняття. Літій удвічі легший води і при всьому бажанні не може потонути, а осмій – найважчий із металів – каменем піде на дно, оскільки його щільність у двадцять з лишком разів вища, ніж у води. Алюмінієм багата наша планета, а францій настільки рідкісний, що його вміст у земній корі.

Важко навіть уявити, що сталося би зі світом, який оточує нас, якби раптом зникли метали. Не стало б заліза – ми б залишились без автомобілів і поїздів, сталевих мостів і верстатів, залізобетонних конструкцій; без алюмінію немислима сьогодні авіація та будівництво; зникне мідь – і різко скоротиться асортимент електротехнічної продукції; не виявиться вольфраму – погаснуть мільярди електричних лампочок; без хрому та нікелю покриється іржею нержавіюча сталь; без урану немислиме енергетичне майбутнє людства ... І такі приклади можна продовжувати безкінечно.

Майже у кожного метала є чималі «персональні заслуги» перед сучасною технікою. Можна впевнено стверджувати, що з кожним роком будуть постійно розширюватись масштаби виробництва та споживання практично всіх промислових металів, учені створять чимало нових металічних матеріалів, та й «старі» метали та сплави розкриють нові несподівані грані своїх надзвичайних властивостей. Хто знає, наприклад, які властивості продемонструють нам уже найближчими роками різноманітні металічні «стекла» - метали, які затверділи в аморфному стані? Воістину унікальну здатність «пам'ятати» свою первісну форму виявив диво – сплав нітінол та ряд інших аналогічних сплавів. Безмежні перспективи наноконпозиційних матеріалів, важливими компонентами яких є метали, сплави, хімічні сполуки металів. На принципово новий рівень розуміння та оволодіння таємницями природи виводять сучасні нанотехнології. Можна не сумніватися, що в недалекому майбутньому метали збережуть свої цільні позиції, залишаться основою нашої матеріальної культури.

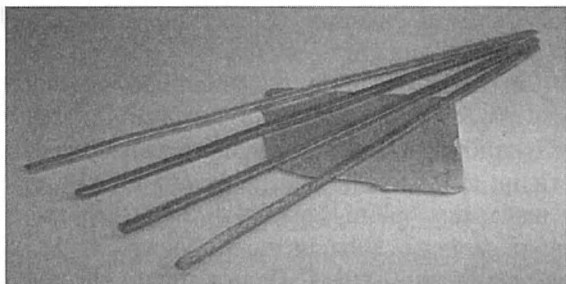
Про «долю» найважливіших благородних та тугоплавких металів розповідає ця книга, яку ми із задоволенням представляємо читачам. Переконані, що вона зацікавить не лише тих, хто лише починає відкривати для себе світ науки, але і всіх тих, хто користується кожною наданою можливістю розширити свій кругозір.

У цій книзі Ви прочитаєте :

- про найдавніші професії срібла та викуп князя Ігоря з полону;
- про загрозу смерті від золотоносного дару та кам'яний костюм золотого Будди;
- що золото буває «гнилим» , «жаб'ячим» про платинові дзеркала та страту вождя ацтеків;
- що при народженні «дитини» заглядають у грецькі «святці», як елемент дав привід для існування гіпотези інопланетного походження земного життя;
- що камінь «пожирає олово, як вовк вівцю», про «самокал Мюшета» та родоначальника твердих сплавів;
- про коштовні камені епохи Олександра Македонського , як «брати» зустрілись лише через півтора століття та , як «близнюк» псує «кров»;
- як титан зупинив руйнування древнього Акрополя , як ложка дьогтю псує бочку меду та , чи може експеримент тривати тисячу років;
- як Воклен випередив Клапрота та , як з металів можна робити «коктейлі», про «сибірський червоний свинець»;
- які «вітамінні добавки» полюбає сталь, як богиня краси Ванадіс чоловіка обирала та , як Генрі Форд займався промисловим «шпигунством»;
- про гріхи та муки Тантала, як народжуються і розділяються близнюки та , як можна починати працювати на 101-му році життя;
- як можна «підмочити» наукову репутацію, про таємничий подарунок небес на землі – легендарний паладій і «вітамінізування» титану паладієм;
- про немілість до похресника, неприємний та дратівний запах благородного металу, як родичка великого поета допомогла Менделєєву;
- як взяття Бастилії призвело до введення метричної системи, як іридій допомагав платині на «іспитах» та , як «знатне походження» забезпечує становище у «суспільстві»;
- про Періодичну систему і розподіл у ній «житла», схожість «характерів» батька і доньки – бога Тантала та богині Ніоби, початок трудової діяльності металу у відвалах;
- чи крутиться колесо історії назад, як привернути увагу фортуни, про «артилерію» Ернста Резерфорда та допомогу Нобелівського лауреата.

Срібло (аргентум) - метал найдавніших професій або із санскриту - «білий, світлий»

Найдавніша професія срібла і «священні посудини» Кіра. — Олександр Македонський змушений відступити. — Друга найдавніша професія. — Дві тисячі срібних гривень за князя Ігоря. — Закони грошового обігу непідвладні навіть монархам. — Таємний монетний двір. Сервіз вагою у 2 тонни. — На згадку про перемогу над Наполеоном. — Спосіб отримати зображення на світлочутливих матеріалах. — Кращий за відбивною здатністю, електро- і теплопровідністю. — Під знаком Місяця. — Срібна річка і Аргентина. — Срібний острів. — Коли кролик допомагає знайти клад вікінгів. — Розповсюдження у природі, отримання, застосування та фізіологічна дія.



«Магічна» водоочищуюча дія срібла вважається найдавнішою професією цього металу, з якою він не розлучається і до наших днів. Античний історик Геродот розповідає, що в VI столітті до н. е. персидський цар Кір під час своїх численних походів зберігав питну воду в срібних «священних посудинах». В індійських релігійних книгах також зустрічаються згадки про те, як знезаражували воду, занурюючи в неї розжарене срібло. У багатьох країнах існував звичай при освяченні колодязів кидати в них срібні монети.

А ось і пізніший приклад. Здобуваючи одну перемогу за іншою, військо Олександра Македонського нестримно просувалося на схід. Підкорені Персія та Фінікія, Єгипет і Вавилон, Бактрія та

Согдіана. У 327 р. до н. е. греки вторглися до Індії. Здавалося, немає такої сили, яка могла б зупинити грізну армію великого полководця. Але раптом серед грецьких воїнів почалися важкі шлунковокишкові захворювання. Виснажені та знесилені солдати збунтувалися, вимагаючи повернення додому. Як не вабило царя прагнення завоювати нові землі, він змушений був повернути назад. Грецькі воєначальники у походах ділили з рядовими воїнами всі тяготи, але хворіли у багато разів рідше. Більше двох тисячоліть знадобилося вченим, щоб знайти причину цього загадкового явища. Виявляється, солдати грецької армії пили з олов'яних келихів, а воєначальники — із срібних. Срібло ж має чудову властивість: будучи розчиненим у воді, воно вбиває хвороботворні бактерії, які знаходяться в ній. От чому армійські воєначальники менше хворіли, ніж пересічні воїни. Друга найдавніша властивість срібла полягала в тому, щоб бути мірилом цінності, слугувати грошима. І цим воно є і зараз. Перші срібні монети з'явилися за декілька століть до нашої ери. У Стародавньому Римі, наприклад, як свідчить Пліній Старший, монети зі срібла — динарії — почали чеканити в 269 р. до н. е. Із середини I століття до н. е. на римських динаріях, зазвичай, зображали профілі імператорів. Першим із них такої честі удостоївся Юлій Цезар. Навіть імператор Квінтілл, якому випало у 270 р. бути на цій високій посаді всього сімнадцять днів, встиг залишити нащадкам срібні монети зі своїм зображенням. На Русі власні срібні монети з'явилися приблизно в IX–X століттях. Збереглися «срібняки» князя Володимира. На одному боці їх зображений князь, який сидить на престолі («столі»), а на іншому — родовий знак. Напис на монеті свідчить: «Володимир на столі, а це його срібло». У XII і XIII століттях давньоруські монети зникли з обігу. До цього часу об'єднані в Київську Русь землі знову розпалися на окремі князівства і чеканка єдиної для всієї країни монети припинилася. Цей час історики називають безмонетним періодом. Грошима знову слугували злитки срібла гривні, які важили 200 грам. Купівельна спроможність такої грошової одиниці була дуже висока: за одну гривню віддавали двісті білячих шкірок. А за князя Ігоря, котрий потрапив у 1185 р. у полон до половців, ті, як стверджує стародавній літописець, зажадали викуп у дві тисячі срібних гривень.



Громіздка та важка гривня не завжди була зручною для розрахунків — адже доводилося не тільки князів викупляти, але здійснювати менш значні фінансові та торгові операції . Потрібна була дрібніша монета — гривні стали рубати навпіл. Так з'явилися рублі. Монголотатарське іго також затримало відновлення чеканки давньоруських грошей . В обігу була срібна монета — диргема, яка випускалася Золотою Ордою, або денга (татарською «денга» — дзвінкий). Поступово слово «денга» перейшло в нашої мові в «гроші». Лише в середині XIV століття, коли народу вдалося ослабити монголотатарське іго, на Русі знову стали чеканити власні монети. У 1534 р., під час правління Олени Глинської — матері Івана Грозного — було створено єдину для всієї російської держави грошову систему. На дрібній срібній монеті зображали вершника з мечем, тож монети отримали назву мечових. На грошах більшого номіналу, теж срібних чеканили вершника, озброєного списом. Такі монети стали називати російською мовою «копейними» — звідси і походить слово «копійка». Зараз уже важко дійти до істини, але, ймовірно, з появою перших грошей з'явилися і перші фальшивомонетники. Під

час розкопок одного з поселень вікінгів англійські археологи знайшли старовинну арабську монету, випущену тисячу років тому. На перший погляд, вона була срібною. Проте, аналіз, проведений за допомогою рентгенівських променів, показав, що вона виготовлена з міді і лише вкрита тонким шаром срібла. Треба віддати належне майстерності стародавнього фальшивомонетника: якість його продукції була вельми високою. Немає сумніву, що його сучасники, котрі не мали в своєму розпорядженні точних методів аналізу, брали майстерно зроблені фальшиві гроші за чисту монету. До XVII століття відноситься підробка грошей, здійснена в державних масштабах. Росія вела виснажливу війну з Польщею, державна скарбниця спустошувалася. Цар Олексій Михайлович збільшив і без того великі податки, але зубожілий народ уже не в змозі був їх платити. І тоді боярин Федір Ртищев вигадав спосіб, який, як він уважав, міг збагатити скарбницю, а насправді призвів до згубних наслідків. У той час у Росії були у вжитку срібні гроші. Оскільки, свого срібла тоді російська держава не мала, гроші виготовляли з іноземних монет. Зазвичай, для цієї мети використовували західноєвропейські яхимовсталери, які чеканилися в чеському місті Яхимові. На них збивали латинський напис і ставили російський. За порадою Ртищева та інших бояр, цар спробував отримати користь з переробки. Монета коштувала скарбниці 50 копійок, а цар наказав ставити на ній рублевий знак. Разом із цим вирішили випускати і дрібніші монети з дешевої міді. Цінувати ж їх веліли, як срібні. За підрахунками царських фінансистів, ця реформа обіцяла дати скарбниці 4 мільйони рублів доходу — у декілька разів більше того, що приносили в рік усі податки. Від таких сум у царя запаморичилася голова і він звелів, не покладаючи рук, робити нові монети. Дешеві гроші наповнили Росію. Але у грошовому обігу існують свої закони, які не підвладні навіть монархам. Якщо грошей випущено більше, ніж належить, їх купівельна спроможність падає і, як наслідок, підвищуються ціни. Це і відбулося в російській державі. Простий люд дуже швидко відчув на собі наслідки царської реформи. Різко зросли

ціни на хліб та інші продукти, причому, торговці вимагали тільки срібло, яке у великих кількостях осідало лише в царських сховищах. У країні почався голод. Чаша народного терпіння переповнилася. У 1662 р. у Москві спалахнув «Мідний бунт». Повстання було жорстко придушено, але народ добився свого: мідні гроші було вилучено з обігу та замінено срібними.



Під час царювання Петра I виготовлення грошей зосередили у Московському монетному дворі, розташованому в районі, який називався Китайгородом. У 1724 р. за указом царя відкрили Монетний двір у Санкт-Петербурзі. Це підприємство — Санкт-Петербурзький монетний двір — діє понині та незабаром відзначить свій двохсотсепятирічний ювілей. Петро I вжив енергійних заходів, щоб розширити видобуток золота та срібла. Але, незважаючи на досягнуті ним результати, ще довго тривала закупівля цих цінних металів за кордоном.

Приблизно в той же час рудознавцям Акинфія Демидова — представника могутньої династії власників уральських гірничих заводів — вдалося виявити поклади срібних руд. За чинними тоді державними законами срібна руда, де б і ким вона не була знайдена, поступала у власність імператорського двору. Але Демидов не бажав розлучатися з новими багатствами. Він почав

чеканити свої монети, які нічим не відрізнялися від царських. Якщо вірити легенді, у Нев'янську — вотчині Демидових — знаходився підпільний монетний двір. Тут у підвалі високої башти прикуті до стін раби вдені вночі чеканили фальшиві гроші. Це була жаклива в'язниця, звідки ніхто не міг вийти, щоб таємниця Нев'янської башти не стала відома уряду. Незважаючи ні на що, відомості про неї все ж таки просочувалися до столиці. Але незабаром один із майстрів, рятуючись від гніву господаря, зумів утекти з Нев'янська до Петербургу. Як тільки про це дізнався Демидов, він спорядив гінців, наказавши вбити втікача, а якщо це не вдасться зробити, — скакати чимдуж до столиці та повідомити імператриці «радісну звістку» про відкриття покладів срібла. Утікач не був спійманий — довелося повідомити «радісну звістку». А для приховання таємниці монетного двору башту разом з робітниками затопили.

Срібло давня застосовували і в ювелірній справі: з нього виготовляли чайні та столові сервізи, кубки, келихи, пудрениці, табакерки та інші предмети розкоші. Велику слабкість до виробів із цього металу мала російська та французька аристократія, для якої фамільне срібло слугувало, мовби, візитною карткою, яка свідчила про знатне походження та багатство його власників. Унікальний сервіз належав графу Орлову: до нього входило 3 275 предметів, на виготовлення яких витратили близько двох тон чистого срібла!

Із чистого срібла виготовлена величезна люстра Успенського собору, що є одною чудовою пам'яткою архітектури, розташованою на території Московського Кремля. Походження її таке. Під час війни 1812 р. цей дорогоцінний метал було украдено французькими солдатами, але вивезти його з Росії їм не вдалося. Срібло відбили у ворога та на згадку про перемогу над Наполеоном російські майстри виготовили цю унікальну люстру, яка складається з декількох сот художніх деталей.

Роль металу, який прикрашає побут людини, срібло не втратило і до наших днів, але сьогодні у нього багато серйозних і важливих справ. З тих пір, як у 1839 р. французький художник і винахідник Дагер розробив спосіб отримати зображення на світлочутливих матеріалах, срібло нерозривно пов'язало свою долю з фотографією. Якнайтонший шар броміду срібла, нанесений на фотографічну плівку або папір, і є головною діювою особою в цьому процесі. Під впливом світлових променів бромід срібла розкладається. Бром при цьому хімічно зв'язується з наявним у шарі желатином, а срібло виділяється у вигляді найдрібніших

кристалів, невидимих навіть у звичайний мікроскоп. Ступінь розкладання броміду срібла залежить від сили освітлення: чим воно яскравіше, тим більше виділиться срібла. Подальша обробка (проявлення та фіксація) дозволяє отримати на плівці негативне зображення, яке потім у справжньому вигляді переноситься при друці на фотопапір. Як би не удосконалилася за більш ніж столітнє існування фотографія, вона практично немислима поки що без срібла та його сполук.

Якою б цікавою не була дія сполук срібла, фізичні властивості та технічне застосування самого металу представляє, мабуть, ще більший інтерес. Річ у тому, що срібло мало перше місце серед металів відразу за трьома показниками: за відбивною здатністю, електропровідністю та теплопровідністю. Завдяки першій із цих властивостей, срібло використовують у виробництві дзеркал. Скло, покрите якнайтоншим шаром цього металу, є не лише неодмінним атрибутом нашого побуту, але й інструментом лікарів, важливою деталлю мікроскопів, телескопів та інших оптичних приладів.

Унікальна властивість срібла проводити електричний струм і тепло роблять його практично незамінним у багатьох електро і радіотехнічних пристроях. Дріт із цього металу можна зустріти в точних фізичних приладах, він слугує матеріалом для клемо чутливих реле, срібними припоями сполучають важливі елементи різної апаратури. Для цієї мети срібло використовували ще стародавні майстри: у гробниці Тутанхамона виявили мідні труби, частини яких спаяні сріблом. У численних автоматичних пристроях, космічних ракетах і підводних човнах, обчислювальних машинах і ядерних установках, засобах зв'язку і сигналізації неодмінно є контакти. За свою тривалу службу кожен з них спрацював мільйони разів. Щоб витримати таке колосальне навантаження, контакти повинні бути зносостійкими, надійними в експлуатації, відповідати ряду електротехнічних вимог. Матеріалом для контактів, зазвичай, слугує срібло. Особливо високі якості воно проявляє, якщо до нього додати рідкоземельні елементи. Термін роботи таких контактів зростає у декілька разів.

Ще одна особливість срібла — дивовижна пластичність, з нього можна виготовити прозорий лист завтовшки всього в чверть мікрона (тобто 0,00025 міліметра), а срібна крупиця вагою 1 грам може перетворитися на найтонший дрітпавутину завдовжки близько 2 кілометрів!

Чисте срібло — красивий білий метал. Завдяки його світлому

блиску стародавні асирійці називали його металом Місяця і вважали священним, подібно до того, як єгиптяни поклонялися жовтому металу Сонця — золоту. Знаком молодого Місяця срібло позначалося в алхімічній літературі. Латинська назва елемента «аргентум» походить від запозиченого із санскриту слова «білий, світлий».

Цікавим є пов'язаний зі сріблом факт, коли велика річка і навіть ціла держава отримали назву на честь металу. Географічна карта не раз була підказкою при виборі імен для тількищо відкритих хімічних елементів. Погляньте на таблицю Менделєєва — германій і францій, європій і америцій, скандій і каліфорній. Таких прикладів безліч, а ось протилежний випадок унікальний. Сталося це понад чотири з половиною сторіть тому. На початку XVI століття іспанський мореплавець Хуан Діас де Соліс, плаваючи уздовж берегів Південної Америки, виявив гирло великої річки, яку він, без зайвої скромності, назвав своїм ім'ям. Через дванадцять років угору за течією цієї річки довелося пливати капітану Себастьяну Каботу. Він був вражений кількістю срібла, яке його матроси награвували у місцевих жителів. Кабот вирішив назвати її Ла Платою, тобто срібною (іспанською «плата» — срібло). Звідси згодом пішла назва всієї країни. На початку XIX століття панування Іспанії закінчилося, і, щоб не згадувати про цей сумний період, жителі країни латинізували її назву. Так на географічних картах з'явилося слово «Аргентина».

Існує й інша легенда, де срібло також фігурує, як «хрещений батько» географічної назви. У 1577 р. від берегів Англії відійшла група кораблів, якими командував новоспечений адмірал Френсіс Дрейк. Високий морський чин було подаровано йому королевою Єлизаветою за багаторічну і плідну... піратську діяльність. Та і метою нового плавання з таємного благословення королеви був грабіж тих міст тихоокеанського узбережжя Південної Америки, яка належать Іспанії. Єлизавета та її вельможі розраховували нажитися за допомогою відомого пірата. Протягом довгих місяців ескадра Дрейка борознила моря і океани, «сумлінно» грабуючи на благо королеви мирні кораблі. У численних штормах і баталіях Дрейк втратив чотири кораблі з п'яти, але його флагман

«Золота лань», відомий своїми зухвалими і раптовими нальотами, як і раніше, жахав жителів прибережних міст. Одного разу надвечір, коли вже стемніло, пірат з'явився поблизу Калья, де стояло на рейді близько тридцяти іспанських суден. Сміливості

Дрейку було не позичати. Корабель увійшов до гавані і простояв всю ніч поруч із кораблями супротивника. Іспанські моряки, що неабияк наковталися рому, далеко за північ веселилися на палубах і голосно міркували про кораблі, які незадовго до цього покинули порт з цінними вантажами. Один з них, за словами моряків, був набитий під зав'язку скарбами. Дізнавшись про це, Дрейк без зволікання знявся з якоря і кинувся навздогін. Біля берегів Еквадору іспанський галеон було взято на абордаж і його скарби перекочували в трюми «Золотої лані». Далекоглядний Дрейк розумів, що на корабель чекає ще довге плавання. Не виключено, що іспанці спробують повернути захоплені піратами багатства, які вони, у свою чергу, награвували у населення Південної Америки. Хід переобтяженого цінним металом корабля зменшився. Що переможе: здоровий глузд або жадібність? Дрейк ухвалив правильне рішення і десятки тонн срібла полетіли в океанські води. На згадку про срібні скарби, з якими йому довелося розлучитися, адмірал-пірат назвав острівця, який знаходився неподалік, Ла Платою.

Цей випадок, зрозуміло, далеко не єдиний, коли золото, срібло та інші коштовності опинилися на морському дні. За багатовікову історію мореплавства тисячі кораблів з різних причин відправлялися в морську безодню, деколи забираючи із собою незліченні багатства. Вони то споконвіку і не дають спокою численним шукачам скарбів. Срібні скарби досить часто відшуковують і на суші. Не так давно, наприклад, тисячу арабських срібних монет знайшли на шведському острові Готланд, причому досить цікавих обставин. Знайшов його... звичайний сірій кролик, який побажав відрити собі нору в околицях невеликого містечка Бюрс. У ході «будівництва» підземних тунелів на звіра раптом обрушився град металевих круглячків. Бідолашна тварина доклала чимало зусиль, щоб викинути їх подалі з нори. Незабаром їх побачили археологи, які проводили розкопки на острові. Монети передали до Стокгольмського історичного музею і фахівці зуміли розкрити таємницю цього кладу. Виявляється, що за старих часів Готланд був одним з багатючих торгових центрів Європи, куди з'їжджалися купці з багатьох країн. Сотні і тисячі срібних монет переходили з рук в руки, але деколи накопичувалися у торговців. Іноді ці багатства потрапляли до рук вікінгів, які здійснювали походи на острів з метою грабежів. За переказами, скарб, знайдений кроликом, був заритий у землю в ті далекі часи одним з проводирів вікінгів Ставером. І ось що цікаво: впродовж

багатьох десятиліть народні прекази стверджували, що нібито приблизно півтора століття тому захмілілому готландському селянинові приснився чорт, який дав йому жменю срібних монет зі скарбу Ставера та під великим секретом повідомив, що через п'ять поколінь люди знайдуть увесь скарб, прихований могутнім вікінгом. Чи мала ця легенда які-небудь реальні підстави — важко сказати. Але як би там не було, саме через п'ять поколінь на тому місці, яке фігурувало в легенді, скарб було виявлено. Незрозуміло тільки одне: чому чорт вирішив приховати від селянина таку важливу обставину, що головну роль у цій знахідці призначено зіграти звичайному кроликові.



Срібло — метал м'який і ковкий. Відбивна здатність срібла 94%, температура плавлення 964°C , щільність $10,5\text{ г/см}^3$.

Вміст срібла в земній корі $7 \cdot 10^{-6}\%$ за масою. Зустрічається в саморідному вигляді. Відомо більше 60 срібломістких мінералів, серед них: аргентит Ag_2S , кераргірит AgCl , піраргірит $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$ і прустит $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$, галогеніди срібла, антимоніди та арсеніди. Родовища срібла поділяють на власне срібні руди (вміст срібла вище 50%) і комплексні поліметалічні руди кольорових і важких металів (вміст срібла до 10–15%). Комплексні родовища забезпечують 80% видобутку срібла. Основні родовища таких руд зосереджені в Мексиці, Канаді, Австралії, Перу, США, Болівії та Японії.

Для отримання срібла дуже високої чистоти (99,999%) його піддають електрохімічному рафінуванню в азотній кислоті або розчиненню в концентрованій сірчаній кис лоті. При цьому срібло

переходить у розчин у вигляді сульфату Ag_2SO_4 . Додавання міді або заліза утворює осад металевого срібла.

Сьогодні срібло застосовують:

- ◆ як дорогоцінний метал у ювелірній справі;
- ◆ для чеканки монет;
- ◆ галогеніди та нітрат срібла використовують у фотографії, оскільки мають високу світлочутливість;
- ◆ в електротехніці та електроніці для особливо важливих сполук покриття для дзеркал з високою відбиваючою здатністю (у звичайних дзеркалах використовується алюміній);
- ◆ як каталізатор у реакціях окислення, наприклад, для виробництва формальдегіду з метанолу;
- ◆ як дезінфікуюча речовина, в основному, для знезараження води. Раніше для лікування застуди використовували розчин протаргол і коларгол, які є колоїдним сріблом.

Сфери застосування срібла постійно розширюються — це не тільки сплави, але і хімічні сполуки. Певна кількість срібла постійно витрачається для виробництва срібно-цинкових і срібно-кадмієвих акумуляторних батарей, які мають дуже високу енергощільність та масову енергоємність і здатні при малому внутрішньому електричному опорі давати при навантаженні дуже великий струм. Срібло використовується як добавка (0,1–0,4%) до свинцю при відливанні струмовідводів позитивних пластин спеціальних свинцевих акумуляторів (дуже великий термін служби — до 10–12 років і малий внутрішній опір).

Хлорид срібла використовується у хлоросрібляноцинкових батареях і для покриття деяких радарних поверхонь. Крім того, хлорид срібла прозорий в інфрачервоному діапазоні спектра, завдяки чому застосовується в інфрачервоній оптиці. Монокристали фториду срібла використовують для генерації лазерного випромінювання з довжиною хвилі 0,193 мк (ультрафіолетове випромінювання).

Срібло використовується як каталізатор у фільтрах проти газів. Ацетиленід срібла (карбід) зрідка застосовується, як могутня вибухова речовина.

Фосфат срібла використовується для виготовлення спеціального скла для дозиметрії випромінювань. Приблизний склад такого скла: фосфат алюмінію — 42%, фосфат барію — 25%, фосфат калію — 25%, фосфат срібла — 8%.

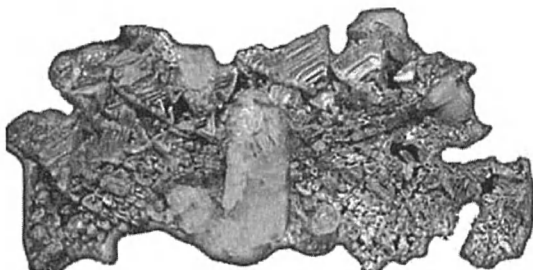
Перманганат срібла — кристалічний розчинний у воді темнофіолетовий порошок, використовується у протигазах. У деяких спеціальних випадках срібло так само застосовують у сухих гальванічних елементах таких систем: хлорносрібляний елемент, бромосрібляний елемент, йодосрібляний елемент.

Так само, як і золото, срібло є привабливим фінансовим інструментом для інвесторів і трейдерів у всьому світі.

Срібло — домішковий мікроелемент рослинних і тваринних організмів. В організмі людини загальний вміст металу становить декілька десятих грама. Фізіологічна роль срібла надзвичайно висока. Сполуки його токсичні. Попадання в організм великих доз розчинних солей срібла викликає гостре отруєння, яке некрозом слизової оболонки шлунковокишкового тракту. Перша допомога при отруєнні — промивання шлунка розчином хлориду натрію NaCl, при цьому утворюється нерозчинний хлорид срібла AgCl, який і виводиться з організму. Іон Ag^+ , потрапляючи на тіло, викликає опік.

Срібло — бактерицидне, при 40–200 мкг/л гинуть неспорові бактерії, а при вищих концентраціях — спорові. ГДК срібла в повітрі 0,1–0,5 мг/м

Золото (аурум) -«цар металів» та метал царів або з латини «*auroga*» - богиня вранішньої зорі



Загроза смерті від золотоносного дару. — Золоті усипальниці фараонів. — Золоті статуї Семіраміди для прихильності богів. — Поява золотих монет. — Оригінальне поповнення золотої скарбниці. — Непідробна віра в алхімію. — Інквізиція спалює бороди невинних. — Казкові скарби ацтеків, інків і майя. — Вкуп за возжя інків. — «Золота лихоманка». — Декілька сот мільярдів доларів на дні океану. — Хвороба, яка не значиться в жодному медичному довіднику. — Драга на зміну лотку або замість 12 000 старателів. — Самородки-рекордсмени. — Кам'яний костюм золотого Будди. — Шкурка вичинки не варта. — Бактерії-золотоласунки. — «Повернення алхімії». — Архімед викриває ювелірів-шахраїв. — Золоті нобелівські медалі в ... царській горілиці. — У вічному полоні. — Знахідка в піраміді Хефрена. — Трепанажія черепа возжя інків. — «Золоті печатки». — Блискучий і бажаний. — Із благородної «родини». — Золото: від білого до чорного. — Різноманіття сплавів. — Технології одержання.

Золото!!! ...Жоден інший метал не відігравав такої зловісної ролі у багатовіковій історії людства. За володіння ним велися кровопролитні війни, знищувалися цілі держави і народи, скоювалися тяжкі злочини. Скільки горя, страждань і мук приніс людям цей красивий жовтий метал...

Згідно з одним із міфів Стародавньої Греції першим, кому золото завдало чимало неприємностей і клопоту, був фригійський цар Мідас. Одного разу син Зевса Діоніс, бог вина та веселощів, разом із своєю численною свитою вештався прекрасною землею Фригією. Поступово від галасливої компанії відстав улюблений учитель Діоніса Силен, який сильно захмелів. Його помітили фригійські селяни, зв'язали гірляндами із квітів і привели до царя Мідаса. Той відразу упізнав у добродушному п'яньєчому старому Силена, з шаною прийняв його в палаці та десять днів бенкетував на честь високого гостя. На десятий день Мідас сам відвів Силена до Діоніса, який на radoщах пообіцяв Мідасу виконати будь-яке його бажання. І побажав цар Фригії щоб усе, до чого він би не доторкнувся, перетворювалося на золото. «Скромне» бажання Мідаса було виконано. Дорогою до палацу він обломив зелену дубову гілку і вона стала золотою, торкав рукою в полі колоски — тієї ж миті їх зерна перетворювалися на золоті, зірвав яблуко —

воно відразу заблищало золотим відливом. Радості Мідаса не було меж. Але цар сів за стіл і лише тут зрозумів, який жадливий дар випросив він у Діоніса. Від одного дотику на золото перетворювалося все — і хліб, і вино, і страви. Переляканий цар, якому загрозувала смерть від голоду і спраги, простягнув руки до неба і попросив позбавити його раніше бажаного дару. За велінням Діоніса відправився Мідас до витоків річки Пактол, чисті води якої змили з нього нещасливий дар.

Історія золота — це історія цивілізації. Перші крупички цього металу потрапили до рук людини декілька тисячоліть тому і тоді ж він був визнаний людиною дорогоцінним. Найбагатшою золотом країною стародавнього світу вважався Єгипет. Невипадков при рокопках поховань єгипетської знаті археологи знаходять багато прикрас та інших золотих предметів. Перша така знахідка датована 1907 р. В усипальниці невідомого фараона в Долині Царів поблизу Фів на лівому березі Нілу було знайдено незчисленні запаси золота. Через п'ятнадцять років англійський археолог Говард Картер виявив там же гробницю фараона Тутанхамона, який правив у XIV столітті до н. е. Тисячоліття зберегли тут безцінні витвори стародавнього мистецтва, чимало з яких виготовлено з чистого золота. Мумія юного фараона покоїлася в золотій труні, яка важила 110 кілограм. Надзвичайно гарна маска Тутанхамона, виготовлена із золота і різнокольорових виробних каменів.



Але в могили та склепи потрапляла лише дешиця тих, справді, незліченних багатств, якими були оточені володарі стародавнього світу за життя. Так, згідно з легендами, цариця Ассирії Семіраміда, щоб здобути прихильність богів, відливала з чистого золота їх гігантські зображення. Одна така статуя заввишки близько 12 метрів важила при- близно 30 тон. Ще грандіознішою була статуя богині Реї: вага майже 250 тон. Богиня сиділа на троні, біля якого якого стояли два великі золоті леви.

Приблизно два з половиною тисячоліття тому з'явилися перші золоті монети. Батьківщиною їх стала Лідія — могутня рабовласницька держава, яка була розташована в західній частині Малої Азії. Лідія вела бурхливу торгівлю з Грецією і своїми східними сусідами. Для зручності розрахунків при торгових операціях лідійці ввели в обіг золоту чеканну монету — статер, на якій було зображено лисицю, яка бігла, — символ головного лідійського бога Басарея. Після завоювання Лідії персидським царем Кіром золоті монети почали чеканити і в інших країнах Близького та Середнього Сходу. Значного поширення набули, наприклад, дарики — монети царя Персії Дарія I, на яких він зображений стріляючим із лука. Серед монархів були і такі, які вельми оригінально поповнювали золотими монетами свою скарбницю. У 1285 р. королем Франції став Філіп IV на прізвисько Красивий. Він був хитрим і жадібним правителем. Прагнучи розширити свої володіння, Філіп IV вів нескінченні війни, які вимагали багато грошей. Постійно відчуваючи фінансові труднощі, король, який не страждав, мабуть, на зайву педантичність, йшов на всілякі махінації та обман. За його таємним наказом награбовані золоті монети піддавалися на монетному дворі операції обточування. З отриманої тирси виготовляли нові монети. Такий метод «чеканки» золотих грошей дозволяв із 100 монет отримувати 110–115 та більше.

Середньовіччя ознаменувалося пишним розквітом алхімії. Спроба перетворити на золото інші метали була з давнини, але ніколи раніше вона не була такою масовою. Вдень і вночі в похмурих підземеллях кам'яних замків світилося полум'я в печахалхіміків, вируючи і переливаючись усіма барвами веселки, кипіла на вогні таємнича рідина в ретортах, задушливий дим піднімався з казанів і тиглів. Вірячи в можливість знайти чудодійний «філософський камінь» та отримати за його допомогою золото, алхіміки та їх покровителі прагнули випередити своїх конкурентів. На цьому ґрунті росло взаємне недовір'я, виникали приводи для

безглузких звинувачень у здійснених злочинах. Так, наприклад, у 1440 р. французький маршал Шахраюй де Лаваль барон де Ретц, який увійшов до історії під зловісним ім'ям Синьої Бороди, було звинувачено у вбивстві сотень дівчат, із крові яких, на думку церкви, він і його друг алхімік Франсула Прелатті виготовляли золото. На вимогу єпископа Нантського барон де Ретц і Прелатті були передані в руки інквізиції та незабаром спалені на вогнищі. Через п'ять століть, у 1925 р. під руїнами замку, де колись мешкав барон де Ретц, було виявлено кварцеву золотоносну жилу, з якої Прелатті видобував золото для Синьої Бороди.

На початку XVI століття, коли алхімічні пристрасті ще вирували в Європі, іспанські і португальські завойовники знайшли прибутковіший спосіб видобутку золота. Вони піддали варварському грабежу стародавні держави Америки, відкритої в 1492 р. Христофором Колумбом. Накопичене за багато століть ацтеками, інками, майя та іншими народами Нового Світу золото з'явилося у Європі. Конкістадорам і не снилися ті казкові скарби, які з'явилися перед ними на землі Америки. Коли в 1519 р. Ернан Кортес висадився в порту Веракрус, індієць не підозрювали, яку сумну долю підготував їм білошкірий прибулець, піднесли йому в дар два величезні диски величиною з колесо воза. Золотий диск символізував Сонце, а срібний — Місяць.

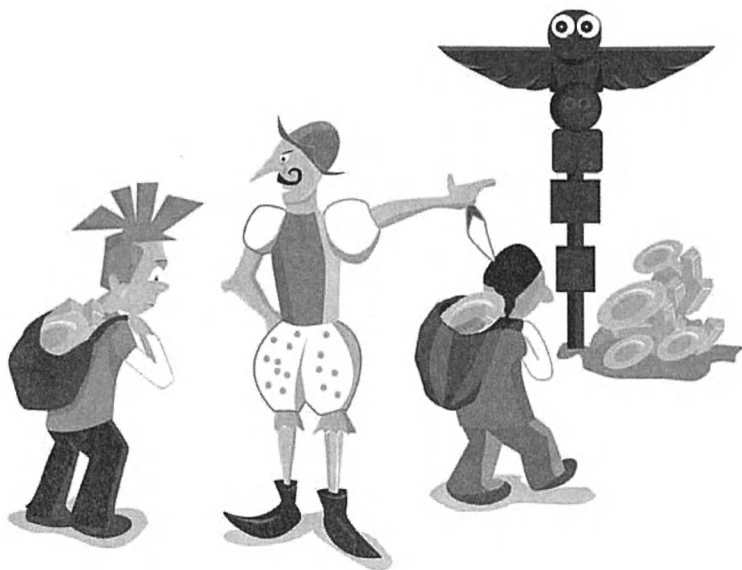
Стародавні народи, які населяли Латинську Америку, вважали золото священним — металом бога Сонця. Їх володарі та жерці вигадали чимало ритуалів, які мали свідчити про непорушний зв'язок між владою сильних світу цього та багатством, яке даровано їм богами у вигляді золота. Величезна кількість золота скупчувалася у храмах. Стеля одного з них була вся усипана ажурними золотими зірками, золотими квітами, метеликами, птахами, які, немов невагомі, кружляли над людьми, їх краса викликала захоплення у всіх, хто потрапляв до цього храму.

На початку 30-х років XVI століття один із ватажків іспанського вторгнення Франсіско Пісарро ступив на землю інків, де у той час відбувалися міжусобні війни. Великий вождь інків Інка Атауальпа повірив Пісарро та був захоплений у полон. За звільнення вождя Пісарро зажадав фантастичний викуп: наповнити золотом величезну кімнату. Коли цю вимогу було майже виконано, Пісарро вирішив стратити Великого інка, оскільки, на думку конкістадорів, він міг виявитися для них небезпечним супротивником. Коли стало

відомо про смерть Атауальпи, його люди заховали золото в горах Азангар, що означає в перекладі «найвіддаленіше місце». Але зберегти всі свої багатства інки не змогли. Іспанцям удалось захопити та розграбувати Куско — одне з найбагатших міст Перу. Його окрасою був покритий золотом храм Сонця. Стіни та стеля центрального залу храму було оброблено золотими листами, а на східній стороні його саяв золотий диск — обличчя Бога з очима, викладеними із самоцвітів. Коли перші промені сонця падали на цей диск, загадкові очі бога спалахували різноколірними вогнями. Біля храму був золотий сад. Деревя, кущі, птахи — все майстерно зроблено із золота. У саду стояли золоті трони, на яких сиділи золоті статуї синів Сонця — Великих Інків. Вже через декілька тижнів після приходу Пісарро священне місто Куско розграбовали вщент. Іспанські конкістадори нещадно знищували культуру інків, яка створювалася століттями. Цінні творіння стародавніх майстрів вони переплавляли в золоті злитки, які були зручні для транспортування через океан.

Упродовж двох століть флотилії завантажених золотом галеонів щорічно відходили від берегів Нового Світу, тримаючи курс на Піренейський півострів. Але, немов у помсту загарбникам, океан не раз викидав з їх рук награбоване золото та надійно приховував його в своїй безодні. У 1622 р. неподалік від Флориди затонули іспанські галеони «Санта Маргарита» і «Нуестра Сеньйора де Аточа», що потягли на дно велику кількість золота та інших коштовностей. Через два десятиліття жертвою лютого урагану стало шістнадцять галеонів «Золотого флоту», які прямували до іспанського порту Севілью. Історичні документи свідчать, що загальна вартість вантажу цих кораблів становить десятки мільйонів доларів. Чотирнадцять галеонів «Золотого флоту» поглинув океан біля берегів Америки весною 1715 р., коли там пронісся ураган небаченої сили. Загалом, за підрахунками істориків, у Карибському морі лежать останки приблизно ста галеонів. Стільки ж кораблів затонуло у південно-східному краю Флориди. Багамські і Бермудські острови — кладовище понад шістдесяті іспанських суден. Нарешті, близько сімдесяті галеонів лежать на дні Мексиканської затоки. І всі вони можуть бути, без перебільшення, названо золотими, оскільки на борту кожного знаходилися величезні багатства. Досить сказати, що один з них — галеон «Санта Роза» — захопив із собою на

морське дно золото та інші скарби з палацу знаменитого Монтесуми. Загалом, на думку деяких зарубіжних фахівців, океан «привласнив» собі золота, срібла та інших цінностей на декілька сотень мільярдів доларів. Ці фантастичні суми ось уже декілька століть хвилюють шукачів скарбів.



Оскільки пошуки золота на океанському дні пов'язані з багатьма труднощами, набагато масовіший характер завжди була спроба виявити цей жовтий метал на суші. Як тільки в якій-небудь частині земної кулі вдавалося відкрити новий золотonosний клаптик землі, туди негайно ж прямували тисячі та тисячі шукачів щастя, охоплених нападом «золотої лихоманки». Ця хвороба не зазначена в жодному медичному довіднику, та чудово описана у багатьох оповіданнях Джека Лондона та Брет Гарта. Через кілька грамів золотого піску люди втрачали людську подобу, брати стріляли один в одного, сини вбивали батьків. Так було на початку XVIII століття, коли родовища золота виявили в Бразилії. Так було в середині минулого століття, коли натовпи золотошукачів прибували до розжареної Каліфорнії, а через декілька років — у пустелі Австралії. Так було у 80-х роках XIX століття, коли очі любителів наживи спалахували божевільним

блиском при слові «Трансвааль». Так було через десяток років, коли епіцентром золотої лихоманки став крижаний Клондайк і вкрита снігами Аляска, яку незадовго до цього царський уряд Росії за копійки продав Сполученим Штатам Америки.

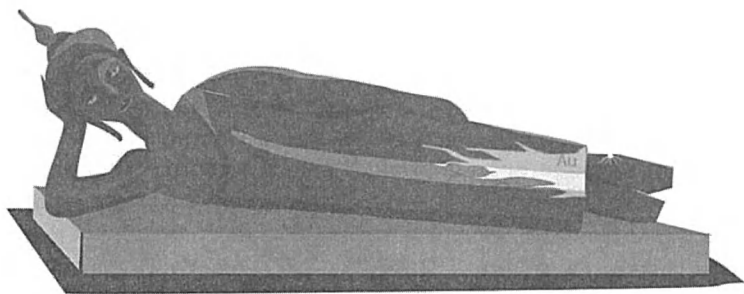
У минулому столітті родовища золота виявили в Сибірі — на берегах Лени. Але історія російського золота почалася набагато раніше. Ще на початку XVII століття з'явилися перші російські золоті монети — гривеники та п'ятаки, випущені в обіг Василем Шуйським. За імператриці Єлизавети Петрівни з'явилася велика золота монета — вартістю в 10 рублів. Відповідно до титулу володарки Росії монету назвали імперіалом. Видобуток золота в Росії розпочався в середині XVIII століття, після того, як у 1745 р. селянин Єрофей Марков, під час пошуків кришталю для Троїцької лаври, відкрив на березі уральської річки Березівки перше родовище цього металу

Тут же було виявлено один з найбільших у світі самородок золота, який важив 36 кілограм. Відома вага інших самородків. Найбільші ж у світі самородки було знайдено в Австралії в минулому столітті. У 1869 р. відбулася зустріч з «бажаним незнайомцем», який важив 71 кілограм. А через три роки було виявлено «плиту Холтермана», яка разом із включеннями породи важила 285 кілограм, із них близько 100 припадало на золото. Ці унікальні подарунки природи не збереглися: обидва самородки було переплавлено на злитки.

Умови праці на золотих копальнях царської Росії були нестерпно важкі. Нова техніка, нові порядки розпочалися на золотих копальнях у XX столітті. З напівкустарного промислу видобуток золота перетворився на одну з найсучасніших галузей індустрії. Найцінніший лот можна зустріти в наші дні лише в музеях. Золото видобувають сьогодні за допомогою драгмашин, які сягають висоти чотириповерхового будинку, оснащених автоматичними пристроями, приладами дистанційного управління, промисловими телевізійними установками. За підрахунками економістів, могутня драга, яку обслуговують усього декілька осіб, замінює важку ручну працю дванадцяти тисяч робітників. Відокремлені від порожньої породи найдрібніші крупичі золота піддають подальшій обробці, отримуючи невеликі золоті злитки.

Часом золото знаходили в найнесподіваніших місцях. Поблизу Бангкока — столиці Таїланду — стоїть невідомо ким і

коли привезена сюди величезна кам'яна статуя Будди. Півстоліття тому на цьому місці вирішили побудувати великий лісопильний завод. У зв'язку з цим, статую необхідно було перенести на інше місце. І ось, коли її знімали з фундаменту, не зважаючи на вжиті запобіжні засоби, раптово луснув кам'яний бюст Будди та в глибині тріщини, яка утворилася, щось заблищало. Керівники робіт вирішили зняти із статуї облицювання і перед присутніми постав Будда, виготовлений із чистого золота вагою 5,5 тон. Фахівці встановили, що цей пам'ятник старовини налічує не менше сім століть. Мабуть, у роки міжусобних феодальних війн власники золотого Будди, про всяк випадок, надягли на нього кам'яний «костюм», а ось знов «роздягнути» його їм щось перешкодило. Зараз статуя зберігається у славетному Золотому святилищі Бангкока.



За всю історію людство видобуло близько 100 тисяч тон золота. Якщо цю кількість металу уявити у вигляді куба, то висота його буде рівною 17 метрам. Тільки у земній корі, на думку геологів, міститься близько 100 мільярдів (!) тон золота. Практично невичерпні запаси цього металу знаходиться у водах океанів і морів нашої планети. Океанське золото постійно поповнюють річки, які протікають через золотоносні райони та вимивають дорогоцінний метал із гірських порід. Спроба вилучати золото з морської води проводилася не раз. Одним із перших за це взявся відразу ж після Першої світової війни німецький хімік Фріц Габер, який мріяв полегшити Німеччині виплату контрибуцій. У 1920 р. у Далемі за субсидією банку та Франкфуртської пробірної палати у величезній таємниці створили комітет із пошуків способу видобутку золота з морської води. За вісім років безперервних пошуків Габеру вдалося розробити методи аналізу, які дозволяли визначати золото при вмісті його всього 0,0000000001 грама на літр і способи, за допомогою яких

концентрація цього елемента у воді могла бути збільшена в 10 тисяч разів. Здавалося, успіх близький. Але ретельно проведені аналізи показали, що фактичний вміст золота в морській воді приблизно в тисячу разів менший, ніж визначив Габер. Методи ці виявилися не ефективними. При сучасному рівні техніки таке завдання неможливо розв'язати. Багато фірм ведуть дослідження в цьому напрямку, і, хто знає, можливо, вже найближчими роками океан стане невичерпною золотою копальнею.

Вельми цікавий ще один напрям досліджень, які проводять учені Франції та США. Йдеться про біометалургійні технології. Порівняно недавно науці стали відомі бактерії, які «поїдають» золото. Деякі різновиди цвілевих грибків здатні висмоктувати його з розчинів, вкриваючись при цьому плівкою позолоти. Грибну плівку сушать, прожарюють та отримують золото в дуже мізерних кількостях. Це лабораторний спосіб, але вчені переконані, що інтенсивну біохімічну діяльність живих істот можна використати на практиці — вилучати золото з різних гірських порід.

У наші дні, як і мріяли раніше алхіміки, золото можливо отримувати з інших металів. Бомбардуючи нейтронами в атомних реакторах іридій, платину, ртуть, талій, учені одержують радіоактивні ізотопи золота. З цією метою використовують і прискорювачі — кільцеві або лінійні установки.

Золото — один з найважчих металів. Саме ця властивість дозволила Архімеду викрити придворних ювелірів сіракузького царя Гієрона, які виготовили на його замовлення нібито золоту корону. Цар попросив ученого з'ясувати, чи з чистого золота його корона або, яка частина її замінена іншим металом. У наші дні таке завдання під силу школяру. Але в III столітті до н. е. навіть великому Архімеду довелося подумати, як виконати доручення царя. Архімед зважив корону, а потім занурив її у воду і визначив об'єм витісненої води. Розділивши масу корони на цей об'єм, він отримав не 19,3, що відповідає щільності золота, а меншу величину. Це означало, що ювеліри привласнили частину золота, замінивши його іншим, легшим металом.

Чисте золото — дуже м'який і пластичний метал. Шматочок його величиною із сірникову головку можна витягнути у дріт завдовжки в декілька кілометрів або розплющити у прозорий блакитно-зелений лист площею 50 квадратних метрів. Якщо провести нігтем по чистому золоті, на ньому залишиться слід. Тому золото, яке використовують на ювелірні вироби, зазвичай,

містить лігатуру — добавки міді, срібла, нікелю, кадмію, паладію й інших металів, які додають золоту міцність. У тих же випадках, коли обробляють золото в чистому вигляді, досить велика кількість його перетворюється на пил.

Одна з найважливіших властивостей золота — його винятково висока хімічна стійкість. На нього не діють ні кислоти, ні луги. Лише грізна «царська горілка» (суміш азотної та соляної кислот) здатна розчинити золото. Цією обставиною скористався одного разу відомий данський фізик, лауреат Нобелівської премії Нільс Бор. У 1943 р., рятуючись від гітлерівських окупантів, він вимушений був покинути Копенгаген. Але у нього зберігалися дві золоті нобелівські медалі його колег — німецьких фізиків антифашистів Джеймса Франка та Макса фон Лауе (медаль самого Бора було вивезено з Данії раніше). Побояючись узяти медалі із собою, учений розчинив їх у царській горілці та поставив нічим не примітну пляшку подалі на полицю, де припадали пилом багато таких же пляшок з різними рідинами. Повернувшись після війни у свою лабораторію, Бор перш за все знайшов дорогоцінну пляшку. На його прохання співробітники вилучили з розчину золото і виготовили обидві медалі.

Золото часто називають «царем металів», оточують ореолом слави, цінують і шанують. Але доля його складна: адже золото — вічний в'язень. Насправді, тільки що видобуте з надр землі золото надходить до рук людини, як вона знову відправляє дорогоцінний метал до неприступних сейфів, броньованих підвалів, бетонованих підземель, де за декількома рядами колючого дроту, під електричним струмом напругою 5 тисяч вольт, знаходяться основні золоті запаси. Дальні підступи охороняються десятками сторожовими баштами, обладнаними досконалою радіоелектронною апаратурою спостереження. Встановлені у баштах кулемети та швидкострільні прилади автоматично наводяться на ціль. Далі приміщення розділені на сектори, які мають затоплювані відсіки. Всі приміщення можуть за декілька хвилин заповнитися отруйним газом, здатним швидко знищити все живе. Так, зокрема, у спеціальному залізобетонному блоці, герметично закритому двадцятитонними дверима з хитромудрими замками, зберігається золото Америки. Небо постійно патрулюють вертольоти. Такої охорони не має жоден інший метал у світі. Порівняно невелика частина золота, яка видобувається, використовується для виготовлення ювелірних виробів. Цікаво, що в стоматології золото використовували ще у глибокій старовині: в одному з поховань у

піраміді єгипетського фараона Хефрена на початку 50-х років XX століття вчені виявили мумію, три зуби якої були скріплені золотим дротом. Цей стоматологічний міст має вік чотири з половиною тисячоліття. Використовували золото і стародавні хірурги. Так, на розкопках у Південній Америці археологи знайшли череп вождя інків. Знахідка вельми зацікавила медиків, оскільки, свого часу власник цього черепа зазнав хірургічної операції. На черепі збереглися сліди майстерно виконаної трепанації, причому отвір, що утворився на кістковій тканині, стародавній хірург акуратно закрит тонкою пластинкою із золота.

Донедавна на технічні потреби витрачалося більше золота, ніж на зубопротезні роботи. Останніми роками промисловість виробляє багато золота підвищеної якості. Усе більше і більше жовтого металу, як матеріалу для транзисторів і діодів поглинає електроніка. Із сплавів золота з платиною роблять деталі устаткування для отримання синтетичного волокна, які від умов виробництва мають виявляти виняткову стійкість до дії хімічних речовин. У вакуумній техніці використовують технічно чисте золото, яке при великих розрідженнях міцно «прилипає» до тієї міді, яка з ним контактує. Молекули одного металу здатні проникати в інший, причому, взаємна дифузія відбувається при температурі, значно нижчій, ніж температура плавлення кожного з цих металів або будь-якого їх сплаву. Досить міцні сполуки, які утворюються внаслідок такого обміну, називаються «золотими печатками». Із золота виготовляють ущільнювальні кільця і шайби для найважливіших вузлів прискорювачів заряджених частинок, ним паяють різні стики на камері та трубах прискорювачів. Золото надійно захищає всі отвори від повітря, завдяки чому в установці утримується надзвичайно високий вакуум — у мільярди разів менший атмосферного тиску. А чим більше розрідження в камері, тим довше «живуть» у ній елементарні частки.

Потреба промисловості в золоті зростає з року в рік. Можливо, рано чи пізно, цей цінний метал розлучиться зі сталевими сейфами та перейде на заводи та лабораторії, де для нього завжди знайдеться широке використання.

Хімічна назва золота — *Aurum*, від латин. *aurora* — богиня ранішньої зорі, англ. *gold*, франц. *or*, нім. *gold*; індоєвропейський корінь «гол» (блискучий», «бажаний») покладено в основу німецького та англійського «голд»). У слов'янській назві метал схожий з епітетами, які означають сонце та сонячне світло.

Елемент має порядковий номер 79, атомну вагу — 197, основну валентність — III, щільність — $19,3 \text{ г/см}^3$, температуру плавлення — $1\,063^\circ \text{C}$, температуру кипіння — $2\,970^\circ \text{C}$.

Золото утворює хімічні сполуки, воно хімічно стійке на повітрі навіть при сильному нагріванні, у воді та окремих кислотах. Разом із рутенієм, родієм, паладієм, осмієм, іридієм і платиною входить до групи благородних металів, які отримали свою назву через стійке «небажання» піддаватися хімічним діям і вступати в реакції.

Золото добре сплавляється з кремнієм і германієм. У техніці слабких струмів, як матеріал для контактів може бути чисте золото, його сплави зі сріблом, платиною, потрібний сплав із золота, срібла та платини. Чисте золото є матеріалом для виготовлення особливих приладів. Із золота виготовляють медичні інструменти.

Через м'якість золото використовується в сплавах. Сплави золота з іншими металами не лише знижують температуру їх плавлення, але і змінюють механічні властивості золота. Наприклад, срібло та мідь підвищують його твердість і це широко використовується в промисловості. Золото та його сплави використовують для позолочення, виготовлення ювелірних виробів і зубних протезів

Сплав, відомий як «біле золото», — це сплав золота з паладієм. Десята частина паладію додає злитку біло-сталевий відтінок. Платина фарбує золото у білий колір навіть інтенсивніше за паладій. Нікель теж дозволяє отримати золоті сплави білого кольору з ледве вловимим жовтуватим відтінком. Відомий золотий сплав синього кольору. Як домішку він містить залізо.

Існує також чорне золото. Розшифрувати секрет добавок можливо, а технологію виготовлення — складно.

Вміст золота в земній корі дуже низький — 3 мг/т , але родовища та ділянки, збагачені металом, вельми численні. Для золота характерна самородна форма. Серед інших його форм варто відзначити сплав золота із сріблом, він має зеленуватий відтінок і доволі легко руйнується при перенесенні водою. У гірських породах золото, зазвичай, розсіяне на атомарному рівні. У родовищах воно часто міститься в сульфідах і арсенідах. Розрізняють первинні родовища золота, в які воно потрапляє

внаслідок руйнування гірських порід і родовища з комплексними рудами, з яких золото вилучається, як супутний компонент.

Для одержання золота використовують його основні хімічні властивості: знаходження у природі в самородному стані, здатність реагувати лише з небагатьма речовинами (ртуть, ціаніди). Метод одержання промивкою засновано на високій щільності золота, завдяки якій, у потоці води мінерали зі щільністю менше золота (а це майже всі мінерали земної кори) змиваються і метал концентрується у важкій фракції піску, яка складається з мінералів підвищеної щільності, який називається шліхом. Цей процес називається відмиванням шліху або шліхуванням. У невеликих обсягах його можна проводити ручним способом за допомогою промивного лотка. Цей спосіб використовується з найдавніших часів і до цих пір для відпрацювання маленьких розсипних родовищ, але основне його застосування — пошук родовищ золота, алмазів та інших цінних металів. Промивка використовується для розробки великих розсипних родовищ, але при цьому застосовуються спеціальні технічні пристрої: драги та промивні пристрої. Отримані шліхи, окрім золота, містять безліч інших щільних мінералів і металів, які з них вилучаються, наприклад, шляхом амальгамації.

Методом промивки розробляються всі розсипні родовища золота, обмежено він застосовується на старих родовищах. Для цього породу дроблять, а потім промивають. Цей метод не може бути застосовано на родовищах із розсіяним золотом, де воно так розпорошено в породі, що після дроблення не відокремлюється до окремих зерен і змивається при промивці разом з іншими мінералами. Цей метод видобутку золота історично був першим, він дуже дешевий, тому що не потребує будівництва дорогих заводів, у річкових відкладах не потрібно дробити породу. Економічно рентабельне виробництво розсипів із вмістом золота 0,5 г/т.

Метод амальгамування засновано на здатності ртуті утворювати сплави — амальгами з різними металами, у тому числі, із золотом. У цьому методі роздроблена порода змішувалася з ртуттю та піддавалася додатковому подрібненню у млинах — чашах.. Амальгаму золота (і супутних металів) вилучали зі шламу після промивки, після чого ртуть відганяли із зібраної амальгами і використовували повторно. Метод амальгамування, відомий з I століття до н. е., широкого використання набув в американських

колоніях Іспанії, починаючи з XVI століття: це стало можливим завдяки наявності в Іспанії величезного ртутного родовища — Альмаден. Пізніше використовувався метод зовнішньої амальгамації, коли роздроблена золотоносна порода при промивці пропускалася через збагачувальні шлюзи, вистелені мідними листами, вкритими тонким шаром ртуті. Метод амальгамування застосовують лише на родовищах з високим вмістом золота або вже при його збагаченні. Зараз він використовується дуже рідко, головним чином, в Африці та Південній Америці.

За методом ціанування золото розчиняється в розчинах синильної кислоти та її солей. Ця властивість започаткувала ряд методів вилучення шляхом ціанування руд. Метод засновано на реакції золота із ціанідами в присутності кисню: подрібнена золотоносна порода обробляється розбавленим (0,3–0,03%) розчином ціаніду натрію, золото з розчину ціаноаурата натрію $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, яке утворюється, осідає у вигляді пилу або на спеціальних іонообмінних смолах. Метод ціанування спочатку застосовувався на великих заводах, де порода дробилася і ціанування проводилося у спеціальних чанах. Удосконалення технології призвело до розробки методу, який полягає в наступному: готується водонепроникний майданчик, на нього насипається руда, її заливають розчином ціанідів, які, проходячи через товщу породи, розчиняють золото, після цього вони надходять у спеціальні колони, в яких золото осідає, а регенований розчин знов відправляється на руду.

Метод ціанування обмежений мінеральним складом руд, його не застосовують, якщо руда містить велику кількість сульфідів, оскільки ціаніди реагують з цими мінералами. Тому ціануванням переробляють малосульфідні руди або руди із зони окиснення, в якій сульфіди та арсеніди окиснені атмосферним киснем.

Для вилучення золота із сульфідних руд використовують складні багатоступеневі технології. Золото, видобуте з родовищ, містить різні домішки, тому його піддають спеціальним процесам високого очищення, які проводяться на афінажних заводах.

За своєю хімічною стійкістю і механічною міцністю золото поступається більшості платиноїдів, але незамінне, як матеріал для електричних контактів. Тому, в мікроелектроніці золоті провідники та гальванічне покриття золотом контактних поверхонь, роз'ємів, друкарських плат використовують дуже широко.

Золото використовується в ядерних дослідженнях, як

покриття дзеркал, які працюють у дальньому інфрачервоному діапазоні, як спеціальна оболонка в нейтронній бомбі.

Золоті припої дуже добре змочують різні металеві поверхні та застосовуються для паяння металів. Тонкі прокладки, виготовлені з м'яких сплавів золота, використовують у техніці надвисокого вакууму.

Золочення металів (у давнину — винятково амальгамовий метод, сьогодні — переважно гальванічний) широко використовується, як метод захисту від корозії. Такі покриття неблагородних металів мають істотні недоліки (м'якість, високий потенціал при точковій корозії), воно поширене також через те, що готовий виріб набуває дуже коштовного вигляду.

Золото є найважливішим елементом світової фінансової системи, оскільки не схильне до корозії, має багато сфер технічного застосування, а запаси його невеликі. Золото практично не втрачалось при історичних подіях, а лише накопичувалося і переплавлялося. Сьогодні світові банківські резерви золота оцінюються до 40 тис. тонн (якщо сплавити все це золото, то утвориться куб зі стороною 17 м)

Платина - не суміш металів, а новий хімічний елемент або «погане срібло»

Погане срібло. — «Гниле» чи «жаб'яче» золото. — Реабілітація опального металу. — Мисливський дріб із... платини. — «Алмазна» сталь не без участі платини. — Фортецю не можна взяти штурмом — шукайте інші шляхи. — Коли справжня вартість перевищує номінальну. — Клад і новий елемент у непотрібних відходах. — «Видобуток за рік праці». — Справа варта доходу. — Давні каталітичні властивості. — Прозорі дзеркала. — Платинові дзеркала і страта возеда ацтеків. — Як вода крізь сито. — Задля вимірювання температури. — Три ключі до сховища. — «Для всіх часів, для всіх народів» — Ніщо не вічне. — Платиновий світловий еталон. — Платино-водневий елемент у кровоносних судинах. — Не відчуваючи болю. — Коли горішок не по зубах. — У кілька разів дорожче золота. — Скромний пляжний костюм.

У XVI і XVII століттях іспанські конкістадори безцеремонно розкрадали багатства стародавніх держав ацтеків та інків. Тони золота, срібла, смарагдів заповнювали трюми галеонів, які постійно курсували між Америкою та Іспанією. Одного разу завойовники, пересуваючись уздовж річки Платинодел-Пінто (Колумбія), виявили на її берегах золото та крупинки невідомого їм важкого сріблястого металу. Через високу тугоплавкість він лише ускладнював очищення золота. Новий метал іспанці вирішили назвати платиною, що означає «срібнячок», «погане срібло», висловивши тим самим своє недобре до нього ставлення. Та все ж досить велика кількість платини була вивезена до Іспанії, де її продавали за ціною, значно нижчою, ніж срібло. Незабаром іспанські ювеліри виявили, що платина добре сплавляється із золотом, і шахраї стали домішувати її до золота при виготовленні ювелірних виробів і фальшивих монет. Про ці «витівки» стало відомо королю і той не знайшов нічого кращого, як видати указ, що вимагає припинити ввезення в країну нікчемного металу, а разом і знищити всі його за-паси, щоб шахраї ювеліри не могли більше морочити голову чесним людям. Чинovníки королівських монетних дворів зібрали всю платину, яка була в Іспанії та колоніях і отримала невтішні прізвиська, як «гниле золото», «жаб'яче золото» і втопили зібраний метал у морі. Надалі таку операцію повторювали ще не раз. Так сумно завершився перший етап у біографії платини.

Італійський хімік Джиліус Скалігер у 1735 році відкрив властивості платини і таким чином довів, що вона є незалежним хімічним елементом.

У середині XVIII століття в Іспанії вийшла друком двотомна праця мореплавця, астронома і математика Антоніо де Ульоа «Подорож Південною Америкою». Знаходячись там в експедиції, вчений зацікавився самородною платиною, привіз її до Європи та детально описав у своїй книзі, після чого опальний метал привернув до себе увагу багатьох європейських учених. Ґрунтовне вивчення платини провів шведський хімік Хенрік Шеффер, який довів, що вона є не сумішшю вже відомих металів (наприклад, золота і заліза), як стверджували деякі вчені, а новим хімічним елементом.



Вперше в чистому вигляді платину було отримано з руд англійським хіміком У. Волластоном у 1803 р. Дослідження платини призвело до відкриття декількох металів, супутніх їй у природі, що отримали загальну назву платинових. У 1803 р. відкрили паладій і родій, у 1804 р. — осмій та іридій, а за сорок років хімікам став відомий останній елемент цієї групи — рутеній. Вивченню платиноїдів неабиякою мірою сприяв той факт, що в 1819 р. на Уралі поблизу Єкатеринбурга геологи знайшли розсипні родовища платини. Через п'ять років у цих краях почала діяти перша в Росії платинова копальня. Про багатство уральських розсипів свідчить кумедний факт: у ті часи місцеві мисливці били дичину дробом із платини.

На початку ХХ століття платину почали використовувати, як добавку до сталі. У 1825 р. «Гірничий журнал» писав: «Шість фунтів сталі розплавляли з вісьмома золотниками очищеної платини у вогнестійкому глиняному горщику, охороняючи метал від доступу повітря. Розплавлена маса була вилита в чавунну форму і швидко охолоджена в холодній воді. Після розлому сталевого бруска сталь виявилася вельми однорідною за висипом і такою дрібною, що на око неможливо було розгледіти зернистого її складу. Будучи виточеною і загартованою, без відпуску, вона

різала скло, як алмаз, рубала чавун і залізо, не притупляючись... Взагалі платинова сталь набагато твердіша за всі досі відомі та витримує найбільші удари, не ламаючись». За незвичайно високу твердість така сталь отримала назву «алмазної». У цій ролі платина виступала досить довго, але потім вимушена була поступитися своїм місцем елементу менш дорогому, але з більшими можливостями — вольфраму.

Важливу сторінку в біографію платини вписав відомий російський інженер і вчений П. Г. Соболевський. Очоливши петербурзьку Об'єднану лабораторію Департаменту гірничих і соляних справ Гірничого кадетського корпусу та Головної гірничої аптеки, він разом зі своїм співробітником, металургом В. В. Любарським почав досліджувати сиру платину і розробляти технології перетворення її на ковкий метал. Але жодна з печей, яка існувала тоді, не могла нагрівати платину до точки її плавлення, що становить $1\,769^{\circ}\text{C}$ і навіть близької до неї температури. Це було необхідною умовою, без якої платина не «погоджувалася» набувати тієї або іншої потрібної форми. Так, було над чим поламати голову. Але якщо фортецю не вдається взяти штурмом, доводиться шукати інші шляхи. Так і вчинили дослідники. Самородок заповнили губчастою платиною (такий пористий метал отримували у процесі хімічного оброблення руд), помістили у спеціально виготовлені залізні форми, спресували її на гвинтовому пресі, нагріли до білого розпикання, потім знову піддали великому тиску. І метал здався: минаючи стадію плавлення, губчаста платина перетворилася на монолітні вироби, які не можна було відрізнити від литих. Так, у 1826 р. вперше в історії техніки було створено і застосовано на практиці оригінальний технологічний процес, який зберіг своє значення і до цього дня: він покладений в основу сучасних методів порошкової металургії. У цей самий час почалася чеканка 3, 6 і 12 рубльових платинових монет у Петербурзькому Монетному дворі. За порівняно короткий термін було випущено майже півтора мільйони монет, на які витратили близько 15 тон платини. Проте ціна на цей метал зростала не щодня, а щогодини, і стало зрозуміло, що припустилися помилки: платинові гроші ставали все дорожчими і дорожчими, внаслідок чого їх справжня вартість значно перевищила номінальну і вже незабаром вони фактично вийшли з обігу. Цьому сприяли заходи, вжиті міністерством фінансів з метою повернення платини у скарбницю та ініціатива приватних осіб, які вважали за краще розраховуватися іншими грошима, залишаючи

платинові собі «про запас». Зараз ці монети — велика рідкість: їх можна побачити лише в небагатьох великих нумізматичних колекціях.

Випуск платинових монет несподівано став корисним науці. У лабораторії Монетного двору накопичилося досить багато залишків платинових руд — відходів виробництва монет. У 1841 р. професор хімії Казанського університету Карл Карлович Клаус попросив Монетний двір надіслати йому для дослідження декілька фунтів цих залишків. Прохання було задоволено і вчений приступив до аналізу, здавалося б, непотрібних відходів. На свій подив він виявив у них до 10% платини та невелику кількість осмію, іридію, паладію та родію. Залишки, які нікого до цього не цікавили, відразу перетворилися на багатуючий скарб. Клаус негайно повідомив про отримані результати Гірниче управління. Через деякий час учений приїхав до Петербурга, де його прийняв граф Канкрін. Той уважно поставився до повідомлення хіміка і сприяв йому в отриманні платинових залишків для подальших досліджень. Наполеглива праця Клауса увінчалася успіхом. Йому вдалося довести, що серед інших, уже відомих елементів, платинові залишки містять новий метал, якому вчений на честь країни дав ім'я «рутений» (від латинської назви Росії). За це відкриття Клаус отримав повну Демидовську премію, яку присуджував російська Академія наук.

Характерно, що якщо щорічне світове виробництво золота давно перевищило тисячу тонн, то видобуток платини обчислюється лише десятками тонн. У цьому немає нічого дивного: слова поета «видобуток у грам за рік праці» можуть бути, з повним правом, віднесені до платини. Справді, щоб отримати грам цього металу, доводиться інколи переробляти сотні кубометрів руди — цілий залізничний вагон. Це пояснюється надзвичайною бідністю платинових руд і відсутністю великих родовищ платини. У самородному ж стані вона зустрічається рідко. Найбільший самородок платини важив менше 10 кілограм.

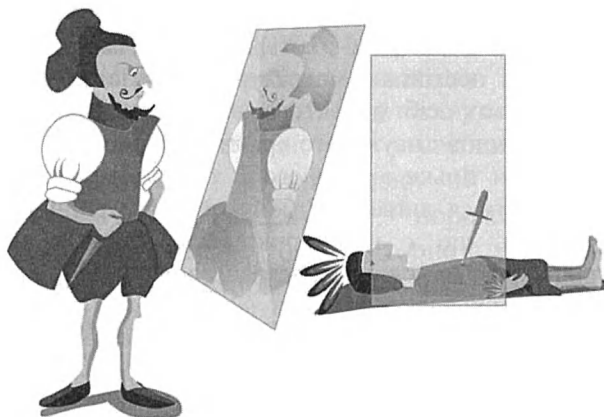
Практичне застосування цей метал став знаходити ще на початку ХХ століття, коли комусь спало на думку виготовити з нього реторти для зберігання концентрованої сірчаної кислоти. З того часу винятково висока стійкість платини щодо дії кислот забезпечує її використання в хімічних лабораторіях, де вона слугує матеріалом для тиглів, чашок, сіток, трубок та інших лабораторних атрибутів. Велика кількість платини витрачається також на виготовлення кислото та жаротривкої апаратури хімічних заводів.

Незважаючи на те, що платиновий гвинт, яким перемішують скломасу на знаменитих скловарних заводах Чехії, коштує три чверті мільйона крон, а платиновий тигель, де відбувається цей процес, — удвічі більше, шкірка варта вичинки: таке устаткування вважається найсучаснішим, таким, що дозволяє отримувати високоякісні стекла для мікроскопів, біноклів та інших оптичних приладів.

Ще однією важливою галуззю використання платини є її дивовижна каталітична здатність у багатьох хімічних процесах. Це дозволило угорським винахідникам недавно створити запальничку нового типу: в ній немає ні традиційного зубчатого коліщатка, ні кременя. Варто зняти ковпачок, як негайно з'являється полум'я: газ, який виходить із запальнички, спалахує від зіткнення з повітрям. Але ця реакція відбувається лише в присутності каталізатора. Ним слугує платинове кільце, через яке витікає газ. Такій запальничці не страшний вітер. Більше того, чим він сильніший, тим енергійніше відбувається реакція, тим довший язичок полум'я. Як тільки кільце за- кривається ковпачком, полум'я гасне. Як каталізатор платина абсолютно необхідна дляокиснення аміаку при виробництві азотної кислоти. Суміш аміаку та повітря з великою швидкістю продувають через якнайтоншу платинову сітку (що має до п'яти тисяч отворів на кожен квадратний сантиметр), при цьому утворюються оксиди азоту і водяні пари. При розчиненні оксиду азоту у воді отримують азотну кислоту.

У платині сьогодні мають потребу не тільки хіміки. Здатність добре впаюватися у скло робить її важливим матеріалом для багатьох скляних приладів. Наносячи найтонший шар цього металу на скло, отримують платинові дзеркала, які мають цікаву властивість — так звану, однобічну прозорість: з боку джерела світла дзеркало непрозоре та відображає предмети, які знаходяться перед ним, як і звичайне. Але з тіньового боку воно прозоре і, таким чином, ви можете бачити все, що знаходиться по другий його бік. До речі, перші платинові дзеркала (але не скляні, а «суцільнометалеві») були добре обробленими і відполірованими до блиску листом платини) виготовляли ще стародавні ацтеки. Як вони це робили — досі загадка: адже платина добре кується тільки при білому розпінанні, тобто, при дуже високій температурі, недоступній металургам того часу. Але, як би там не було,

знаменитий вождь ацтеків Монтесума надіслав декілька таких дзеркал у дарунок королеві Іспанії. Вона «не залишилася у боргу» — у 1520 р. Монтесума було взято в полон конкістадорами, а потім страчено.



Властивість губчастої платини поглинати великі обсяги газу через герметично закриту платинову посудину, під час нагрівання «зникає або витікає» із неї, оскільки молекули газу проходять крізь платинові стінки посудини, як вода крізь сито.

Платина незамінна для вимірювання високих температур. У техніці досить широко застосовують платинові термометри опору. Принцип їх дії полягає у тому, що під час нагрівання електричний опір платини зростає у дуже суворій і постійній залежності від температури. Підключений до приладу, який реєструє зміну опору, платиновий дріт без зволікання сигналізує йому про найнезначніші коливання температури. Ще поширеніші, так звані, термопари — нескладні, але дуже чутливі термовимірювальні прилади. Якщо спаяти два дроти з різних металів, а потім нагрівати місце спаю, то в ланцюзі з'явиться електричний струм. Чим вища температура нагрівання, тим більша електрорушійна сила виникає в ланцюзі термопари. Для виготовлення цих приладів часто використовують платину та її сплав з родієм або іридієм.

Разом зі своїм «родичем» із сімейства платиноїдів — іридієм — платина вже тривалий час виконує дуже відповідальне метрологічне завдання. У Санкт-Петербурзі на Московському проспекті є зовні нічим не примітна будівля, біля входу до якої

висять чорні таблички, де двома мовами — російською і французькою — написано: «Державні еталони Росії». Це — один із корпусів Російського науково-дослідного інституту метрології імені Д. І. Менделєєва. Тут, у сейфі за товстими дверима зберігається еталон кілограма, виготовлений ще в 1883 р. зі сплаву платини (90%) з іридієм (10%). Потрапити в цей сейф, де підтримуються постійна температура і вологість, можливо лише в присутності трьох осіб: директора інституту, наукового хранителя державних еталонів і наукового хранителя даного еталона. Кожний з них має ключ тільки від одного із трьох замків сейфа. Масивні двері відчиняються лише тоді, коли в замки вставлено всі три ключі. Еталон, що є циліндриком заввишки і діаметром 39 міліметрів, зберігається на підставці з гірського кришталю під двома скляними ковпаками.

Періодично на надчутливих метрологічних вагах, які реагують на дихання людини, державний еталон «перевіряє» вторинні еталони. Щоб уникнути щонайменших оштовхів, викликаних рухом на вулиці або роботою яких-небудь механізмів у приміщеннях будівлі, ваги встановлено на фундаменті завглибшки 7 метрів. Щоб зберегти у приміщенні постійну температуру і вологість, вагами керують дистанційно — із сусідньої кімнати. За своє майже сторічне існування державний еталон кілограма, незважаючи на ретельне зберігання, все ж таки змінив свою масу на 0,017 міліграм. Але це відхилення таке мізерне, що у квітні 1968 р. Платино-іридієвий циліндрик знову було затверджено у якості Державного еталона.

У тому самому сейфі у спеціальному футлярі зберігається і платино-іридієвий стрижень, який ще недавно слугував державним еталоном метра. Ця лінійна одиниця, дорівнює одній сорокамільйонній частині довжини паризького меридіана, була встановлена у Франції в 1791 р. Через вісім років виготовили первинний еталон метра, який сьогодні знаходиться в Парижі в Міжнародному бюро мір і ваг. На ньому написано: «Для всіх часів, для всіх народів». Метр справді став найпоширенішою на нашій планеті мірою довжини. З 1889 р. і до недавнього часу точна копія паризького еталона, виготовлена з металу тієї самої плавки, була «головним метром» СРСР. Учені постійно шукають нові шляхи підвищення точності еталонів і у 1960 р. Платино-іридієвому стрижню довелося піти на спочинок. На зміну йому прийшов промінь криптонової лампи. Більше двадцяти років еталоном метра слугувала довжина,

яка дорівнювала 1 650 763,73 довжини хвилі оранжевого випромінювання криптому 86. Але як же користуватися таким еталоном? Цю функцію виконує спеціальний інтерференційний прилад, який визначає, чи укладається довжина хвилі необхідне число разів у метровій мірі, яка зв'язується. Але життя не стоїть на місці, і у 1983 р. Міжнародний з'їзд метрологів прийняв нове визначення метра: відтепер метром вважається відстань, яку проходить лазерний промінь за 1 299 791 45 у частку секунди.

Існує ще один еталон — світловий, також безпосередньо пов'язаний із платиною. В якості його використовують свічення, що витікає з порожнини трубки (матеріалом для неї слугує оксид торію), зануреної в розплавлену платину. Вимірювання проводять під час твердіння платини. Оскільки в цей час температура її не змінюється, одиниця сили світла (свічка або кандела) відтворюється з дуже високим ступенем точності.

Платина займає міцні позиції в медицині. Спеціальні електроди із цього металу, які вводяться у кровоносні судини, слугують хірургам багатьох країн для діагностики різних, головним чином, серцевих захворювань. Такий метод називається платино-водневим, оскільки в основі його покладено електрохімічну реакцію між цими елементами. Нещодавно цікаве і важливе застосування знайшли платині американські лікарі зі штату Огайо. Вони розробили принципово новий метод анестезії. Платиновою пластинкою завдовжки декілька сантиметрів спинний мозок з'єднують з електричним стимулятором. При найменшому русі пацієнта апарат надсилає електричний сигнал у мозок, блокуючи таким чином больові відчуття. Шанують платину зубні техніки, яких приваблює її неокиснюваність — найважливіша властивість матеріалу для протезів. Проте в чистому вигляді платина дуже м'яка, щоб успішно виконувати цю роль, натомість її сплави, які мають високу міцність, успішно слугують як зубні коронки і штучні зуби. Спочатку для підвищення твердості до платини додавали срібло і нікель, потім з цією метою стали використовувати золото та платинові метали. У поєднанні з ними, корозійностійка платина набуває, до того ж,

надзвичайну зносостійкість. Чимала частина платини, яка видобувається у світі, потрапляє сьогодні до рук ювелірів, які почали виявляти до неї особливу цікавість після того, як ціни на цей метал у декілька разів перевищили ціни на золото. Вже перед Першою світовою війною увійшли до моди платинові персні, брошки, сережки, брелки та інші прикраси. Інколи цьому цінному металу доводиться, за примхою товстосумів, ставати ланцюжками для улюблених болонок або клітками для вчених папуг. А близько 20 років тому в Лондоні демонструвалася новинка купального сезону — пляжний костюм типу «міні-бікіні». Цей скромний наряд коштував «лише» 50 тисяч доларів, оскільки у тканину було вплетено платинові нитки і, крім того, з цього металу було виготовлено різні прикраси, які скромно, але із смаком доповнювали модель. Із цілком зрозумілих причин під час показу манекенницю супроводжував озброєний охоронець. Але якщо в залі вистачило одного вартового, то на пляжі знадобиться цілий взвод. Утім, це вже дрібниці.

Разом із чистою платиною ювеліри використовують її сплави з іншими металами, які вводяться або для підвищення твердості, або щоб зробити прикраси дешевшими, орієнтуючись на покупців, які не мають великих статків, але не хочуть відставати від моди.

Платина — сірувато-білий пластичний метал, температура плавлення і кипіння — $1\,769^{\circ}\text{C}$ і $3\,800^{\circ}\text{C}$, питомий електроопір — $0,098\text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Платина — один із найважчих (щільність $21,5\text{ г/см}^3$; атомна щільність $6,62 \cdot 10^{22}\text{ ат/см}^3$) і найрідкісніших металів: середній вміст у земній корі $5 \cdot 10^{-7}\%$ за масою.

Платина є одним із найінертніших металів. Вона нерозчинна в кислотах і лугах, за винятком царської горілки. При кімнатній температурі платина частково окиснюється киснем повітря, утворюючи міцну плівку оксидів. Платина також безпосередньо реагує з бромом, розчиняючись у ньому.

При нагріванні платина стає реакційноздатнішою. Вона реагує з пероксидами, а при контакті з киснем повітря — з лугами. Тонкий платиновий дріт горить у фторі з виділенням великої кількості тепла. Реакції з іншими неметалами (хлором, сіркою),

фосфором відбуваються повільно. При сильнішому нагріванні платина реагує з вуглецем, утворюючи тверді розчини, аналогічні металам групи заліза.

У своїх сполуках платина проявляє майже всі ступені окиснення — від 0 до +8, з яких найстійкіші +2 і +4. Для платини характерне утворення численних комплексних сполук, яких відомо багато сотень.

При кімнатній температурі вона вельми інертна, при нагріванні в атмосфері кисню платина поволі окиснюється з утворенням летючих оксидів. У дрібнорозмеленому стані поглинає велику кількість кисню. Платина розчиняється в рідкому бромі та в царській горілці. Під час нагрівання реагує з іншими галогенами, пероксидами, вуглецем, сіркою, фосфором, кремнієм. Платина руйнується при нагріванні з лугами у присутності кисню, тому в платиновому посуді не можна плавити луги.

Світове споживання платини (більше 100 тон на рік) часто перевищує її видобуток. У такому разі воно покривається за рахунок старих запасів, а також регенерації платини з відпрацьованих каталізаторів. Найбільша кількість платини (десятки тон на рік) витрачається на каталізatori допалювання викидних газів автомобілів. У багатьох країнах більшість автомобілів забезпечують такими каталітичними пристроями (у Швеції вже у 80-х роках кількість таких автомобілів наблизилася до 100%).

Ціни на платину на світовому ринку коливаються, іноді максимально наближаючись до цін на золото (так було, наприклад, у лютому 1988), а іноді помітно перевищуючи їх (наприклад, 1 грам золота в лютому 2018 коштував близько 12 доларів, а платини — більше 22). Хіміків же, в основному, цікавить ціна на платину та її сполуки, як реактив для наукових досліджень. Ціна залежить від трьох чинників: чистоти (наприклад, судячи з каталогу відомої німецької фірми *Fluka*, грам платинового дроту діаметром 1 мм коштує близько 120 євро при чистоті 99,9% і близько 160 євро при чистоті 99,99%); форми випуску (порошок, дріб, фольга, дріт, сітка тощо.); кількості (діє система знижок при збільшенні закупівлі): наприклад, грам платинової фольги завтовшки 0,5 мм і чистотою 99,99% при купівлі 7 г обійдеться вдвічі дешевше, ніж 2 г. Загалом, очищені метали — реактиви, а також хімічні сполуки, які містять ацетилацетонат платини (II), оксид платини (IV), гексахлороплатинат (IV) амонію тощо.), коштують значно дорожче за «валютну» платину.

Платина, особливо у дрібнорозмеленому стані, є дуже

активним каталізатором багатьох хімічних реакцій, зокрема, при використанні у промислових масштабах. Наприклад, платина каталізує реакцію приєднання водню до ароматичних сполук навіть при кімнатній температурі та атмосферному тиску водню. Ще в 1821 р. німецький хімік І. В. Деберейнер виявив, що платинова чернь сприяє протіканню хімічних реакцій; при цьому сама платина не зазнавала змін. Так, платинова чернь окисляла пари винного спирту до оцтової кислоти вже при кімнатній температурі. Через два роки Деберейнер відкрив здатність губчастої платини при кімнатній температурі запалювати водень. Якщо суміш водню і кисню (гримучий газ) змішати із платиновою черню або з губчастою платиною, то спочатку протікає порівняно спокійна реакція горіння. Оскільки ця реакція супроводжується виділенням великої кількості теплоти, платинова губка розжарюється і гримучий газ вибухає. На підставі свого відкриття Деберейнер сконструював «водневе кресало» — прилад, який широко застосовувався для отримання вогню при виробництві сірників.

У сучасній техніці платина має такі сфери застосування:

- ◆ як каталізатор (найчастіше у сплаві з родієм, а також у вигляді платинової черні — дрібнорозмеленого порошку платини, яка отримується відновленням її сполук);
- ◆ платина використовується в ювелірній справі та в медицині;
- ◆ виготовлення хімічно стійкого та стійкого до нагрівання лабораторного посуду;
- ◆ виготовлення мініатюрних магнітів великої сили (сплав платини з кобальтом);
- ◆ спеціальні дзеркала для лазерної техніки;
- ◆ надзвичайно довговічні та стабільні електроконтакти та сплави для радіотехніки (сплав платини з іридієм);
- ◆ гальванічні покриття;
- ◆ реторти для виробництва плавикової кислоти;
- ◆ електроди для отримання перхлоратів, перборатів, перкарбонатів, пероксодвосірчаної кислоти (фактично на використанні платини оснований все світове виробництво перекису водню: електроліз сірчаної кислоти — пероксодвосірчана кислота — гідроліз — відгонка перекису водню);
- ◆ нерозчинні аноди в гальванотехніці;
- ◆ анодні штанги для захисту від корозії корпусів підводних

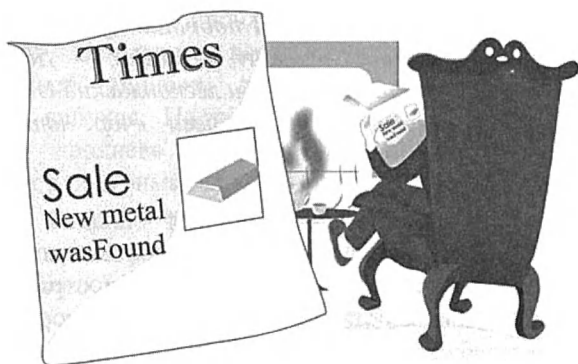
Паладій - незвичайний спосіб оповіщення про відкриття металу або на честь давньогрецької богині мудрості Афіни Палади

Неабиякі пристрасті навколо нового металу. — Жарт, наукова містифікація або рекламний трюк? — Відкриття паладію та фіаско Ченевікса. — На честь богині Афіни Палади. — В десять разів більше золота і побічний продукт переробки руд. — «Вітамінізування» титану паладієм. — Довгі пошуки Воластона. — Найлегший і найбільш легкоплавкий із платинових. — Межа «благородства». — Паладієва «чор нота». — Дві паладієві медалі.

Ніщо так на приваблює людей, як випадки незвичайні і таємничі... Відомий у Лондоні торговець мінералами містер Форстер не здивувався, коли в один із осінніх днів 1803 р. отримав листа від особи, котра побажала залишитися невідомою. На дорогому папері, гарним почерком було викладено прохання: спробувати продати невеличку кількість нового металу паладію, який ні зовнішнім виглядом, ні властивостями не поступався коштовній платині. До листа було прикладено невеликий і не дуже важкий злиток. Форстер погодився — метал був справді гарним. До того ж, торговець може отримати і вигоду, якщо розумітись на рекламі. Невдовзі повідомлення про паладієвий злиток, який продається в магазині Форстера, стало відомим і навколо нового металу розгорнулися неабиякі пристрасті.

Оскільки звістка про відкриття нового металу (через торгівця!) була явно незвичною, чимало вчених Англії запідозрили підступ. Суперечки навколо паладію набували все бурхливішого характеру як у науковому середовищі, так і серед підприємців. Як відомо, туманний Альбіон дуже щедрий на атмосферні опади. Цього ранку 1803 р. солідніший англійський хімік Річард Ченевікс зробив рішучий крок, щоб «підмочити» свою наукову репутацію. Переглядаючи за чашкою кави свіжі газети, Ченевікс звернув увагу на оголошення про продаж у магазині Форстера нового

металу — паладію, про який ще вчора не чув жоден хімік у світі. Що це: жарт, наукова містифікація або рекламний трюк? Цікавість взяла гору: незважаючи на негоду, він попрямував за вказаною адресою. Метал на вигляд нагадував платину, але був значно легшим. Злиток металу потрапив до магазину від анонімного кореспондента. Ченевікс вирішив купити паладій, щоб публічно висміяти зухвалого псевдохіміка, який нібито відкрив новий метал, і одночасно провчити торгівця-посередника.



У той час серед англійських хіміків аналітиків особливо вирізнявся згадуваний вище Ченевікс. Ірландець за походженням, дуже прагнув розвінчати «шахрайську витівку» та, нехтуючи високою ціною, придбав злиток паладію і став його досліджувати. Упередженість не підвела: дуже швидко Ченевікс переконався, що названий паладієм метал — «не новий метал», як безсоромно заявляли, а лишень сплав платини та ртуті. Свою думку хімік одразу ж висловив — спочатку в доповіді, виголошеній перед членами лондонського Королівського товариства, а потім у пресі. Однак інші вчені, як не старалися, ніяк не могли знайти у паладію ні ртуті, ні платини...

Секретарем Королівського товариства (заснованого ще в 1622 р., для виконання ролі англійської Академії наук) на той час був відомий лікар і хімік Уільям Гайд Воластон. Пристрасний

противник рутини і шаблону в науці, він час від часу втручався в суперечку, яка затягнулася, і вміло загострював її. Пристрасті навколо паладію то розпалювалися, то слабнули, а коли, нарешті, новий елемент (чи псевдоелемент) усім уже починав набридати, у відомому науковому журналі Англії «*Nicholson's Journal*» з'явилася анонімне оголошення. Заявник через редактора пропонував нагороду у 20 фунтів стерлінгів тому, хто протягом року виготовить штучний паладій. Інтерес до нового металу знову підстрибнув. Охочих зірвати куш виявилось немало, але ні сам Ченевікс, ні хтось інший так і не змогли отримати премію. Всі спроби штучно отримати паладій незмінно закінчувалися невдачею. Лише в 1804 р. Воластон доповів Королівському товариству, що він у сирій платині виявив паладій і ще один новий благородний метал — родій. Хімік виділив паладій із платинової руди, привезеної з Південної Америки. Для виділення елемента Воластон розчинив руду в «царській горілці» (*aqua regia*), нейтралізував кислоту розчином NaOH, потім осадив платину з розчину дією хлориду амонію NH_4Cl (в осад випадає хлор платинат амонію). Потім до розчину був доданий ціанід ртуті, при цьому утворився ціанід паладію. Чистий паладій було виділено із ціаніду нагріванням. А у лютому 1805 р. у відкритому листі, опублікованому в «*Nicholson's Journal*», Воластон визнав, що і скандальний галас навколо паладію теж справа його рук. Це він відправив у продаж новий метал, а потім і заснував премію за його штучне виготовлення. Можливо, таким незвичайним чином він хотів повідомити науковому світу про своє відкриття. А неспростовними доказами того, що паладій і родій справді нові платиноподібні метали, він до того часу вже мав. Для Ченевікса все це означало повне фіаско: він незабаром взагалі перестав займатися хімією.

Новий метал Воластон назвав паладієм за назвою астероїда Палада, відкритого німецьким ученим Г. Ольберсом у 1802 р. незадовго до відкриття паладію. У свою чергу, астероїд названий на честь давньогрецької богині мудрості Афін Палади. Назва «паладій», «паладіум» — від давньогрецького — «паладіно», «те, що належить Паладі» (латин. *Palladium*). Паладій, паладіум — давнє зображення чи дерев'яна статуя богині Афін Палади зі щитом і піднятим списом — покровительки міста, від якої залежить його доля і обороноздатність. Про легендарний «паладій» також згадується в давньогрецькому міфі. Таємничий подарунок

небес — паладій — опинився у стародавній Трої, де його вшановували, як символ божественного захисту. Вірили, що жодна біда не загрожує Трої, поки паладій залишався в його стінах. Справді, греки, які сховалися у відомому дерев'яному коні, були б нездатні завдати поразки могутньому народу, якби вони не викрали цей священний талісман. Відтоді міста і держави, де б вони не розташовувалися в античному світі, старанно оберігали паладій, як символ непереможності.

За чверть століття в «Горном журнале», який видавався в Росії, з'явлося таке повідомлення: «В 1822 р. Г. Бреан отримав доручення від іспанського уряду очистити та перетворити на злиток уся платину, зібрану в Америці протягом багатьох років. При цьому, обробляючи більш як 61 пуд сирої платини, виділив він два із чвертю фунта паладію, — металу, відкритого Воластоном надзвичайної рідкості своєї, оцінюваного у п'ять з половиною разів дорожче золота».



Сьогодні, коли з відносною точністю підраховано вміст усіх елементів у земній корі, відомо, що паладію в ній приблизно в десять разів більше, ніж золота. Однак загальні запаси паладію, як і інших металів платинової групи, досить бідні — всього 5–6%. Геохіміки можуть назвати близько 30 мінералів, до складу яких входить цей елемент. На відміну від інших платиноїдів, паладій, як і сама платина, зустрічається також у самородковому стані. Як правило, при цьому він містить домішки платини, іридію, золота, срібла. Нерідко паладій перебуває у природі у вигляді домішок до самородної платини, чи золота. У Бразилії, наприклад, знайдено найрідкісніший різновид самородкового золота (порпечит), в якому міститься 8–11% паладію. Оскільки розсіпні поклади паладію досить рідкісні, основною сировиною для його отримання слугують

сульфідні руди нікелю і руди. Паладію, правда, належить при цьому скромна роль побічного продукту переробки руд, але він від цього не стає менш цінним. Значні поклади таких руд є в Трансваалі та Канаді. А нещодавно в районі Норільська знайдено великі родовища мідні-нікельових руд, для яких характерна наявність платинових металів, головним чином, паладію.

Дуже приємним виявилось знайомство з паладієм і для титану. Відомо, що цьому металу притаманна висока корозійна стійкість: навіть такі «хижаки», як «царська горілка», чи азотна кислота, не можуть «поласувати» титаном, однак під дією концентрованої соляної та сірчаної кислот він усе ж таки змушений корелювати. Але якщо його трохи «вітамінізувати» паладієм (добавка — менше 1%), то здатність титану чинити опір цим окислювачам різко зростає. Такий сплав уже є: з нього виготовляють апаратуру для хімічної, атомної, нафтової галузей промисловості. За рік перебування в соляній кислоті пластинка з нового сплаву втрачає лише 0,1 мм своєї товщини, у той час як чистий титан за той же час «худне» на 19 мм. Розчину хлориду кальцію сплав зовсім не по зубах, а титану без домішок паладію доводиться віддавати цьому агресору щорічну данину — понад два міліметри. Причиною цього є недавно виявлене вченими явище, так званої, самопасивації (самозахисту) металів: якщо в сплави на основі титану, заліза, хрому чи свинцю ввести мікродози благородних металів — паладію, рутенію, платини, то опір сплавів корозії підвищується в сотні, тисячі та навіть десятки тисяч разів.

Сам паладій теж легко потрапляє під вплив деяких інших елементів: варто ввести в нього, наприклад, невелику кількість споріднених металів — рутенію (4%) і родію (1%), як його міцність на розтягування підвищується приблизно вдвічі. Сплави паладію з іншими металами (головним чином, сріблом) використовують у зуболікарській техніці — з нього виготовляють відмінні протези. Паладієм покривають особливо важливі контакти електронної техніки, телефонних апаратів та інших електротехнічних приладів. Із паладію виготовляють фільми — ковпачки з багатьма найдрібнішими отворами; при виробництві найтоншого дроту чи штучних волокон через ці отвори продавлюють спеціально підготовану масу. Паладій є матеріалом для термопар і деяких медичних інструментів. Слід зазначити, що життя Уільяма Гайда Воластона припало на роки, коли Англія стала країною класичного капіталізму. Промислова революція, яка розпочалася тут у 60-х

роках XVIII століття, спричинила бурхливий розвиток виробництва. Захоплення колоній набуло небачених доти масштабів. Нечувано багатіла буржуазія, а ті, хто створював велич Англії, — прості трударі, — жили в жахливих умовах. Лондонський лікар Воластон практикував у робітничих районах. Він не міг поскаржитися на відсутність пацієнтів (яким, правда, нічим було платити за візити) — їх кількість стрімко зростала.

Але ні мистецтво лікаря, ні ліки, якими він щедро обдаровував своїх хворих, часто були безпорадні проти голоду, хронічних і професійних захворювань.

Розчарувавшись у медичній практиці, Воластон назавжди залишив медицину і з 1800 р. цілком присвятив себе вивченню платини. На життя, на придбання матеріалів, на обладнання для лабораторії потрібно були гроші. Людина талановита і підприємлива, Воластон розробив спосіб виготовлення платиногового посуду та апаратури: реторт для згущування сірчанної кислоти, посудин для розділення срібла і золота, еталонів мір тощо. Більше того, він, говорячи сучасною мовою, швидко впровадив цей спосіб у практику. Саме у ці роки платиновий посуд став для хімічних лабораторій необхідністю. Про це, правда, дещо пізніше, гарно скаже у своїх «хімічних листах» видатний німецький учений Юстус Лібіх: «Без платини було б неможливо у багатьох випадках зробити аналіз мінералів. Склад більшості мінералів був би невідомим». І річ не тільки в мінералах: перша чверть XIX століття — час великих змін у хімії. Звільнившись від пут теорії флогістону, хімія рухалась уперед семимильними кроками. Не випадково на межі XVIII і XIX ст. відкрито близько 20 нових хімічних елементів.

Справа Воластона процвітала: вироби, виготовлені в його майстерні, користувалися великим попитом у багатьох країнах, були поза конкуренцією і приносили чималі доходи. Однак, успіхи в комерції не запаморочили йому голови. У числі небагатьох учених того часу Воластон розумів і послідовно провадив у життя ідею плідного зв'язку науки і практики. Працюючи над подальшим удосконаленням методики афінажу та обробки платини, він дійшов висновку про можливість існування платиноподібних металів. Платина для продажу, з якою працював Воластон, була забруднена золотом і ртуттю. Прагнучи отримати чистіший метал, Воластон звільнявся від цих та й від інших домішок. Сиру платину він розчиняв у царській горілці, потім осаджував із розчину тільки

платину — особливо чистим нашатирем NH_4Cl . Тоді він і помітив, що розчин, який залишався після осадження платини, був рожевим. Відомими домішками (ртуть, золото) цей колір не можна було пояснити.

Воластон подівав на пофарбований розчин цинком: випав чорний осад. Висушивши його, учений спробував розчинити його в «царській горілці». Частина порошку розчинилася, а частина залишилася нерозчинною. Про подальші свої дослідження Воластон писав: «Після розбавлення цього розчину водою, щоб уникнути осадження незначних кількостей пластини, яка залишилась у розчині, я додав до нього ціанід калію — утворився осад, який при нагріванні набув сірого кольору... Потім цей осад сплавився в крапельку з питомою вагою менше ртуті... Частина цього металу розчинилася в азотній кислоті та мала всі властивості паладію, який надіслали у продаж». З іншої — нерозчиненої частини — було виділено ще один платиноїд — родій.

Паладій має порядковий номер 46, атомну вагу — 106,4, основну валентність — II, щільність — $12,6 \text{ г/см}^3$, температуру плавлення — $1\,554^\circ \text{C}$, температуру кипіння — $4\,000^\circ \text{C}$. Паладій має світліше забарвлення, ніж платина, але темніший срібла, він хімічно стійкий на повітрі й у воді, розчиняється у гарячій, трохи розбавленій азотній кислоті з утворенням нітрату паладію $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Паладій при розчиненні в царській горілці утворює хлористий паладій, який із соляною кислотою утворює паладохлористоводневу кислоту H_2PdCl_6 . Сіль — хлорпаладозамін $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, яку отримують після послідовної обробки паладохлористоводневої кислоти і сполук, які утворюються при цьому, має малу розчинність і тому використовується для виділення паладію з розчинів. При нагріванні хлорпаладозамін розкладається, при цьому хлористий амоній і хлористий водень виділяються у вигляді газу, а паладій залишається у вигляді металічної губки.

При температурі від 400°C до 850°C паладій покривається світло-фіолетовим окисним шаром, який зникає при вищих температурах. Як легований метал паладій поліпшує властивості платини, освітлює її забарвлення, а також сприяє відбілюванню сплаву при отриманні білого золота. Паладій пластичний, його механічні властивості поліпшують мікродобавки, використовують

для очищення водню, паладієві покриття — для виготовлення посудин для перегонки плавикової кислоти.

Методи отримання чистого паладію із природної сировини, які базуються на розподіленні хімічних сполук платинових металів, дуже складні та тривалі. Фірми, які займаються афінажем, не дуже схильні ділитися своїми виробничими секретами. А описувати технологію тридцятирічної давності — немає сенсу. Тому залишимо технологію та поговоримо детальніше про мінерали.

Із шести платинових металів, крім самої платини, тільки паладій зустрічається в самородному стані. За зовнішнім виглядом його досить важко відрізнити від самородної платини, але він значно легший і м'якший від неї. Хімічний аналіз показує, що самородний паладій, зазвичай, містить домішки: передусім, саму платину, а інколи навіть іридій, срібло та золото. Але такий паладій дуже рідкісний.

Мінерали, які містять елемент № 46, являють собою його сполуки зі свинцем, оловом (інтерметалічні сполуки), миш'яком, сіркою, вісмутом, телуrom. Приблизно третина цих мінералів ще недостатньо вивчена та, навіть, не має назв. Це пояснюється тим, що мінерали цих платинових металів утворюють у рудах мікрровключення і важкодоступні для дослідження. Розшифрувати склад окремих таких мікрровключень допоміг чудовий прилад — рентгенівський мікроаналізатор. За його допомогою можна визначити хімічний склад зразків масою всього в 10^{-14} г.

Один із цікавих мінералів елемента № 46 — алопаладій, природа якого ще вивчається. Цей сріблясто-білий з металевим блиском мінерал дуже рідкісний. Спектральним аналізом встановлено, що в ньому є ртуть, платина, рутеній, мідь. Але остаточно розшифрувати склад цього мінерала поки що не вдалося.

У рудах Норильська виявлена паладиста платина. В її складі, встановленому за допомогою мікроаналізатора, 40% паладію. Ще в 1925 р. в алмазних розсипах Британськ кої Гвінеї було знайдено мінерал нотаріат. Його склад PdHg встановили звичайним хімічним аналізом: 34,8% Pd і 65,2% Hg. Однак можливе існування й інших сполук паладію зі ртуттю, наприклад Pd_2Hg_3 . У Бразилії у штаті Мінас Жеранс знайдено дуже рідкісний і досі недостатньо вивчений різновид самородного золота — паладисте золото (порпечит). Паладію в ньому — всього 8–11%. За зовнішнім

виглядом цей мінерал важко відрізнити від чистого золота. Такі деякі мінерали паладію. Між тим, паладій знайшли і в метеоритах: 1,2–7,7 г/т речовини залізних метеоритів і до 3,5 г/т — у кам'яних. Учені виявили паладій (одночасно з гелієм) на Сонці ще в 1868 р.

Сріблясто-білий паладій більше схожий на срібло, ніж на платину. Власне, на вигляд усі ці три метали приблизно однакові, а ось за щільністю ($12,02 \text{ г/см}^3$) паладій ближчий до срібла (10,49), ніж до платини (21,40). Паладій — найлегший із платинових елементів. І найбільш легкоплавкий — температура плавлення $1\ 552^\circ \text{C}$. Закипає рідкий паладій лише при $3\ 980^\circ \text{C}$. Перед плавленням він розм'якшується. Розігрітий паладій добре кувати і зварювати. При кімнатній температурі він м'який і легко оновлюється. Паладій по-своєму гарний, добре полірується, не тьмяніє та не піддається корозії. У паладієвій оправі ефектно виглядають коштовні камені. За кордоном популярністю користується годинники в корпусах із білого золота. Тут «біле золото» потрібно розуміти так: це золото, знебарвлене додаванням паладію. Той здатний «обілити» майже шестикратну кількість золота.

Для техніки важлива непостійність основних механічних характеристик паладію. Наприклад, твердість його різко — у 2–2,5 рази — підвищується після холодної обробки. Відчутно впливають на його властивості і добавки споріднених металів. Зазвичай, межа міцності паладію на розтягування становить $18,5 \text{ кг/мм}^2$, але якщо до нього додати 4% рутенію і 1% родію, то межа міцності подвоїться. До речі, такий сплав використовують в ювелірній справі. Вироби з паладію найчастіше виготовляють штампуванням і холодною прокаткою. З цього металу порівняно легко отримують суцільновитягнуті труби потрібної довжини і діаметра.

Не менш привабливі хімічні властивості елемента № 46. Передусім, це єдиний метал із гранично заповненою зовнішньою електронною оболонкою: на зовнішній орбіті атома паладію 18 електронів. За такої будови атома просто не може не бути дуже високої хімічної стійкості. Не випадково на паладій при нормальній температурі не діє навіть дуже нищівний фтор. Але, як і в інших благородних металів, «благородство» паладію має межу: при температурі 500°C і вище він може взаємодіяти не лише із фтором, але й з іншими сильними окиснювачами. У сполуках паладій проявляє валентність два, три та чотири. Найчастіше — двовалентний. Як і всі платинові метали, він утворює чимало

комплексних сполук. Комплекси двовалентного паладію з амінами, оксидами, тіосечо винною і багатьма іншими органічними сполуками мають пласку квадратну будову і цим відрізняються від комплексних сполук інших платинових металів. Ті майже завжди утворюють октаедричні комплекси. Якщо ж йдеться про хімію паладію, неможливо не згадати ще про одне. Як і всі платинові метали, він — каталізатор. В присутності паладію розпочинаються і протікають при низьких температурах чимало практично важливих реакцій. Процеси гідрування багатьох органічних продуктів паладій прискорює навіть краще, ніж такий відомий каталізатор, як нікель. Елемент № 46 застосовують у виробництві ацетилену, багатьох фармацевтичних препаратів та інших продуктів органічного синтезу. В апаратах хімічної промисловості паладій використовують у вигляді черні (у тонкодисперсному стані паладій, як і всі платинові метали, набуває чорного кольору), чи у вигляді окису PdO (в апаратах гідрування). Каталізатор з паладієвою черню готують так: пористий матеріал (деревне вугілля, пемзу, крейду) просочують лужним розчином хлористого паладію. Потім при нагріванні у струмі водню хлорид відновлюється до металу, і чистий паладій осідає на носії у вигляді тонкодисперсної черні. Чому паладій особливо добре прискорює реакції гідрування? Вважають, що каталітичні властивості цього елемента пов'язані з його чудовою здатністю поглинати водень. Можливо, що частина атомів водню проявляється, і він слугує передавачем водню від однієї молекули до іншої.

Давно минули часи, коли паладій отримували в мізерних кількостях лише із сирої платини. Нині його одержують десятками тон на рік, він усе ширше замінює платину всюди, де це можливо. Основні споживачі цього металу в наші дні — електротехніка та хімія. У природі метали VIII групи періодичної системи часто зустрічаються всі разом. А як бути, коли потрібно в лабораторних умовах виділити з розчину тільки паладій (вважатимемо, що перевести в розчин будь-який мінерал ми у змозі)? Диметилглюксим — відомий реактив Чугаєва на нікель відділяє паладій від усіх платиноїдів, а також від заліза міді та нікелю. З усіх перехідних елементів лише нікель і паладій утворюють з диметилглюксимом нерозчинні внутрікомплесні сполуки, але нікель осаджується в лужному середовищі, а паладій — у кислому. Паладієвий комплекс жовтого кольору, його кристали голчасті.

Головний світовий гравець на ринку паладію — російський концерн «Норильський нікель». РФ забезпечує приблизно дві третини світового виробництва цього металу. На Південну Африку припадає 23%, на Північну Америку — 8%, причому північноамериканське виробництво значною мірою контролює «Норнікель». Ця ж компанія займається фінансуванням розробок водневого двигуна. Можливо, саме на ці обставини сьогодні важливі.

Серед нагород, якими відзначають праці видатних учених світу, є медаль імені Воластона, виготовлена із чистого паладію. Заснована майже 150 років тому Лондонським геологічним товариством, вона спочатку чеканилась із золота. У 1846 р. відомий металург Джонсон вилучив із бразильського паладистого золота чистий паладій, який призначався винятково для виготовлення цієї медалі. У числі нагороджених медаллю імені Воластона був і Чарльз Дарвін. В історії відомі поки лише два випадки нагородження видатних учених медалями, виготовленими із чистого паладію. Перша з них була вручена в 1943 році великому вченому, академікові О. Є. Ферсману, а друга — його співвітчизникові відомому електрохімікові академікові О. Н. Фрумкін

Осмій - родом із «двійні» Теннанта або з грецької - «запах»

Жорстокість до хресника. — «Ім'я, яке не ствердилося». — «Двійня» Теннанта. — Неприємний запах на побаченні. — Шляхетне походження. — Родичка великого поета і «все вертається на круги своя». — Найдорожчий із «благородних». — Осмій та іридій — «солодка парочка». — Звільнення з роботи. — Отримання осмію.

Якщо з точки зору практики елемент № 76 серед інших платинових металів має досить пересічний вигляд, то з точки зору класичної хімії (підкреслюємо, класичної неорганічної хімії, а не хімії комплексних сполук) цей елемент дуже відомий. Передусім, для нього, на відміну від більшості елементів VIII групи), характерна ва лентність 8+ і він утворює з киснем стійкий чотириокис OsO₄. Це своєрідна сполука, і, ймовірно, не

випадково елемент № 76 отримав назву, в основу якої покладено одну із характерних властивостей його чотириокису.



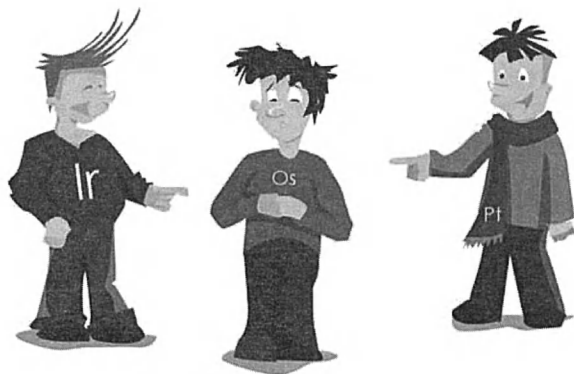
«Осмій» у перекладі із грецького означає «запах». Для благородного металу, відкритого у 1804 р. англійським хіміком Смітсоном Теннантом, така назва була незвичною. А якщо врахувати, що найближчі родичі гордо йменуються паладієм (тезка бо гині Афіни Палади), іридієм (з грецької — «веселка»), родієм («троянда»), рутенієм (від латинської назви Росії), то образа стає ще гіркішою. Чому ж Теннант був такий жорстоким до свого «хресника»?

У 1804 р. відомий англійський учений Вільям Воластон, неабияк інтригувавши перед цим науковий світ, повідомив на засіданні Королівського співтовариства, що, аналізуючи сиру (природну) платину, він виявив у ній невідомі раніше метали, названі ним паладієм і родієм. Обидва були знайдені в тій частині платини, що розчинялася в «царській горілці», при цій взаємодії залишався ще й нерозчинний залишок. Він, як магніт, притягнув до себе увагу багатьох хіміків, що справедливо думали, що й у ньому може ховатися який-небудь невідомий елемент.

Близькі до успіху були французи Кол Ле Дескотіль, Фуркруа й Воклен. Вони помітили, що при розчиненні сирі платини в «царській горілці» виділявся чорний дим, а при сплавленні нерозчинного залишку з їдким калієм утворювалися сполуки, які «не заперечували» проти розчинення. Фуркруа й Воклен припустили, що елемент частково виділяється у вигляді диму. А частина, що виділилася з димом, не розчиняється в «царській горілці». Учені поквапилися дати новому елементу ім'я «птен», що з грецької означає «крилатий, летючий». Але ця назва пурхнула, як метелик. Незабаром Теннант зумів розділити «птен» на два різні метали. Один з них учений назвав іридієм — за розмаїтість фарбування солей, а інший — осмієм, оскільки його оксид (IV), що виділявся при розчиненні в кислоті або горілці продукту плавлення осміїдію — так надалі стали називати колишній «птен» — з лугом, мав неприємний, дратівний запах, схожий одночасно на запахи хлору й підгнилої редьки. Пізніше з'ясувалося, що й сам метал здатний розповсюджувати «аромат», бо при окисненні перетворювався на оксид (IV). Очевидно, не до душі припав цей запах Теннанту, і він роздратовано вирішив увічнити в назві відкритого ним елемента своє найсильніше враження від першого побачення з ним.

Якщо запах та колір — олов'яно-білий із сірувато-блакитним відливом — можна вважати візитною карткою осмію, то його характеристики як хімічного елемента і як металу варто віднести до «внутрішнього складу». Так, осмій «шляхетної крові». У правій частині періодичної системи елементів самостійно тримається сімейство платиноїдів, що складається із двох тріад. До верхньої тріади входять легкі платинові метали — рутеній, родій, паладій (легші в порівнянні з іншими платиноїдами: будь-який представник цієї трійці в півтора із зайвим рази важчий за залізо). У другій тріаді зібралися справжні багатирі-важковаговики — осмій, іридій і платина.

Цікаво, що тривалий час вчені дотримувалися такого порядку зростання атомних мас цих елементів: платина — іридій — осмій. Але, коли Д. І. Менделєєв створював свою періодичну систему, йому доводилося ретельно перевіряти, уточнювати, а часом і виправляти атомні маси багатьох елементів.



Самотужки зробити всю цю роботу було нелегко, тому Менделєєв залучав до неї інших хіміків. Так, коли йому представили Ю. В. Лермонтову, яка була не тільки родичкою великого поета, але й висококваліфікованим хіміком, учений попросив її уточнити атомні маси платини, іридію й осмію. На його думку, найменша атомна маса повинна була бути в осмію, а найбільша — у платини. Серія точних експериментів, проведених Лермонтовою, підтвердила правоту творця періодичного закону. Тим самим було визначено нинішнє розташування елементів у цій тріаді — все стало на свої місця.

Осмій — один із найтвердіших металів. Тим не менше, осмієву губку можна розтерти на порошок, оскільки він крихкий. Осмій має рекордну густину серед усіх елементів періодичної системи — $22,5 \text{ г/см}^3$. Щоб урівноважити гирьку із цього металу, знадобилося б більше 40 таких же за об'ємом гирьок з його антипода — літію. Якщо звичайну пляшку заповнити порошком осмію, то вона буде важчою за відро з водою. Втім, в осмію є й такі якості, які не можуть не викликати повагу до нього. Не випадково, він найдорожчий із усіх благородних металів, хоч і найменш «благородний» з них. Виною в цьому природа, що не тільки не накопичила запаси осмію, але й ухитрилася так заховати наявні крихти цього елемента ($5 \cdot 10^{-6}\%$ маси земної кори), що видобуток його є дуже дорогим. Якщо світове виробництво більшості металів обчислюється тисячами й навіть мільйонами тон, то для осмію рахунок іде на кілограми.

Осмій та іридій часто «виступають дуєтом» — у вигляді

природного сплаву. Пояснюється це не тільки цінними властивостями осміридію, але й волею долі, яка побажала, щоб у земній корі ці елементи були пов'язані надзвичайно міцними зв'язками. У вигляді самородків ні той, ні інший метал у природі не виявлено, зате осмістий іридій та іридістий осмій — добре відомі мінерали (називаються вони відповідно — нев'янскіт і сисертскіт); у першому переважає іридій, у другому — осмій. Іноді ці мінерали зустрічаються окремо, але частіше входять до складу самородної платини. Поділ її на компоненти (так званий, афінаж) — процес, що має безліч стадій, на одній з яких осміридій випадає в осад. Найскладніше й найдорожче у всій цій «історії» — розлучити осмій та іридій. Але найчастіше в цьому й немає потреби: як ви вже знаєте, сплав широко застосовують у техніці, а коштує він значно дешевше, ніж, наприклад, чистий осмій. Адже для того, щоб виділити цей метал зі сплаву, потрібно провести стільки хімічних операцій, що один їх перелік зайняв би багато місця. Кінцевий продукт довгого технологічного ланцюга — металічний осмій чистотою 99,9 %.

Поряд із твердістю, відома ще одна перевага осмію — тугоплавкість. При температурі плавлення (близько 3 000° С) він перевершив не тільки своїх благородних побратимів — платиноїдів, але й переважну більшість інших металів. Завдяки своїй тугоплавкості осмій потрапив у біографію електричної лампочки: ще в ті часи, коли електрика доводила свою перевагу перед іншим джерелом світла — газом, німецький учений К. Ауер фон Вельсбах запропонував замінити в лампочці накаливання вугільний волосок осмієвим. Лампи стали споживати у три рази менше енергії й давали приємне, рівне світло. Але на цій відповідальній посаді осмій довго не протримався: спочатку його змінив менш дефіцитний тантал, однак незабаром і той змушений був поступитися місцем найбільш тугоплавкому з тугоплавких — вольфраму, що донині несе свою вогненну вахту. Щось таке відбулося з осмієм і в іншій сфері його застосування — у виробництві аміаку, де він тривалий час виступав, як каталізатор і де його замінили недорогі залізні каталізатори.

Природно, що добувають осмій разом із платиною, але афінаж осмію істотно відрізняється від способів виділення інших платинових металів. Усі, крім рутенію, осаджують із розчинів, осмій же отримують відгоном його леткого чотириокису. Але

раніше ніж відганяти OsO_4 , треба відділити від платини остистий іридій, а потім розділити іридій і осмій. Коли платину розчиняють у царській горілці, то мінерали групи остистого іридію залишаються в осаді: навіть цей розчинник не може розчинити дуже стійкі природні сплави. Щоб перевести їх у розчин, осад сплавляють із восьмикратною кількістю цинку — цей сплав порівняно легко перетворити на порошок. Порошок спікають з перекисом барію BaO_3 , а потім отриману масу обробляють сумішшю азотної та соляної кислот безпосередньо у перегінному апараті — для відгону OsO_4 . Його розчином лугу осаджують і одержують сіль складу Na_2OsO_4 . Розчин цієї солі обробляють гіпосульфітом, після чого осмій осаджують хлористим амонієм у вигляді солі Фремі $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Осад промивають, фільтрують, а потім прожарюють у відновлювально-му полум'ї. Так отримують недостатньо чистий губчатий осмій. Потім його очищають, обробляючи кислотами (HF і HCl) і відновлюють у електропечі у струмені водню. Після охолодження отримують метал чистотою до 99,9% Os . Така класична схема одержання осмію — металу, який використовують поки що вкрай обмежено, металу дуже дорогого, але корисного.

Іридій - усі барви веселки або грецькою «іріодейс» - «веселковий»

Небагата історія. — Метрична система мір після узяття Бастилії. — Непостійність паризького меридіана і води із Сени. — Іридій «покращує» метали. — Серце б'ється частіше. — «Благородне» походження. — Поки не по кишені. — Іридієва «сорочка». — Веселка солей. — Залишки з Монетного двору і небезпечна «дегустація». — На честь Росії. — Безрадісні вісті від Берцеліуса. — «Я багато терпів від неї». — Щирі поздоровлення від Берцеліуса. — По черзі. — Що відбувається в невидимих місцях? — Тринадцята тема, але щаслива. — Збуджуватися чи не збуджуватися? — Завдяки Мессбауеру іридій потрапляє в історію. — Іридій в роботі. — Іридієвий сторож.

Дуже гарні й різноманітні за кольором солі іридію.

Практичної користі ця краса поки що не приносить, зате саме їй елемент завдячує своєю назвою. У 1804 р. англійський хімік Смітсон Теннант, досліджуючи чорний порошок, який залишається після розчинення самородної платини в царській горілці, відкрив у ньому два нові елементи. Солі одного з них були забарвлені у всі кольори веселки. Теннанту не довелося довго ламати голову у пошуках відповідного для нього імені. Елемент був названий іридієм, оскільки грецькою «іріодейс» — райдужний.



Долі платинових металів переплелися настільки тісно, що розповідь про одного з них неможлива без згадки про інші. У 1840 р. професор Казанського університету К. К. Клаус зацікавився проблемами переробки уральської платинової руди. На його прохання петербурзький Монетний двір надіслав йому проби платинових залишків — нерозчинного осаду, що утворюється після обробки сирової платини «царською горілкою». Ученому вдалося вилучити із цих залишків, окрім 10% платини, чималу кількість іридію, родію, осмію, паладію. Якщо спочатку Клаус ставив перед собою лише практичну мету — знайти спосіб переробки залишків платинової руди на платину, то вже незабаром ці дослідження набули глибшого наукового характеру і повністю захопили ученого. «Два повні роки, — згадував Клаус, — я морочився над цим з раннього ранку до пізньої ночі, жив тільки в лабораторії, там обідав і пив чай, і при цьому став жажливим емпіриком». Останнє підтвердження мало цілком конкретний сенс: за словами О. М.

Бутлерова, учня Клауса, той «мав звичку... при розчиненні платинових руд у «царській горілці» мішати рідину всіма п'ятьма пальцями і визначав міцність кислот, які не прореагували, на смак». Утім, це було притамане не тільки Клаусові, але й іншим хімікам старої школи, які, отримавши яку-небудь речовину, завжди дегустували її (до середини XIX століття при описі властивостей речовини необхідно було вказати її смак), піддаючи себе великій небезпеці. Так, видатний шведський учений Карл Шееле загинув, скуштувавши отриману ним безводну синильну кислоту.



Понад два сторіття минуло відтоді, як з'явилися перші відомості про платину — білий метал з Південної Америки. Тривалий час люди були впевнені, що це чистий метал, так само, як золото. Лише на самому початку XIX ст.. Воластону вдалося виділити із самородної платини паладій і родій. А в 1804 р. Теннант, вивчаючи чорний осад, що залишився після розчинення самородної платини в «царській горілці», знайшов у ньому ще два елементи. Один із них він назвав осмієм, а другий — іридієм.

14 липня 1789 р. повсталий народ Франції штурмом узяв Бастилію — почалася Велика французька революція. Разом з багатьма декретами і ухвалами, які мали політичний, соціальний, економічний характер, революційний Конвент прийняв рішення ввести чітку метричну систему. За пропозицією комісії, до якої увійшли авторитетні вчені, як одиниця довжини — метр — була прийнята одна десятимі лійонна частина чверті довжини паризького географічного меридіана. Протягом п'яти років Ж.

Деламбр і П. Мешен — найдосвідченіші фахівці в галузі астрономії і геодезії — проводили прискіпливі вимірювання дуги меридіана від Дюнкерка до Барселони. У 1797 р. розрахунки було завершено, а через два роки виготовили перший еталон метра — платинову лінійку, яка отримала назву «метр архіву» або «архівний метр» (за місцем зберігання). За одиницю маси — кілограм — прийняли масу одного кубічного дециметра води (при 40° С), взятої з річки Сени. Еталоном кілограма стала платинова циліндрова гиря.

З роками з'ясувалося, що природні прототипи цих еталонів — паризький меридіан і вода із Сени — не дуже зручні для відтворення і до того ж не відрізняються зразковою постійністю. Такі «гріхи» учені метрологи визнали непростачними. У 1872 р. Міжнародна метрична комісія вирішила відмовитися від послуг природного прототипу довжини: цю почесну роль довірили «архівному метру» за образом і подобою якого виготовили 31 еталон у вигляді брусків, але вже не із чистої платини, а зі сплаву її з 10% іридію. Через 17 років аналогічна доля спіткала і воду із Сени: прототипом кілограма була затверджена гиря, виготовлена з того ж платино- іридієвого сплаву, а міжнародним еталоном стали 40 точних її копій.

Іридій не випадково виявився союзником платини в еталонному сплаві. Вимоги до цього матеріалу дуже високі: він повинен мати надзвичайно велику міцність і твердість, бути тугоплавким і зносостійким, не «боятися» корозії і абсолютно не реагувати на зміну температури. Сама платина не може скласти на «відмінно» всі ці іспити, а ось її сплав з іридієм блискуче витримує важке випробування вже більше 100 років. Правда, за цей час «архівний метр» вимушений був піти у відставку (у 1960 р. еталоном метра стала довжина, рівна 1 650 763,73 довжини хвилі оранжевого випромінювання атома ізотопу криптону 86), але найголовніший у світі кілограм, як і раніше, залишається в строю. Служба мір і ваг — зовсім не єдине заняття платино-іридієвих сплавів. Із них виготовляють жаростійкі тиглі, які витримують сильний нагрів в агресивних середовищах; у таких тиглях, зокрема, вирощують кристали для лазерної техніки. З повагою ставляться до цих сплавів і ювеліри: охоче виготовляють із них красиві вироби, які завжди мають великий попит. Деталі хімічної апаратури і точних приладів, електроконтакти, хірургічні інструменти, пружини, лабораторний посуд — ось далеко не повний послужний список сплавів платини з іридієм.

Кілька років тому з цих сплавів було виготовлено затискачі електродів електричних стимуляторів серцевої діяльності. Електроди імплантуються в серце людини, котра страждає на стенокардію. У тілі хворого знаходиться і крихітний приймач, приєднаний до електродів і генератора з кільцевою антеною, яка закріплюється на тілі поряд із приймачем. Як тільки починається напад стенокардії, хворий вмикає генератор. Імпульси, які надходять при цьому в кільцеву антену, передаються у приймач, з нього — на електроди, а потім через платино-іридієві затискачі — на нерви, які примушують серце працювати активніше.

Багато цінних властивостей притаманно і сплавам іридію з іншими металами. Широко відомий природний сплав осмію та іридію — осміридій (детально про нього читайте в нарисі про осмій). Незначні добавки іридію до вольфраму та молібдену дозволяють їм зберігати міцність при високих температурах. Титан і хром без сторонньої допомоги здобули собі репутацію стійких борців із кислотами, але іридій зумів підвищити і без того їх високі антикислотні рекорди.

Складається враження, що іридій успішно виступає, як співучасник великих справ. Але це не так: йому до снаги і сольні номери. У цього сріблясто-білого металу не лише приємна зовнішність, але і прекрасні «фізичні дані». Він має значну твердість і міцність, стійко чинить опір високим температурам, зносу та іншим небезпечним діям. Його характерна риса — дуже велика щільність ($22,4 \text{ г/см}^3$). Тут він поступається лише своєму найближчому сусіду — осмію. Разом з іншими членами сімейства платини іридій належить до благородних металів. Таке шляхетне походження забезпечує йому незалежне становище в товаристві будь-яких кислот, які не в змозі подіяти на нього ні при звичайній, ні при підвищеній температурах. Навіть зустріч з такою підступною та їдкою «персоною», як «царська горілка», минає для іридію безслідно, не залишаючи жодних сумних спогадів і наслідків. На жаль, цього не скажеш про розплав лані луги і перекиси натрію — їм іридій опиратися не в змозі.

Безперечна перевага іридію — його здатність практично зберігати свої цінні властивості, як би не мінялися навколишні умови. Коли б не висока вартість (він дорожчий за саму платину!), перед ним були б розчинені двері у багато галузей наукової та інженерної діяльності людини. Поки ж така розкіш ученим і

конструкторам часто не по кишені і тому іридій використовують сьогодні лише там, де він практично незамінний. Так, із цього металу виготовляють лабораторні тиглі для проведення дослідів з грізним фтором і його агресивними сполуками. З іридію роблять також мундштуки для видування тугоплавкого скла. Для вимірювання високих температур (2 000–2 300° С) сконструйована термopара, електроди якої виготовлені з іридію та його сплаву з рутенієм або родієм. Поки такою термopарою користуються лише в наукових цілях, а на шляху впровадження її у промисловість — усе той же бар'єр — висока вартість. Вельми перспективні міцні і зносостійкі іридієві покриття. Сьогодні їх застосовують рідше, ніж платинові, паладієві, родієві. Це пояснюється, мабуть, перш за все, технологічними труднощами, які виникають при нанесенні іридію на інші метали. Іридієве покриття можна отримати електролітичним шляхом із розплавлених ціанідів калію і натрію при 600° С. Дещо простіший інший спосіб — плакування. У цьому випадку на той або інший метал накладають тонкий шар іридію, а потім утворений «бутерброд» потрапляє під гарячий прес, унаслідок чого покриття міцно прилипає до основного металу. Схожим способом виготовляють іридований дріт: на заготівку з вольфраму або молібдену надягають «сорочку» — іридієву трубку та гарячим куванням з подальшим волочінням отримують біметалічний дріт потрібної товщини. Такий дріт застосовують для виробництва керівних сіток в електронних лампах. Розроблено хімічний спосіб нанесення іридієвих покриттів на метали та кераміку. При цьому на поверхню виробу наносять розчин комплексної солі іридію, наприклад, з фенолом або іншою органічною сполукою і у контрольованій атмосфері нагрівають виріб до 350–400° С: органічна речовина випаровується, а шар іридію залишається.

У чистому вигляді або у поєднанні з іншими металами іридій застосовують у хімічній промисловості: іридієво-нікелеві каталізатори допомагають отримувати пропілен з ацетилену і метану; платинові каталізатори, до складу яких входить іридій, прискорюють реакцію утворення оксидів азоту в процесі отримання азотної кислоти.

Робота Клауса увінчалася успіхом: спосіб переробки платинових залишків було знайдено і тепер ученому потрібно було їхати до Петербурга, щоб повідомити це міністрові фінансів Е. Ф. Канкріну, зацікавленому у вдалому розв'язанні проблеми. Для

поїздки у столицю Клаус змушений був позичити 90 рублів у одного зі своїх друзів (повернути борг учений зміг лише за декілька років, коли здобув всесвітню популярність). Після приїзду до Петербурга, Клаус був прийнятий міністром і добився від нього санкції на отримання необхідних для продовження досліджень матеріалів. Йому було видаоі півфунта платинових залишків і чверть фунта сирої платини. Повернувшись до Казані, вчений знов з головою поринув у роботу, яка тривала багато років і дала блискучі результати. Найважливішим з них стало відкриття в 1844 р. невідомого раніше хімічного елемента — останнього «російського члена платинового сімейства». Цей новий метал був названий Клаусом рутенієм на честь батьківщини (від латинської назви Росії). Але відкриття Клауса не відразу здобуло визнання. Перші проби сполук нового елемента вчений надіслав до Стокгольма Й. Я. Берцеліусу, який мав величезний авторитет у всіх хіміків. Яким же було розчарування Клауса, коли він дізнався, що, на думку цього маститого ученого, надіслана йому речовина не містить новий елемент, а є погано очищеною сполукою іридію. Перекоаний у своїй правоті, Клаус знову і знову проводив досліди, забуваючи деколи про елементарні заходи захисту від парів осмієвої кислоти, яка діє на легені, очі, викликаючи сильне запалення. Але дуже велике було бажання Клауса переконати науковий світ у тому, що справді відкрито новий елемент. І він, нарешті зумів це зробити. Препарати сполук рутенію знову було відправлено Берцеліусу і той, провівши ретельні до слідження, зрозумів, що раніше помилявся. Він написав Клаусові: «Завдяки Вашим чудовим відкриттям і витонченій їх обробці Ваше ім'я буде навічно накреслено в історії хімії».

Підсумком напруженої роботи Клауса стала опублікована у 1845 р. праця «Хімічне дослідження залишків уральської платинової руди і металу рутенію», в якому вперше були всебічно описано властивості іридію. Клаус зазначав, що іридієм він займався більше, ніж іншими металами платинової групи. Рекомендації вченого стали науковою базою для створення технології отримання іридію та інших платиноідів. У наш час чистий іридій виділяють із самородного осміридію та із залишків платинових руд, але раніше з них, діючи різними реагентами, вилучають платину, осмій, паладій та рутеній, і лише після цього наступає черга іридію. Отриманий при цьому порошок або

пресують у напівфабрикати і сплавляють, або переплавляють в електричних печах в атмосфері аргону. При кімнатній температурі іридій крихкий і не піддається ніякій обробці, але в гарячому стані він «згідливіший» і дозволяє себе кувати.

Природа бідна іридієм: земні запаси його не перевищують мільйонних часток відсотка. У всіх країнах світу за рік видобувається не більше декількох тон цього металу. Але інтерес учених до нього не слабшає. Нові галузі застосування знаходять, зокрема, радіоактивні ізотопи іридію. Так, недавно фахівці Центру атомних досліджень у Кадараш (Франція) розробили гаматрон — чутливий прилад, який дозволяє пильно стежити за станом мостів, гребель та інших споруд із залізобетону: під дією гама-променів радіоактивного іридію 192 на скляній пластинці, вкритій світлочутливим шаром, з'являється чітке зображення «внутрішніх» контрольованих вузлів і деталей. За допомогою подібних дефектоскопів перевіряють якість металевих виробів і зварних швів: на фотоплівці фіксуються всі порожнечі, незварені місця і чужорідні вclusions. У доменному виробництві малогабаритні контейнери з тим же ізотопом іридію слугують для контролю рівня матеріалів у печі. Оскільки частина гама-променів, поглинається шихтою, за ступенем ослаблення потоку можна досить точно визначити, яку відстань променям довелося «пробиратися» крізь шихту, тобто з'ясувати її рівень.

З ізотопом іридію пов'язано відкриття, так званого, ефекту Мессбауера, на якому базуються вражаюче методи вимірювання малих величин і слабких явищ, широко використовувані у фізиці, хімії, біології, геології. Цей ефект (або, висловлюючись суворо науково, резонансне ядерне поглинання гама-квантів у твердих тілах без віддачі) було виявлено молодим фізиком із ФРН Рудольфом Мессбауером у 1958 р. За декілька років до цього, коли навчання у Вищому технічному училищі в Мюнхені добігало кінця, він став підшукувати тему для дипломної роботи. Один із професорів люб'язно запропонував студентові довгий перелік тем. Як згадує сам Мессбауер, жодна з них не припала йому до душі, окрім останньої — тринадцятої, головна перевага якої, на думку майбутнього фізика, полягала в тому, що він не мав про неї ані найменшого уявлення. Йшлося про резонансне поглинання гама-квантів атомними ядрами. Спочатку було захищено диплом, через два роки прийшла черга дисертації, а ще за рік відбулося відкриття. Працюючи в Гейдельберзі в Інституті медичних

досліджень імені Макса Планка, вчений продовжував займатися резонансним поглинанням. Спеціальним лічильником він визначав число гама-квантів, які пройшли через металевий іридій, точніше, через один з його ізотопів. Джерелами цих гама-квантів були збуджені атомні ядра того ж самого ізотопу. Ядра, які перебувають у звичайному стані, можуть також «збудитися», але для цього мають, поглинувши гама-квант, отримати таку кількість енергії, яка точно відповідає різниці між енергіями ядра у збудженому і основному станах (це поглинання і називається резонансним). Зазвичай, енергія гама-квантів виявляється трохи меншою, ніж потрібно, оскільки частина її втрачається на віддачу випускаючого ядра (щось подібне відбувається, наприклад, при пострілі з гармати або рушниці).

Щоб усунути деякі побічні процеси, здатні спотворити результати дослідів, Мессбауер вирішив охолодити іридій до температури рідкого азоту. При цьому він вважав, що через зменшення швидкості руху ядер резонансне поглинання зменшиться, а кількість тих гама-квантів, які пройшли через іридій, відповідно зросте (тієї ж думки дотримувалися й інші фізики). Як часто буває в науці, на подив експериментатора все сталося навпаки. Учений робить висновок: у твердих тілах при низькій температурі віддачу сприймає не окреме ядро, а вся речовина в цілому, і тому втрата енергії на віддачу дуже мала, тобто, енергія гама-кванта точно дорівнює різниці енергії ядра у збудженому і основному стані. Це відкриття було визнане однією з найважливіших наукових подій нашого часу і у 1961 р. Мессбауер був удостоєний Нобелівської премії. Сьогодні ефект Мессбауера виявлений уже для кількох десятків елементів, але історія науки назавжди пов'язала відкриття цього найважливішого фізичного явища з іридієм.

Основне джерело отримання іридію — анодні шлами мідно-нікелевого виробництва. З концентрату металів платинової групи виділяють Au, Pd, Pt тощо. Залишок, який містить, Ru, Os та Ir, сплавляють з KNO_3 , плав вилуговують, розчин окиснюють Cl_2 , відганяють OsO_4 і RuO_4 , а осад, який містить іридій, сплавляють з Na_2O_2 і NaOH , плав обробляють царською горілкою і розчином NH_4Cl , осаджуючи іридій у вигляді $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, який потім прожарюють, отримуючи металічний Ir. Перспективним є метод вилучення іридію з розчинів екстракцією гексахлороіридатів

вищими аліфатичними амінами. Для відділення іридію від неблагородних металів перспективне використання іонного обміну. Для вилучення іридію з мінералів групи осмистого іридію мінерали сплавляють із BaO_2 , обробляють соляною кислотою і царською горілкою, відгоняють OsO_4 та осаджують іридій у вигляді $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$.

Із чистого іридію виготовляють тиглі для вирощування монокристалів (лазерні матеріали, напівкоштовні камені тощо.), а також фольгу для катодів, яка не амальгамується; його використовують також для іридування поверхонь виробів. Сплави іридію з W і Th — матеріали термоелектричних генераторів, з Hf — матеріали для паливних баків у космічних апаратах, з Rh, Re, W — матеріали для термопар, експлуатованих при $2\,000^\circ\text{C}$, з La і Ce — матеріали термостійких катодів.

Резюмуючи, можна сказати, що металевий іридій застосовують, головним чином, через його постійність — постійні розміри виробів із металу, його фізичні та хімічні властивості.

Реній:

приголомшлива експериментальна робота або названий на честь ріки Рейн

Багатство у... відходах. — Передбачення Менделєєва. — Ільпеній, девій, люцій, ніпоній ... хто наступний? — Експерименти подружжя вразили розмахом: 1 600 земних мінералів і 60 «прибульців» з космосу. — Завдячує річці Рейн. — Суперечки внічию. — На допомогу приходять інші вчені. — Світове виробництво... у 3 грами. — Інтерес зростає як на дріжджах. — І тільки в одного вісім оксидів. — Багатогранна діяльність. — «Ренієвий ефект». — Теплі «стосунки». — Незважаючи на тропічну корозію та вібрацію. — Реніювання проти корозії. — Левова частка на каталізаційні «потреби». — Перешкода на шляху до використання. — Сировинні джерела ренію. — Сорбція, відновлення, пресування...

На початку минулого століття велика закордонна фірма звернулася до директора одного із заводів кольорових металів у

Сибіру з вигідною, здавалося б, пропозицією: продати їй за солідну суму відвали порожньої породи, які скупчилися після переробки руд. Перед ухваленням рішення про їх продаж заводські хіміки ретельно дослідили старі відвали. Виявилося, що «порожня» порода містила рідкісний метал — реній. А оскільки світове виробництво ренію вимірювалося у той час грамами, ціна на нього була справді фантастичною. З цілком зрозумілих причин, як не прикро було покупцям, угода не відбулась.

Пріоритет відкриття ренію належить німецькому вченому подружжю Іді та Вальтеру Ноддак. У цьому питанні у них було чимало попередників, які прагнули прискорити урочистості з приводу нового елемента. Ще в 1871 р. Д. І. Менделєєв передбачив, що в природі повинні існувати два хімічні аналоги марганцю, які в періодичній системі розташовуватимуться під ним, займаючи порожні у той час клітки № 43 і 75. Менделєєв умовно назвав ці елементи екамарганцем і двомарганцем.

Претендентів на вакансії, виявилося більш ніж достатньо. Історія хімії зберігає безліч повідомлень про відкриття нових елементів, які після ретельної перевірки доводилося «закривати». Так було і з аналогами марганцю. В ролі першовідкривачів цих елементів було багато хіміків різних країн, але «відкритим» ними елементам (ільменію, девію, люцію, ніпонію) судилося лише потрапити в історію науки, але не заповнити клітинки періодичної таблиці. Правда, один з них — девій, відкритий у 1877 р. російським ученим С. Керном і названий на честь знаменитого англійського хіміка Р. Деві, давав реакцію, яку в наш час використовують в аналітичній хімії для визначення ренію. Можливо, Керну і справді довелося тримати в руках крупинки темносріблястого металу, того, що через півстоліття офіційно з'явився на світ під назвою реній? Але як би там не було, «квартири» № 43 і 75 залишалися порожніми.

Період невідомості тривав доти, поки на пошуки невовимих елементів не взялися німецькі хіміки Вальтер Ноддак та Іда Такке, які незабаром, мабуть, вирішили, що робота піде успішніше, якщо вони скріплять свій науковий союз ще й шлюбом. Першим об'єктом їх досліджень, розпочатих у 1922 р., стала платинова руда. Експериментувати з нею було досить не вигідно і вченим довелося переключитися на матеріали дешевші. До того ж, теоретичні роботи, які паралельно з експериментами вело подружжя, переконували їх у тому, що найімовірніше елементи №

43 і 75 знаходяться у природі в мінералах типу колумбітів. Крім того, теорія дозволила вченим розрахувати і приблизний вміст у земній корі цих невіддатливих відкриттю елементів: виявилось, що на кожен їх атом припадає мільярд атомів інших представників хімічного світу. Чи варто було при цьому дивуватися, що так довго були порожні «квартири» № 43 і 75? Експерименти подружжя Ноддак вражали: протягом року вони, користуючись розробленим незадовго до цього рентгеноспектральним методом, проаналізували 1 600 земних мінералів і 60 «прибульців» із космосу — метеоритів. Титанічна праця увінчалася успіхом: у 1925 р. вчені оголосили про те, що знайшли в колумбіті два нові елементи — мазурій (№ 43) і реній (№ 75).

Своїм ім'ям метал реній завдячує річці Рейн. Рейнська область — батьківщина Іди Ноддак. Тут і сам реній вперше побачив світ. Зазначимо, що жодній іншій річці нашої планети хіміки та фізики не надали такої високої честі.

Але оголосити про відкриття, як ми часто бачили, — ще нічого не означає. Потрібно довести свою



Природа «ренієвого ефекту» ще недостатньо вивчена. Як вважають учені, в процесі виробництва у вольфрам і молібден іноді потрапляють домішки вуглецю. Оскільки в твердому стані ці метали абсолютно не розчиняють вуглець, йому нічого не залишається, як розташуватися у вигляді найтонших плівок карбідів за межами кристалів. Саме ці плівки роблять метал крихким. У ренію ж з вуглецем тепліші «стосунки»: якщо його додати до вольфраму або молібдену, то ренію вдається видалити вуглець із прикордонних ділянок і перевести у твердий розчин, де той практично нешкідливий. Тепер уже для крихкості у металі немає підстав і він стає цілком пластичним. От чому зі сплавів вольфраму

та молибдену з ренієм можна виготовити фольгу або дріт у кілька разів тонший за людське волосся. Для надточних навігаційних приладів, якими користуються космонавти, льотчики, моряки, необхідні, так звані, торсіони — найтонші (діа метром усього декілька десятків мікронів!), але напрочуд міцні металеві нитки. Кращим матеріалом для них вважається молибдено-ренієвий сплав (50% ренію). Оцінити його міцність можна за таким фактом: дротинка з нього перетином у 1 квадратний міліметр здатна витримати навантаження в декілька сот кілограм!

Втрату електроенергії на окремому контакті можна вважати мізерною. Помножена на мільярди контактів, вона стає величезною. При цьому особливо важливо забезпечити стійкість контактів, коли вони працюють в умовах підвищеної температури або вологості, де вірогідність їх руйнування зростає. Для цієї мети на зміну вольфрамовим контактам, які безуспішно застосовувалися, прийшли ренієві (а точніше зі сплавів вольфраму з ренієм). Так, наприклад, вольфрамові контакти витримували сумісне «настання» тропічної корозії та вібрації лише декілька діб, а потім повністю виходили з ладу, ренієві ж контакти успішно працюють у таких умовах місяці та роки.

Нові властивості продемонстрували й інші сплави ренію з ніобієм, нікелем, хромом, паладієм. Навіть невеликі добавки ренію підвищують, наприклад, температуру плавлення хромо-нікелевого сплаву приблизно на 200–250 градусів. Широким діапазоном властивостей ренієвих сплавів пояснюється і різноманіття сфер їх застосування: від високочутливих термопар, які не бояться жарких об'ємів розплавленої сталі, до опору компасних стрілок та інших деталей, які повинні тривалий час зберігати велику твердість, міцність, зносостійкість. Число сплавів ренію з іншими металами постійно зростає, причому, сьогодні в підборі «партнерів» для нього значну допомогу за прогнозом властивостей майбутніх сплавів металознавцям надає електронна обчислювальна техніка.

Для боротьби з корозією — вічним ворогом металів, вчені розробили чимало способів. Хромування, нікелювання, цинкування взяті на озброєння багато років тому, а ось реніювання — процес порівняно новий. Якнайтонші ренієві покриття за стійкістю не мають собі рівних. Вони надійно захищають деталі від дії кислот, лугів, морської води, сірчистих сполук і багатьох інших небезпечних для металу речовин. Цистерни та баки, виготовлені з ренійованих сталевих листів, застосовують, наприклад, для

перевезення соляної кислоти. Реніювання дозволяє у декілька разів продовжити термін дії вольфрамових ниток в електролампах, електронних трубках, електровакuumних приладах.

Нова, але дуже важлива галузь застосування ренію — каталіз. Металевий реній, а також багато його сплавів і сполук (оксиди, сульфіді, перренати) виявилися хорошими каталізаторами різних процесів: окиснення аміаку та метану, перетворення етилену на етан, отримання альдегідів і кетону зі спиртів, крекінгу нафти. Найперспективніший каталізатор — порошкоподібний реній, здатний поглинати велику кількість водню та інших газів. На думку фахівців, найближчими роками на каталізаційні «потреби» витратимуть половину ренію, який добувається у всьому світі.

На шляху широкого використання ренію в техніці є перешкода: рідкісність і розпорошеність цього елемента в природі. Його вміст у земній корі $7 \cdot 10^{-8}\%$ за мас. У земній корі золота, наприклад, міститься в п'ять разів більше, ніж ренію, срібла — у сто разів, вольфраму — в тисячу, марганцю — майже в мільйон, а заліза — в 50 мільйонів. Про надзвичайну розпорошеність ренію говорить той факт, що цей елемент не має власних родовищ. Практично єдиний мінерал, який можна назвати ренієвим, — джезказганіт, знайдений поблизу казахського міста Джезказган. Зазвичай, реній зустрічається, як домішка, наприклад, у молібденіті, колумбіті, колчедані та інших мінералах. Ренію в них дуже мало — всього від міліграма до кількох грамів на тону. Чи варто дивуватися, що подружжю Ноддак, щоб отримати перший грам порівняно чистого металевого ренію, довелося переробити понад 600 кілограм норвезького молібденіту. За підрахунками фахівців, світові запаси ренію (у перерахунку на метал) близько 10 тис. т, у тому числі, в молібденітових концентратах понад 3 тис. т.

Основні сировинні джерела — реній молібденітові концентрати (вміст ренію 0,01–0,04%), мідні концентрати деяких родовищ (0,002–0,003% ренію), відходи від переробки мідистих сланців (напр., свинцево-цинковий пил, який містить 0,04% ренію), а також стічні води гідрометалургійної переробки бідних молібденітових концентратів (10–50 мг/л ренію). При окиснювальному випаленні молібденітових концентратів при 550–650° С видаляється ренію на 50–95% з пічними газами у вигляді Re_2O_7 . Він концентрується в шламах у кількості, яка утворюється при очищенні пиловловлювальних систем. Для вилучення ренію з молібденітових

концентратів використовують також гідрометалургійні методи. На різних стадіях виробництва чорної міді також видаляється реній з газами, які виділяються. Якщо пічні гази спрямовують на виробництво H_2SO_4 , то реній концентрується в кислоті після промивання електрофільтрів. Для вилучення ренію з пилу і шламів застосовують вилужування слабкою H_2SO_4 або водою з добавкою окиснювача (MnO_2).

З розчинів реній вилучають в основному сорбційними і екстракційними (екстрагенти триалкіламіни, трибутилфосфат тощо) методами. У результаті десорбції або реекстракції розчинами NH_3 утворюється NH_4ReO_4 , відновленням якого воднем отримують порошок ренію. Відновлення здійснюють у дві стадії: першу — при $300\text{--}350^\circ\text{C}$, другу — при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Порошки пресують у штабельки, їх спікають при $1\,200\text{--}1\,300^\circ\text{C}$, а потім при $2\,700\text{--}2\,850^\circ\text{C}$ у струмі H_2 . Спечені штабики ущільнюють ковкою або плющенням на холоді обпалюванням. Для отримання компактного ренію застосовують також плавку в електроннопроменевих печах.

Головним імпортером ренію є США. Ціни на реній, в основному, диктуються експортерами та офіційно не публікуються. Можна сказати лише, що ціна на чистий реній досить висока. За останні двадцять років коливається в межах $1\,000\text{--}2\,000$ доларів за кілограм. У 2002 р. у США середня ціна на реній становила $1\,060$ дол./кг. Чистий реній, який використовують в електроніці, значно дорожчий.

Молібден - метал якісних сталей і спеціальних сплавів або з грецької «молібдос» - «свинець»

Залишають слід на папері. — Без приправ не обійтися. — Як дві краплі води. — Схожість вводить в оману давніх греків. — Допомогли печі Монетного двору. — На знак протесту до домішок. — 1 600-поверховий хмарочос заввишки 1 мікрон. — Аварія на рівному місці. — Дисульфідне мастило. — Електротехніка, радіоелектроніка, техніка високих температур. — Скло

змінює свій колір. — «Запчастини» людини. — «Арматура» сплавів. — Таємниця самурайських мечів. — Танк стає невразливим. — Три чверті металу на металургію спеціальних сталей. — Споріднені душі. — Молибдену мороз не страшний. — Улюбленець бобів. — Вогненно-руді чуприни — від молибдену. — Молибден та інопланетяни. — «Військовий» метал. — Родовище, відкрите студенткою. — Феромолибден. — Перетворення порошку на метал. — Знаходження в природі й отримання. — Хімічні властивості.

Назва елемента № 42 походить від латинського слова «*molibdaena*», яким у середні віки позначали всі мінерали, здатні залишати слід на папері: і графіт, і галеніт (свинцевий блиск) *PBS*, і навіть, сам свинець. І ще мінерал, який зараз називають молибденітом або молибденовим блиском. Згодом виявилось, що це головний мінерал тоді ще невідомого елемента № 42. Але до середини XVIII ст. молибденіт і графіт не розрізняли. Лише у 1758 р. відомий шведський хімік і мінералог Аксель Фредерік Кронстедт припустив, що це дві самостійні речовини, але минуло ще 20 років, перш ніж це зуміли довести на досліді.

Для приготування смачної страви кулінар додає до неї різні спеції. Щоб виплавити сталь з цінними властивостями, сталевар вводить до неї різні легуючі елементи. У кожній приправі — своя мета. Одні покращують смакові якості їжі, інші аромат, треті додають гостроту, четверті... Важко перелічити всі призначення спецій. Ще важче перелічити всі ті властивості, яких набуває сталь при додаванні хрому, титану, нікелю, вольфраму, молибдену, ванадію, цирконію та інших елементів.

Молибден відкрив у 1778 р. шведський хімік Карл Вільгельм Шеєле. Назва елемента походить від грецького слова «молибдос». У тому, що новонароджений був охрещений грецьким ім'ям, немає нічого дивного. Дивовижне інше: у перекладі українською мовою «молибдос» означає... «свинець». Що ж примусило цей елемент ховатися під чужим ім'ям? Річ у тому, що ще давнім грекам був відомий мінерал свинцю — галеніт, який вони називали «молибдена». У природі існує інший мінерал — молибденіт, як дві краплі води схожий на галеніт. Ця схожість і ввела греків у оману: вони вважали, що мають справу з одним і тим самим мінералом — молибденою. Такої ж думки дотримувалися у той час учені й інших

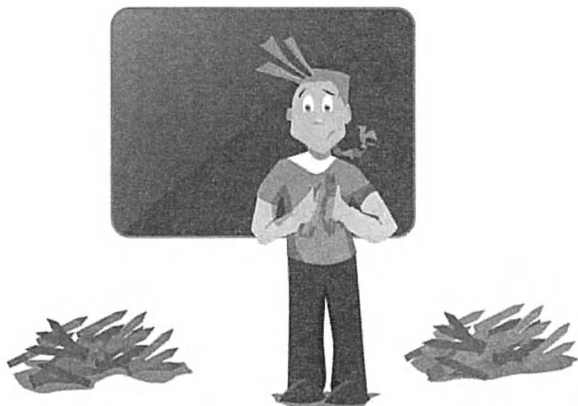
країн. От чому Шеєле, виявивши в цьому мінералі невідому «землю», без довгих роздумів назвав її «молібденовою».

Тепер потрібно було виділити з відкритої «землі» новий метал. Хоча Шеєле до цього часу вже здобув світову популярність і був членом Королівської шведської Академії наук, він продовжував працювати у скромній аптеці, де і проводив свої хімічні досліді. В аптеці не було печі, в якій «молібденова земля», прожарена з вугіллям, віднови лася б до металу. Шеєле пригадав, що відповідна для цієї мети піч є в Монетному дворі у Стокгольмі, де працював його друг Петер Якоб Г'ельм, і звернувся до нього про допомогу. Той незабаром зумів виділити елемент у вигляді металевого порошку, сильно забрудненого карбідами. Лише через сорок років, коли ні Шеєле, ні Г'ельма вже не було в живих, їх знаменитому співвітчизнику Йенсу Якобу Берцеліусу вдалося отримати чистий молібден і визначити чимало його властивостей. Подібно багатьом своїм побратимам за періодичною системою, молібден, маючи сторонні домішки і, немов на знак протесту, докорінно змінює властивості. Тисячні і навіть десятитисячні частки відсотка кисню або азоту додають молібдену велику крихкість. Саме тому в багатьох посібниках з хімії, виданих на початку ХХ століття, стверджувалося, що молібден майже не піддається механічній обробці. Насправді чистий молібден, незважаючи на високу твердість, — досить пластичний матеріал, який порівняно легко прокатується та кується.

Сполуки елемента № 42 стали застосовувати набагато раніше. У 1848 р. російський хімік Г. В. Струве разом зі шведом Л. Сванбергом вивчав властивості молібденового ангідриду і утворюваної ним кислоти. Вони розчинили MoO_3 у концентрованому розчині аміаку та до отриманого розчину додали винного спирту. Випав осад жовтого кольору — молібдат амонію. Цій солі судилося відіграти велику роль в аналітичній хімії. Саме у цей час створювалася наука про родючість. Завдяки роботам Лібіха та інших учених досить бурхливо розвивалася агрохімія. Спеціальні фабрики стали виробляти добрива, які містять фосфор і азот. Відразу знадобилися реактиви, за допомогою яких можна було б точно визначати вміст цих елементів у різних речовинах. Отриманий Струве і Сванбергом молібдат амонію виявився прекрасним реактивом на фосфор — реактивом, який повністю осаджує фосфор із розчинів, дозволяє визначити його вміст у будь-

яких продуктах, — туках, металах, рудах. Реактив виявився настільки вдалим, що і сьогодні, через майже 130 років, ним користуються у всіх лабораторіях, коли потрібно визначити вміст фосфору.

Молібдат амонію знайшов й інше застосування. Виявилося, що він згубно діє на мікроорганізми і його стали застосовувати, як дезінфікуючий засіб. Спочатку шовкові та бавовняні тканини просочували цією речовиною тільки заради того, щоб подовжити термін їх служби. Але пізніше відкрилася ще одна особливість дії цієї речовини на тканину. Якщо просочену молібдатом амонію тканину протягнути через розчин відновника (хлористого олова), то вона, залежно від концентрації реактивів, забарвлюється в небесно-блакитний або синій колір. Це загалом характерно для кислих розчинів солей молібденової кислоти: під дією відновників вони синіють. Таку фарбу називають молібденовою синню або мінеральним індиго. Було складено багато рецептів для фарбування тканин молібденовими солями не тільки в синій, але і в червоний, жовтий, чорний, бурий кольори. Фарбували цими солями вовну, хутро, шкіру, дерево, гуму. Використовували молібденові сполуки для приготування лаків, забарвлення кераміки. Наприклад, фарфор забарвлюється у блакитний колір молібдатом натрію, а в жовтий — все тим же молібдатом амонію. Дуже цінується оранжева фарба з молібдату та хромоту свинцю.



«Працевлаштування» молібдену почалося декілька століть тому, коли мінерал молібденіт почали використовувати, як

грифелі. Цікаво, що грецькою олівець і зараз називається «молібдос». Як і графіт, молібденіт складається з безлічі лусок, розміри яких настільки малі, що якщо покласти їх одна на одну, то висота «хмарочоса» з 1 600 поверхів лусок дорівнюватиме... 1 мікрону. Саме завдяки цим лускам молібденіт «уміє» писати і малювати: на папері він залишає зеленувато-сірий слід. Але в наші дні вже не зустрінеш молібденітових грифелів, олівецеву промисловість монополює захопив графіт. Але дисульфід молібдену — хімічна назва молібденіту — знайшов собі інше застосування.

Під час випробувань дослідної партії автомобілів одна з машин перекинулася на рівному місці. Причина аварії була загадкою доти, поки машину не розібрали на окремі деталі. З'ясувалося, що одна із шестерень коробки передач, яка мала вільно обертатися на сталевій втулці, намертво приварилася до неї. Зрозуміло, таке «гальмо» спрацювало миттєво. Щоб такі аварії не повторювалися надалі, потрібно було підібрати відповідне мастило. Ось тут і пригадали про молібденіт, точніше, про його здатність розшаровуватися на окремі мікроскопічні луски. Вони і повинні були стати надійним мастилом для деталей коробки передач, які труться. Варто на мить занурити сталеву деталь у рідину, яка містить лише 2% дисульфиду молібдену, як поверхня деталі покривається тонким шаром відмінного твердого мастила. Проте, у такого мастила є підступний ворог — висока температура. Під час нагрівання дисульфід молібдену починає перетворюватися на молібденовий ангідрид, який, хоч і не заподіює шкоди поверхням деталей, але і не має, на жаль, змащувальних властивостей. Як же уникнути цього? Виявилось, що перед нанесенням дисульфідного шару деталей необхідно обробити в гарячій фосфатній ванні. При цьому разі частинки дисульфиду проникають у дрібні пори фосфатного покриття і на поверхні деталі утворюється найтонша змащувальна плівка, яка здатна витримувати колосальні навантаження, — декілька тонн на квадратний сантиметр. Втулки, покриті цією плівкою, випробовували у різних режимах роботи — і жодного випадку приварювання.

Завдяки тугоплавкості та низькому коефіцієнту теплового розширення молібден широко застосовують в електротехніці, радіоелектроніці, техніці високих температур. Гачки, на яких

підвішена вольфрамова нитка у звичайній електричній лампочці, зроблено з молібдену; якби у скляний стрижень лампи було впаяно вольфрамову дротину, яка давала світло, то скло незабаром би тріснуло через її теплове розширення, а молібден при нагріванні практично не розширюється і тому, не завдає склу жодних пошкоджень. З нього виготовляють аноди, сітки та інші деталі радіоламп, рентгенівських трубок. Як конструкційний матеріал молібден знайшов застосування в енергетичних ядерних реакторах. Молібденові спіралі непогано зарекомендували себе, як нагрівачі потужних та куумних електропечей опору, де утворюється дуже висока температура.

У США створено оригінальне скло, яке змінює свій колір залежно від... часу дня. Під дією сонячного світла скло стає синім, а з настанням темряви — знову прозорим. Цей ефект обумовлений добавками молібдену, який або додають у розплавлене скло, або у вигляді тонкої прозорої плівки вклеюють між двома шарами скла.



Жаростійкі молібденові сплави виявилися відмінним матеріалом для важливих деталей космічних ракет, ракетних двигунів, кромek крил надзвукових літаків. В медицині знайшов застосування сплав «комохром», який складається з кобальту, молібдену та хрому: із цього сплаву виготовляють «запчастини» для... людини. Комохром легко сприймається тканинами організму людини і хірурги

успішно користуються ним для заміни пошкоджених суглобів.

Ще у Вавилоні під час спорудження будинків будівельники армували глину очеретом, а в Давній Греції залізними лозинами зміцнювали мармурові колони для зведення палаців і храмів. Цей принцип став основою для створення нового класу сучасних конструкційних матеріалів, названих композиційними, оскільки вони є композицією двох або декількох різнорідних компонентів. Кожний з них зайнятий своєю справою: одні, наприклад, мають високий опір до нагріву, зносу або агресивним середовищам, а інші при цьому запобігають розтягуванню. Такий розподіл праці дозволяє помітно полегшити багато конструкцій, що особливо важливо для авіаційної та космічної техніки. Змінюючи співвідношення компонентів, можна отримувати матеріали з потрібною міцністю, жаростійкістю, модулем пружності та іншими заданими властивостями. Для ряду пластичних металів (нікелю, кобальту, титану тощо.) в ролі арматури, яка бере на себе непосильні навантаження, застосовують молибденовий дріт: завдяки цьому «начинню» деякі характеристики матеріалу можуть бути підвищені у багато разів.

Різноманітне застосування знайшли сполуки молибдену. Завдяки йому емаль набуває високої покривної здатності. Молибденові фарбники використовують у виробництві ке раміки та пластичних мас, у шкіряній, хутряній і текстильній промисловості. Оксид молибдену є каталізатором для крекінгу нафти та інших хімічних процесах. В аналітичній хімії майже півтора століття використовують молибдат амонію — важливий реактив, за допомогою якого хіміки визначають вміст фосфору в рудах, сталях, сплавах і багатьох інших матеріалах.

Але все це «побічне» використання металу. Три чверті всього молибдену, який видобувається у світі, споживає металургія спеціальних сталей. У Росії сталь, яка містить цей елемент, вперше було виплавлено в 1886 р. на Путиловському заводі Петербурга. Проте, застосування молибдену для поліпшення властивостей сталі має набагато стародавнішу історію. Тривалий час ніхто не міг розкрити

таємницю помітної гостроти самурайських мечів. Багато поколінь металургів безуспішно намагалося виплавити сталь, подібну тій, з якої ще в XI–XIII століттях виготовляли холодну зброю в Японії. Врешті-решт секрет вдалося розкрити: загадкова сталь разом з іншими елементами, містила молібден, який дозволяв водночас підвищувати твердість, в'язкість металу, тоді як звичайне збільшення твердості супроводжується зростанням крихкості.

Поєднання високої твердості з в'язкістю вкрай необхідне для броньової сталі. Варто додати до сталі лише 1,5–2% молібдену, як товщина броньового листа бойових танків зменшується мало не втричі. Чудодійне переродження броні пояснюється тим, що молібден затримує зростання зерна в процесі кристалізації сталі, і тим самим, додає їй однорідної структури, яка забезпечує такі властивості металу. Більшості легованих сталей властива крихкість після відпуску. Сталь, яка містить молібден, не схильна до цього, завдяки чому її можна піддавати термічній

обробці, не боячись виникненню внутрішньої напруги. Молібден помітно підвищує прожарюваність сталі. Легована цим елементом сталь характеризується також значною міцністю при високих температурах і великим опором повзучості. Схожий вплив на властивості сталі справляє і вольфрам, але дія молібдену, наприклад, на міцність металу значно ефективніше: 0,3% молібдену може замінити 1% вольфраму — металу дефіцитнішого.

Молібденова сталь — це не лише броня, але і стволи гармат і рушниць, деталі літаків і автомобілів, парові котли та турбіни, ріжучі інструменти, бритвені леза тощо. Має вплив молібден і на властивості чавуну: підвищується його міцність, збільшується зносостійкість. Висока легуюча здатність молібдену обумовлена тим, що він має таку саму кристалічну решітку, як і залізо. Радіуси їх атомів також дуже близькі між собою. Спорідненим душам легко порозумітися. Втім, молібден дружить не лише із залізом. Сплави молібдену із хромом, кобальтом, нікелем застосовують для виробництва хімічної апаратури. Для деяких сплавів тих же елементів характерний великий опір

до стирання. Сплави молібдену з вольфрамом можуть замінювати платину. Для виготовлення електротехнічних контактів використовують сплави цього елемента з міддю та сріблом.

У холодильній техніці широко застосовують зріджені гази, зокрема, азот. Щоб зберегти його в рідкому стані, потрібний лютий мороз — майже 200 градусів. Контейнери для зберігання рідкого азоту виробляють з особливої холодостійкої сталі, але і вона один істотний недолік: зварні шви на ній мають низьку міцність. Усунути цей недолік допоміг молібден. Раніше до складу присадних матеріалів, які використовували у процесі зварювання, додавали хром, який, як виявилось, призводив до розтріскування кромок шва. Дослідження дозволили встановити, що молібден, навпаки, запобігає утворенню тріщин. Після численних дослідів було знайдено оптимальний склад присадки: вона має містити 20% молібдену. Зварні шви тепер так само легко переносять двохсотградусний мороз, як і сама сталь.

Плідно використовують молібден і на сільськогосподарській ниві. Введені в мікроскопічних кількостях у ґрунт або до їжі тварин деякі елементи творять дива. Один з таких чарівників — молібден. Мізерні дози цього мікроелемента істотно підвищують урожайність багатьох культур, покращують їх якість. Особливо небайдужі до молібдену бобові рослини. Насіння гороху, оброблене молібдатом амонію, дало на звичайному полі урожай майже на третину вищий звичайного. Концентруючись у бобах, молібден сприяє засвоєнню ними атмосферного азоту, у край необхідного для розвитку рослин. Завдяки молібдену зростає вміст білкових речовин, хлорофілу та вітамінів у рослинних тканинах. Але цей елемент далеко не всім дарує свою прихильність: на деякі бур'яни він діє згубним чином. Незвичайні дослідження було проведено японськими ученими з університету Осаки. Аналізуючи за допомогою найсучасніших засобів залишки спаленого волосся, вони дійшли висновку, що колір волосся залежить від наявності в ньому мікродоз тих, чи інших металів. Так, у світлому волоссі, наприклад, виявилось багато нікелю, у золотавому — титану. Якщо власники вогненно-руді чуприни незадоволені нею, то всі претензії вони мають пред'являти молібдену: саме він, на думку японських пігментологів, і надає волоссю такого забарвлення. Отже, якби справді існував, викритий

Шерлоком Холмсом «Союз рудих», то на його емблемі з повним правом міг би бути символ молібдену.

Цей елемент дав привід відомому англійському вченому в галузі молекулярної біології лауреатові Нобелівської премії Ф. Крикутаї його колезі професорові Л. Ореллу висунути гіпотезу іншопланетного походження земного життя. В основі спадкового механізму всіх живих істот покладено, як відомо, той самий генетичний код. На думку біологів, така одноманітність свідчить, що життя на Землі виникло з однієї колонії мікроорганізмів. Оскільки, незмінним супутником біохімічних процесів є молібден, який порівняно рідко зустрічається на нашій планеті, то можливо припустити, що ця первородна колонія потрапила до нас з іншого небесного тіла, багатого на молібден. Гіпотеза вельми цікава, однак у ній чимало незрозумілого.

На молібден припадає лише 0,0001% усіх металів земної кори. За поширеністю в природі він посідає в ряду елементів таблиці Д. І. Менделєєва досить скромне місце — у шостому десятку, проте родовища металу зустрічаються в багатьох місцях земної кулі. Якщо на початку нашого століття видобуток молібдену становив усього кілька тон, то вже в роки Першої світової війни виробництво цього металу зросло майже в 50 раз. У післявоєнний період видобуток молібденових руд різко зменшився, але потім, починаючи приблизно з 1925 р., спостерігалось нове зростання виробництва молібдену, яке досягло максимуму (30 тисяч тонн) у 1943 р., тобто, під час Другої світової війни. Не випадково молібден іноді називають «військовим» металом.

Велике родовище молібденових руд було відкрито на Північному Кавказі в 1934 р. Студенткою геологом Вірою Флеровою, котра знайшла в ущелині річки Баксан молібде ніт. Це була знаменна подія в історії рідкіснометалічної промисловості. Через два роки на місці знахідки вже будувалася молібденова копальня. На жаль, Вірі не судилося побачити, як тут, високо в горах, виросло місто Тирниауз, яке своїм народженням завдячувало їй, — чудовій дівчині, яка з дитинства мріяла знайти чарівний камінь. У 1936 р. Віра трагічно загинула. Підвісний місток, яким вона переходила через Баксан, впав у бурхливі води гірської річки. Ім'ям Віри Флерової названа одна із площ Тирниауза та міст, який височить над містом. На одному з гірських схилів стоїть скромний обеліск. Поволі та величаво пропливають над ним хмари, а неподалік сталевими канатами ковзають вагонетки з чарівним

камінням. Молібденові руди переробляють, головним чином, у феромолібден, який і використовують у металургії для одержання якісних сталей і спеціальних сплавів. Перші промислові досліді з отримання феромолібдену проводили наприкінці позаминулого століття. У 1890 р. було розроблено спосіб отримання сплаву відновленням оксидом молібдену. Цими дослідями практично і обмежилось виробництво феромолібдену в царській Росії. У 1929 р. силікотермічним методом удалося виплавити сплав, який містив 50–65% молібдену.

Для техніки потрібні не лише молібденові сталі, а й вироби з чистого молібдену. Їх тривалий час не вдавалось виготовити. Порівняно чистий порошок із цього металу навчилися отримувати давно. Причиною була тугоплавкість молібдену — вона не дозволяла перетворювати порошок на монолітний метал способом сплаву. Довелось шукати інші шляхи. У 1907 р. у лабораторних умовах уперше було отримано молібденову нитку. Для цього порошок молібдену перемішали з клейкою органічною речовиною і приготувану масу пропустили через матричний отвір. Клейку нитку, яка утворилася при цьому, поміщали в атмосферу водню і пропускали через неї електричний струм. Як і слід було чекати, нитка розігрівалася, органічна речовина вигорала, а метал розплавлявся та осідав на дроті (водень знадобився для того, щоб молібден під час нагрівання не окиснювався). Через три роки Джеймс Кулідж отримав патент на отримання тугоплавких металів методом металокераміки або порошкової металургії. Металевий порошок змішують з розчином гліцерину в спирті. З цієї маси пресують штабельки, які потім спікають. З молібденом цей процес триває 2–3 години при 1 100–1 200° С. Потім через отримані брикети пропускають постійний струм низької напруги. Вони розігріваються та зварюються — утворюється компактна монолітна маса молібдену високої чистоти. Цей спосіб виробництва тугоплавких матеріалів набув найбільшого поширення. Ним широко користуються і до наших днів. Останніми роками для виробництва молібдену застосовують дугову вакуумну переплавку, зонну та електроннопроменеву плавку.

Вміст молібдену у земній корі — 3 · 10–4% мас. У чистому вигляді молібден не зустрічається. Відомо близько 20 його мінералів. Найважливіші з них: молібденіт MoS_2 , повеліт CaMoO_4 , молібдит $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і вульфеніт PbMoO_4 . Флотацією

молібденових руд отримують молібденові концентрати із вмістом 85–90% MoS_2 (47–50% Mo , 28–32% S , 3–5% SiO_2 , присутні також домішки мінералів Fe , Cu , Ca та інших елементів). Концентрат спочатку піддають окислювальному випалюванню при 550–600° С у печах із киплячим шаром. Якщо концентрат містить Re , то у процесі випалювання утворюється летючий оксид Re_2O_7 , який видаляють разом із пічними газами. Продукт випалу (так званий, огарок) є забрудненою домішкою MoO_3 . Чистий MoO_3 , необхідний для виробництва металевого молібдену, отримують з огарка сублімацією при 950–1 000° С або хімічним методом. За останнім способом огарок вилуговують, одержаний розчин молібдату амонію очищують від домішок Cu , Fe та інших, випарюванням і кристалізацією виділяють полімолібдати, головним чином, парамолібдат $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Прожарюванням парамолібдату амонію при 450–500° С отримують чистий MoO_3 , який містить не більше 0,05% домішок.

Іноді замість випалювання молібденітовий концентрат розкладають HNO_3 , при цьому осаджують молібденову кислоту $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, яку розчиняють в аміачній воді та отримують, як описано вище, парамолібдат амонію. Частина молібдену залишається в матковому розчині, з якого молібден вилучають іонним обміном або екстракцією. Під час переробки низькосортних концентратів (містять 10–20% молібдену) огарки вилуговують розчинами Na_2CO_3 , з отриманих розчинів Na_2MoO_4 осаджують CaMoO_4 , який використовують у чорній металургії. За іншим способом за допомогою іонного обміну або рідинної екстракції розчин Na_2MoO_4 переводять у розчин $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, з якого потім виділяють парамолібдат амонію. Металевий молібден отримують у вигляді порошку, відновленням MoO_3 у струмі сухого H_2 в трубчастих печах спочатку при 550–700° С, потім при 900–1 000° С. Заготовки з компактного металу шириною 2–9 см² і довжиною 450–600 мм здійснюють методом порошкової металургії. Порошок пресують у сталевих пресформах під тиском 0,2–0,3 МПа, а потім спікають спочатку при 1 000–1 200° С в атмосфері H_2 , а потім при 2 200–2 400° С. Отримані заготовки — спечені штабельки — обробляють тиском (кування, протяжка, плющення). Заготовки — масою 100–200 кг можуть бути отримані з

використанням гідростатичного пресування в еластичних оболонках. Заготовки масою 500–2 000 кг виготовляють дуговою плавкою (у печах з охолоджуванним мідним тиглем і електродом, який є пакетом спечених штабельків) або електроннопроменевою плавкою.

Перспективним є спосіб виробництва молібдену алюмінотермічним відновленням MoO_3 . Отримані за цим методом злитки рафінують вакуумною плавкою в дугових печах. Молібден одержують також відновленням MoF_6 або MoCl_5 , а також електролітично в сольових розплавах. Феромолібден (сплав з Fe, який містить 50–70% Mo) отримують відновленням огарка. Останній одержують після випалювання молібденітового концентрату, феросиліцієм у присутності Fe_3O_4 .

При кімнатній температурі на повітрі Mo стійкий. Починає окиснюватися при 400°C .

Вище 600°C швидко окиснюється до триоксиду MoO_3 . Цей оксид отримують також окисненням дисульфиду молібдену MoS_2 і термолізом молібдату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Mo утворює оксид молібдену (IV) MoO_2 і ряд оксидів, проміжних між MoO_3 і MoO_2 . З галогенами Mo утворює ряд сполук у різних ступенях окиснення. При взаємодії порошку молібдену або MoO_3 з F_2 отримують гексафторид молібдену MoF_6 , безбарвну легкокиплячу рідину. Mo (+4 і +5) утворює тверді галогеніди MoHal_4 і MoHal_5 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). З йодом відомий лише дийодид молібдену MoI_2 . Молібден утворює оксигалогеніди: MoOF_4 , MoOCl_4 , MoO_2F_2 , MoO_2Cl_2 , MoO_2Br_2 , MoOBr_3 та інші. Під час нагрівання молібдену із сіркою утворюється дисульфід молібдену MoS_2 , із селеном — диселенід молібдену складу MoSe_2 . Відомі карбіди молібдену Mo_2C і MoC — кристалічні високоплавкі речовини і силіцид молібдену MoSi_2 .

Особлива група сполук молібдену — молібденові сині. Під дією відновників — сірчаного газу, цинкового порошку, алюмінію або інших — на слабкі кислоти (pH 4) суспензії оксиду молібдену утворюються яскравосині речовини змінного складу: $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Молібден утворює молібдати, солі невиділених у вільному стані слабких молібденових кислот, $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{MoO}_3$ (парамолібдат амонію $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; CaMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ —

зустрічаються в природі). При підкисленні водних розчинів нормальних молібдатів утворюються іони MoO_3OH^- , потім іони полімолібдатів: *гепта-*, (*пара-*) $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{6-}$, *тетра-(мета-)* $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, *окта-* $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ та інші. Безводні полімолібдати синтезують спіканням MoO_3 з оксидами металів.

Існують подвійні молібдати. Оксидні сполуки, які містять молібден у нижчих ступенях окиснення, — молібденові бронзи, наприклад, червона $\text{K}_0,26\text{MoO}_3$ і синя $\text{K}_0,28\text{MoO}_3$. Ці сполуки мають металеву провідність

Вольфрам — метал, який дає світло або від назви каміння, яке «пожирає олово, як вовк вівцю»

Коментарів не потребують. — Каміння «пожирає олово, як вовк вівцю». — Аптекар виділяє оксид нового елемента. — До братів приходять успіхи. — «Самогарт Мюшета». — Родоначальник твердих сплавів. — Сучасні тверді сплави. — Різноколірні фарби. — Колір персика. — Вольфрам «вдирається» в металургію. — Що голіший — то мудріший. — Тугоплавкий метал електротехніки. — Повернення «втікачів». — Вольфрам випускає електрони. — Коли висока щільність — не є вада. — Висока міцність і висока пластичність. — Ще одна професія вольфрамового дроту. — Унікальні властивості монокристалів. — «Пухнастий» вольфрам накопичує сонячне світло. — Листкове дзеркало. — Металургія в невагомості. — Хімічні властивості. — Світові запаси. — Сучасне виробництво.

Елемент № 74 вважають, зазвичай, рідкісним металом: його вміст у земній корі оцінюється в 0,0055%; його немає в морській воді, його не вдалося виявити в сонячному спектрі. Проте, за популярністю вольфрам може посперечатися з багатьма не рідкісними металами, а його мінерали були відомі задовго до відкриття, власне, самого елемента.

Назви багатьох елементів свідчать самі за себе. Водень — той, що «народжує воду», вуглець — «народжує вугілля». Менделевій, ейнштейній, фермій, кюрій, курчатовій названі на честь видатних

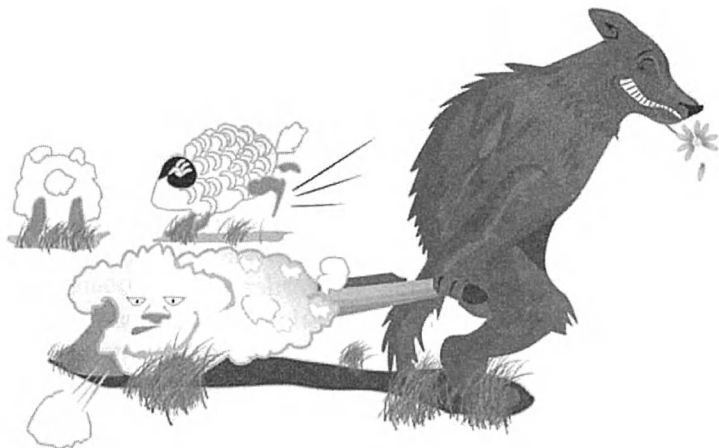
учених. Європій, америцій, францій, германій, каліфорній, полоній, радій — похідні від географічних назв. Але є елементи, назви яких потребують коментарів. До таких елементів належить вольфрам.

Навіть переклад слова «вольфрам» — «вовча піна» — навряд чи пояснить походження цієї назви. Насправді, що може бути спільного у елемента VI групи Періодичної системи Д. І. Менделєєва з лісовим хижаким?

...Ще в давнину металурги неодноразово стикалися з дивним явищем: час від часу з абсолютно незрозумілих причин виплавка олова з руди різко падала. Оскільки технікоекономічні показники плавки не могли хвилювати наших предків, вони почали уважно придивлятися до олов'яної руди, яку брали для плавки. Незабаром їм удалося помітити таку закономірність: неприємності виникали тоді, коли в руді траплялися важкі камені бурого або жовтуватого-сірого кольору. Висновок напрошувався сам: камінь «пожирає олово, як вовк вівцю». Так і з'явилася назва, що відобразила «вовчі звички» вольфраму, — німецькою *Wolf* — «вовк», а давньонімецькою *Ramm* — «баран». Коли так, то нехай і називається цей злий камінь «вовчою піною» — вольфрамітом. У деяких інших країнах, наприклад у Швеції, зустрічався схожий мінерал тунгстен, що означає «важкий камінь». Відкриття вольфраму пов'язано з ім'ям знаменитого шведського хіміка Карла Вільгельма Шеєле. Він — фармацевт за професією — працював у аптеках ряду міст, де і проводив свої чудові дослідження, що збагатили науку. У 1781 р. Шеєле встановив, що тунгстен (згодом названий шеєлітом) є сіллю невідомої тоді кислоти та виділив з неї білий порошок — оксид нового елемента. Але далі справа не пішла.

«Тунгстеновою» проблемою зацікавилися іспанські хіміки брати Фаусто і Хуан Хозе д'Елуяри, які почали досліди з вольфрамітом і тунгстеном. Лише через два роки до них прийшов успіх. Змішавши білий порошок, отриманий із вольфраміту, з товченим деревним вугіллям, вони сильно нагрівали суміш у тиглі. Коли охолоджений після досліду тигель відчинили, в ньому виявилася темно-коричнева маса, яка розсипалася в руках.

Озброївшись лупою, дослідники виявили в порошку крихітні металеві кульки — одна, дві, три. Це був вольфрам. Чи могли думати брати д'Елуяри, дивлячись на крупинки нового металу, що їм судилося здійснити переворот у промисловості?



У 1864 р. англієць Роберт Мюшет уперше використав вольфрам (приблизно 5%) як легуючу добавку до сталі. Сталь, яка увійшла до історії металургії під назвою «самогарт Мю шета», могла витримувати червоне розпикання, не лише зберігаючи, але і збільшуючи свою твердість, тобто, мала властивості самогарту. Різці, виготовлені з цієї сталі, дали змогу в півтора рази підвищити швидкість різання металу (7,5 метра за хвилину замість 5). Через чотири десятиліття з'явилася швидкорізальна сталь, яка містить уже до 8% вольфраму. Швидкість різання металу досягла 18 метрів за хвилину. Минуло ще декілька років і швидкість обробки металу зросла до 35 метрів за хвилину. Так, приблизно за півстоліття вольфрам зумів підвищити продуктивність металорізальних верстатів у сім раз.

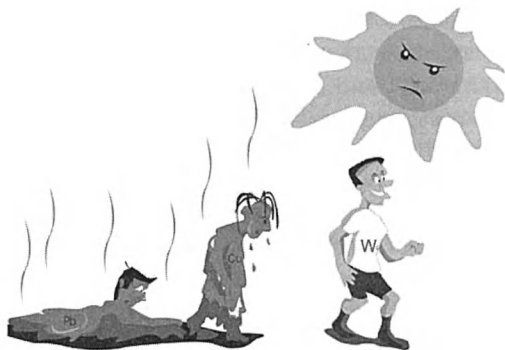
Як іще підняти швидкість різання? Відповідь знову дає вольфрам. Він не вичерпав своїх можливостей і немає наміру коритися температурі у битві за швидкість обробки металу. У 1907 р. було створено сплав, який складався з вольфраму, хрому і кобальту, — стеліт, який став родоначальником широко відомих

нині твердих сплавів, що дало змогу ще більше підвищити швидкість різання. В наші дні вона вже перевищує 2 000 метрів за хвилину.

Сучасні тверді сплави отримують спіканням суміші карбідів вольфраму та деяких інших елементів (титану, ніобію, танталу). При цьому зерна карбідів мовби цемен туються кобальтом. Такі матеріали не втрачають твердості навіть при 1 000° С, що дозволяє підвищити швидкість обробки металу. Твердість одного зі сплавів на основі карбиду вольфраму — «реліту» — настільки велика, що якщо по зразку цього сплаву провести напилком, на ньому залишається борозна.

Металообробка була основним, але не єдиним напрямком, за яким вольфрам вторгався в техніку. Ще в середині XIX століття було помічено, що тканини, просочені натрієвою сіллю вольфрамової кислоти, стають вогнетривкими. Великого поширення набули тоді фарби, які містили вольфрам, — жовті, сині, білі, фіолетові, зелені, блакитні. Ці фарби використовували в живопису, виробництві кераміки та порцеляни. До речі, збереглися виготовлені в XVII столітті в Китаї замовлення імператора дивовижні фарфорові вироби, забарвлені в надзвичайно красивий «колір персика». За переказами, щоб добитися цього, стародавнім майстрам довелося провести близько восьми тисяч дослідів із різними мінералами та сполуками. Як показав аналіз, проведений уже в наші дні, своїм ніжним забарвленням фарфор завдячує оксиду вольфраму.

У 1860 р. нагріванням чавуну з вольфрамовою кислотою було отримано сплав заліза з вольфрамом. Твердість цього сплаву зацікавила багатьох хіміків і металургів. Незабаром удалося розробити промисловий спосіб виробництва феровольфраму — це стало могутнім поштовхом до використання вольфраму в металургії. Минуло ще декілька років, перш ніж було зроблено перші спроби додати вольфрам до рушничної та гарматної сталі. Навіть невелика кількість вольфраму, додана до сталі, значно підвищувала опірність рушничних і гарматних стволів роз’їдання пороховими газами. Першими це зуміли оцінити німецькі інженери. У роки Першої світової війни легкі німецькі гармати витримували до п’ятнадцяти тисяч пострілів, тоді, як російські та французькі виходили з ладу вже після шести-восьми тисяч пострілів.



Природно, що в ці роки видобуток вольфрамової руди різко зріс. Та все ж вольфраму не вистачало. Особливо багато потребувала його Німеччина, яка майже не мала власних джерел видобутку цього металу. Готуючись до війни, далекоглядні німці запаслися вольфрамовою рудою, але незабаром запаси вичерпалися, а військова промисловість продовжувала наполегливо вимагати вольфрамову сталь. Але ж недаремно говорять: що голіший — то мудріший. Вихід зі скрутного становища було знайдено: пригадали, що «вовча піна», з'їдаючи олово, забирала його із собою в шлаки, а на території Німеччини, де кілька століть виплавляли цей метал, скупчилося цілі гори олов'яних шлаків. Незабаром металурги вже почали отримувати з них вольфрам. Зрозуміло, повністю втамувати вольфрамовий голод шлаки не могли, але «задушити комара» за їх допомогою вдалося.

Сьогодні близько 80% вольфраму, який видобувають світі, споживає металургія якісних сталей, близько 15% - виробництво твердих сплавів, інші 5% промисловість використовує у вигляді чистого вольфраму — металу, який має унікальні властивості.

Щоб розплавити вольфрам, його потрібно нагрівати до такої температури, при якій більшість металів уже випаровуються — до 3 410° С. Сам же вольфрам міг би залишатися в рідкому стані навіть поблизу самого Сонця: температура кипіння його майже 6 000° С. Тугоплавкість цього елемента забезпечила йому використання в одній з найважливіших галузей промисловості — електротехніці. Відтоді, як на початку XX століття вольфрамова нитка витіснила ті, які застосовувалися раніше для виготовлення електричних ламп, — вугільні, осмієві, танталові, щовечора в наших будинках спалахують крихітні вольфрамові блискавки. Щорічно у світі виробляють декілька мільярдів електроламп. Учені та інженери

постійно вдосконалюють електричну лампу, прагнучи до того, щоб її життя тривало якомога довше. Подібно до того, як тане воскова свічка, при ввімкненні лампи, вольфрам починає випаровуватися з поверхні нитки розжарення. Щоб зменшити випаровування і, тим самим, продовжити термін служби лампи, до неї під тиском, зазвичай, додають різні інертні гази. Запропоновано використовувати з цією метою пари йоду, який, як з'ясувалося, відіграє цікаву роль: він вловлює молекули вольфраму, які випаровуються, вступаючи з ними в хімічний зв'язок, а потім осідає на нитці, тим самим повертаючи їй «утікачів». Така лампа набагато довговічніша.

Широке застосування в техніці знаходять катодні промені, які є потоком електронів, що вириваються з поверхні металевого катода у вакуум (електронна емісія). Як показала практика, одним із кращих матеріалів для катодів виявився вольфрам.

Одна з важливих особливостей вольфраму — висока щільність: він такий же важкий, як золото. Тут вольфрам мало чим поступається лише осмію, іридію та платині, але він значно дешевший. Для літаків або космічних ракет вага матеріалу, як правило, явний недолік, проте в деяких інших галузях техніки ця властивість, як мовиться, на вагу золота. Не будуть же конструктори застосовувати в таких випадках золото або платину, що дуже невигідно. А ось вольфрам тут цілком підходить: на його основі створено, так звані, важкі сплави, які знайшли різноманітне застосування. З них виготовляють радіаційні екрани (надійніші за свинцеві), контейнери для радіоактивних ізотопів, балансири та противаги в годиннику та інших пристроях, ротори гіроскопів, сердечники для бронебійних снарядів та інші деталі та вироби.

Чистий вольфрам має колосальну міцність: його опір розриву досягає 40 тонн на квадратний сантиметр, значно перевищуючи міцність кращої сталі. Такі характеристики метал зберігає навіть при 800°C. Висока міцність металевого вольфраму поєднується з високою пластичністю: з нього можна витягнути найтонший дріт, 100 кілометрів якого важать 250 грам.

Вольфрамовий дріт, який широко застосовується в електролампах, знайшов ще одну «професію»: його запропоновано використовувати, як різальний інструмент для обробки крихких матеріалів. Ультразвуковий генератор за допомогою перетворювача додає вольфрамовій нитці коливальні рухи, і вона поволі, але точно вірізається в оброблюваний матеріал. Новий «різак» легко

упорається з такими вередливими матеріалами, як кварц, рубін, ситал, скло, кераміка, розрізаючи їх з ювелірною точністю на частини або залишаючи в них пази і щілини будь-якої форми, будь-яких розмірів. Міцність вольфрамового дроту не зрівняється з міцністю «вусів» із цього металу — найтонших кристалів, які в сотні разів тонші за людське волосся. Фізики зуміли отримати вольфрамові «вуса» діаметром дві мільйонні частки сантиметра. Їх міцність становить 230 тонн на квадратний сантиметр — це майже дорівнює міцності, тобто теоретичній межі для земних речовин, визначеній розрахунковим шляхом. Такий диво-метал існує поки що в лабораторіях

Для використання в техніці чистий вольфрам отримують відновленням його оксиду воднем. Найдрібніші вольфрамові порошинки, які утворюються при цьому, пресують і спікають, нагріваючи електричним струмом до 3000°C . З цього вольфраму виробляють нитки розжарення електроламп, штампують деталі радіоламп і рентгенівських трубок, виготовляють контакти для рубильників, електродів, вимикачів тощо.

Учені розробили плазмодуговий метод вирощування великих монокристалів вольфраму, молібдену та інших тугоплавких металів. В Академії наук цим методом отримано великий монокристал вольфраму вагою 10 кілограм. Завдяки високій чистоті, такий метал має надзвичайні механічні властивості: навіть при дуже низьких температурах він зберігає пластичність, а при значному нагріванні практично не втрачає своєї міцності. Монокристали знаходять застосування у багатьох електровакуумних приладах.

Учені виявили у вольфрама дуже цікаву здатність — активно вловлювати та накопичувати сонячне світло .

Ідеться не про сам метал, а про його найтоншу плівку, отриману осадженням вольфраму з газової фази. Метал з такою поверхнею, нагрітий до 500°C , може довго утримувати цю температуру, якщо на нього падатимуть промені сонця. Чим же пояснюється такий своєрідний тепловий ефект? Якщо розглянути плівку через мікроскоп, то вона здається пухнастою: на її поверхні є «хащі» дендритних кристалів-волосинок, в яких і «заплутуються» сонячні промені.

Відомо, що рентгенівські промені мають високу проникну здатність. Але у кожній медалі є зворотний бік: ці промені не відбиваються та не заломлюються. Якби вдалося їх сфокусувати, вчені могли б подумати про виготовлення рентгенівських мікроскопів і лазерів — перед наукою відкрилися б нові цікаві перспективи. Але вдалося створити, так зване, рентгенівське дзеркало, яке відбиває певну частину променів, зокрема, і це особливо важливо, навіть падаючих перпендикулярно до поверхні. Дзеркало складається з кількох десятків шарів вольфраму та вуглецю, осаджених на тонкій кремнієвій підкладці. Товщина кожного шару вольфраму менша 1 нанометра (тобто однієї мільярдної частки метра!), а кожен шар вуглецю у два рази товщий). Суворе дотримання розмірів шарів потрібно для того, щоб уникнути можливої інтерференції променів, що значно ослабляє їх віддзеркалення. Загальна товщина незвичайного дзеркала становить 0,38 міліметра, а діаметр — 76,2 міліметра.

Цікавий експеримент, в якому активну участь брав вольфрам, було проведено під час спільного польоту українського та американського космонавтів.

Важко, а часто і неможливо отримати сплав металів, який значно різниться за щільністю: в процесі плавлення та кристалізації частинки важчого компонента прагнуть у нижні «поверхи» злитка, а у верхніх «оселяться» частинки легшого металу. Природно, що користуватися сплавом з таким складом практично неможливо. Інша річ — космічна плавка. Тут, в умовах невагомості, всі метали рівні: легкі та важкі, тому сплав утворюється рівномірним за складом і структурою. Вирішено було виплавити в космосі сплав легкового та легкоплавкого алюмінію із «важкоатлетом» — вольфрамом, що має, до того ж, рекордну тугоплавкість. Цей успішний експеримент — лише початок освоєння космічної металургії.

Вольфрам має високу стійкість: при кімнатній температурі не змінюється на повітрі; при температурі червоного розжарювання поволі окиснюється до ангідриду вольфрамової кислоти; у соляній, сірчаній та плавиковій кислотах майже нерозчинний. В азотній кислоті та «царській горілці» окиснюється на поверхні. У суміші азотної та плавикової кислот розчиняється, утворюючи вольфрамову

кислоту. Зі сполук вольфраму найбільше значення мають: триоксид вольфраму або вольфрамовий ангідрид, вольфромати, перекисні сполуки із загальною формулою ME_2WO_x , сполуки з галогенами, сіркою та вуглецем. Загальні світові запаси вольфраму становлять близько 7,5 млн тонн, підтверджені запаси близько 4 млн тонн. Найбільші родовища мають Казахстан, Китай, Канада та США. Світове виробництво вольфраму сягає 18–20 тисяч тонн у рік, у тому числі: Китаї — 10; Казахстані — 0,7; Австрії — 0,5. Основні експортери вольфраму — Китай, Корея, Австрія. Головні імпортери — США, Японія, Німеччина, Великобританія.

Вольфрам зустрічається в природі, головним чином, у вигляді окиснених складних сполук, утворених триоксидом вольфраму WO_3 та оксидами заліза, марганцю, кальцію, свинцю, міді, торію та рідкоземельних елементів. Найпоширеніший мінерал — вольфраміт — це твердий розчин вольфраматів (солей вольфрамової кислоти) заліза і марганцю ($mFeWO_4$ $nMnWO_4$). Такий розчин — важкі та тверді кристали коричневого або чорного кольору, залежно від того, яка сполука переважає в їх складі. Чим більше гюбнериту (сполука марганцю), тим кристали чорніші, якщо ж переважає ферберит, який містить залізо, — коричневі. Вольфраміт — парамагнітний і добре проводить електричним струм.

З інших мінералів вольфраму промислове значення має шеєліт — вольфрамат кальцію $CaWO_4$. Він утворює блискучі, як скло, кристали жовтого, іноді білого кольору. Шеєліт — немагнітний, але він має іншу характерну особливість — здатність до люмінесценції. Якщо його освітити ультрафіолетовими променями, він флуоресцює в темряві яскраво-синім кольором. Домішка молібдену змінює колір свічення шеєліту: воно стає блідо-синім, а іноді кремовим. Ця властивість шеєліту, використовується в геологічній розвідці, є пошуковою ознакою, що дає змогу виявити поклади мінералу.

Родовища вольфрамових руд геологічно пов'язані з наявністю гранітів. Найбільші родовища вольфраміту та шеєліту — в Китаї, Бірмі, США, Болівії та Португалії. Великі кристали вольфраміту або шеєліту — велика рідкість. Зазвичай, вольфрамові мінерали лише вкраплені в давні гранітні породи — середня концентрація вольфраму 1–2%. Тому вилучити вольфрам із руд дуже важко.

Перша стадія — збагачення руди, відділення цінних

компонентів від основної маси — порожньої породи. Методи збагачення — відомі для важких руд і металів: подрібнення та флотація з подальшими операціями: магнітною сепарацією (для вольфрамітних руд) та окиснювальним випаленням.

Отриманий концентрат найчастіше спікають з надлишком соди, щоб перевести вольфрам у розчинну сполуку — вольфраміт натрію. Інший спосіб отримання цієї речовини — вилугування; вольфрам вилучають содовим розчином під тиском і при підвищеній температурі (процес триває в автоклаві) з подальшою нейтралізацією та осадженням у вигляді штучного шееліту, тобто вольфрамату кальцію. Прагнення отримати саме вольфрамат пояснюється тим, що з нього порівняно легко, у дві стадії можна виділити очищений від більшої частини домішок окис вольфраму.

Є ще один спосіб отримання окису вольфраму — через хлориди. Вольфрамовий концентрат при підвищеній температурі обробляють газоподібним хлором. Утворені хлориди вольфраму досить легко відокремити від хлоридів інших металів методом сублімації, використовуючи різницю температур, при яких ці речовини переходять у газоподібний стан. Отримані хлориди вольфраму перетворюють на оксид або безпосередньо переробляють на метал.

Перетворення оксидів або хлоридів на метал — наступна стадія виробництва вольфраму. Кращий відновник окису вольфраму — водень. При відновленні воднем отримують найчистіший металевий вольфрам. Процес відновлення відбувається в трубчастих печах, нагрітих таким чином, що просуваючись по трубі, «човник» з WO_3 проходить через декілька температурних зон. Назустріч їй подається потік сухого водню. Відновлення відбувається в «холодних» ($450\text{--}600^\circ\text{C}$) і в «гарячих» ($750\text{--}1\,100^\circ\text{C}$) зонах; у «холодних» — до нижчого оксиду WO_2 , далі — до елементарного металу. Залежно від температури та тривалості реакції в «гарячій» зоні змінюються чистота та розміри зерен, які виділяються на стінках «човника» порошкоподібного вольфраму.

Відновлення може відбуватись не лише під дією водню. На практиці часто використовують вугілля. Застосування твердого відновника дещо спрощує виробництво, але потрібна температура — до $1\,300\text{--}1\,400^\circ\text{C}$. Крім того, вугілля та домішки, які він завжди містить, вступають у реакції з вольфрамом, утворюючи карбіди та

інші сполуки. Це призводить до забруднення металу. Тим часом електротехніці потрібен дуже чистий вольфрам. Усього 0,1% заліза робить вольфрам крихким і мало придатним для виготовлення найтоншого дроту.

Отримання вольфраму із хлоридів базується на процесі піролізу. Вольфрам утворює із хлором декілька сполук. За допомогою надлишку хлору всі їх можна перевести у вищий хлорид — WCl_6 , який розкладається на вольфрам і хлор при $1\,600^\circ\text{C}$. В присутності водню цей процес відбувається вже при $1\,000^\circ\text{C}$. Так отримують металевий вольфрам, але не компактний, а у вигляді порошку, який потім пресують у потоці водню при високій температурі. На першій стадії пресування (при нагріванні до $1\,100\text{--}1\,300^\circ\text{C}$) утворюється пористий ламкий злиток. Пресування продовжується при ще вищій температурі — температурі плавлення вольфраму. У цих умовах метал поступово стає суцільним, набуває волокнистої структури, а з нею — пластичність і ковкість.

Цирконій – «одяг» уранових стрижнів у ядерній енергетиці або від персидського слова «заргун» -«золотавий»

Різне забарвлення. — Коштовний камінь та амулет. — Нема заняття до вподоби. — Методи отримання цирконію. — 130 років не помічали побратима. — Анतिकорозійний чемпіон. — Нейрохірургічний метал. — Хімічні властивості цирконію. — Легуючий елемент сталі. — Товаришує з іншими кольоровими металами. — Зустріч «братів» через півтора століття. — Коли «близнюк» псує «кров». — Електронний промінь допомагає «одягати» уранові стрижні. — Цирконієвий бум. — І відвали — ласий шматочок. — На океанському березі. — Найдавніші на Землі. — Схильність до «розбухання». — Коли зварювання і паяння безсилі. — Багатогранна діяльність солей цирконію. — Один з найбільш тугоплавких у природі. — Лампа Нернста. — Рукотворні самоцвіти для ювелірів і техніків. — Сонячна піч у стародавній фортеці. — Вулкан далекої геологічної ери. «Столиця сонця». — Сонячний «зайчик» еквівалентний 1 000 кіловат. — Безвідплатна

енергія для печей. — Минуле є минуле: «з рідкісних». — Дібориди, карбіди, бериліди, гідриди.

У 1789 р. німецький хімік Мартін Генріх Клапрот, аналізуючи один з різновидів мінералу циркону, привезеного з берегів Цейлону, виявив новий елемент, який він назвав цирконієм. Завдяки красивому забарвленню — золотавому, оранжевому, рожевому — циркон ще в епоху Олександра Македонського вважався коштовним каменем. Назва мінералу походить, мабуть, від персидського слова «заргун» — «золотавий».

Циркон, а в літературі зустрічаються й інші назви цього мінералу — гіацинт, яцинт, яргон, джаргон, — використовували як прикраси, але і як амулет, який «серце звеселить, журбу, погані думки віджене, розум і честь примножить». Один із давньоруських ескулапів з професійною обізнаністю стверджував у своїй праці про медицину, що той, «хто яхонт червлений при собі носить, снів страшних і відважних не побачить, скріплятиме серце своє і в людях чесний буде».

У вільному вигляді цирконій вперше вилучив у 1824 р. шведський хімік Йєнс Якоб Берцеліус. Він відновив фторцирконіт калію металевим натрієм. Проте отримати чистий цирконій у ті часи було неможливо і фізичні властивості металу тривалий час не вивчалися. Протягом десятків років цирконій, подібно багатьом новим металам, не міг зайняти достойне місце, тоді, як такі давно відомі метали залізо, мідь, свинець, не «страждали» від їх використання.

У XIX і на початку XX ст. багато вчених намагалися отримати чистий цирконій, але всі спроби тривалий час закінчувалися невдачею. Не допоміг випробуваний алюмо термічний метод, не досягли мети досліди, автори яких прагнули отримати металевий цирконій із розчинів його солей. Останнє пояснюється високою хімічною спорідненістю цирконію до кисню.

Для того, щоб отримати якийсь метал електролізом з розчину його солі, цей метал має утворювати одноатомні іони. А цирконій таких іонів не утворює. Сульфат цирконію $Zr(SO_4)_2$, наприклад, існує лише в концентрованій сірчаній кислоті, а при розбавленні розпочинаються реакції гідролізу та комплексоутворення. У водному розчині гідролізується і хлористий цирконій.

Деякі дослідники вважали, що їм таки пощастило отримати

цирконій електролізом розчинів, але вони були введені в оману утворенням продуктів, що осіли на електродах. В одних випадках це були дійсно метали, але не цирконій, а нікель або мідь, домішки яких містилися в цирконієвій сировині; в інших — схожий на метал гідроокис цирконію.

Лише у 20-х роках ХХ століття (через 100 років після того, як Берцеліус отримав перші зразки цирконію) було розроблено перший промисловий спосіб отримання цього металу.

Цей метод «нарощування» розроблено голландськими ученими ван Аркелем і де Буром. Метод полягає в тому, що летюча сполука (в цьому випадку — тетраїодид цирконію ZrI_4) піддається термічному розпаду у вакуумі та на розжареній нитці вольфраму відкладається чистий метал.

Цим способом було отримано металевий цирконій, що піддається обробленню — куванню, вальцюванню, плющенню — приблизно так само легко, як мідь.

Пізніше металурги виявили, що пластичні властивості цирконію залежать ,головним чином, від вмісту в ньому кисню. Якщо дорозплавленого цирконію потрапить понад 0,7% кисню, то метал буде крихким через утворення твердих розчинів кисню в цирконії, властивості яких помітно відрізняються від властивостей чистого металу.

Метод нарощування набув спочатку деякого поширення, але висока вартість отриманого цирконію сильно обмежувала його застосування. Властивості цирконію виявилися цікавими. Назріла необхідність у розробленні нового, дешевшого способу отримання цирконію. Ним став удосконалений метод Кролля.

Метод Кролля дозволяє отримувати цирконій при вдвічі менших витратах, ніж метод нарощування. Схема цього виробництва передбачає дві основні стадії: двоокис цир! конію хлорується, а отриманий чотирихлористий цирконій відновлюється металевим магнієм під шаром розплавленого металу. Кінцевий продукт — цирконієва губка — переплавляється на прутки і у такому вигляді відправляється споживачеві.

Тільки на початку ХХ століття ученим вдалося отримати вільний від домішок цирконій і ретельно дослідити властивості цього металу. Виявилося, що у нього є постійний супутник — гафній. Більше 130 років хіміки не помічали, що гафній присутній,

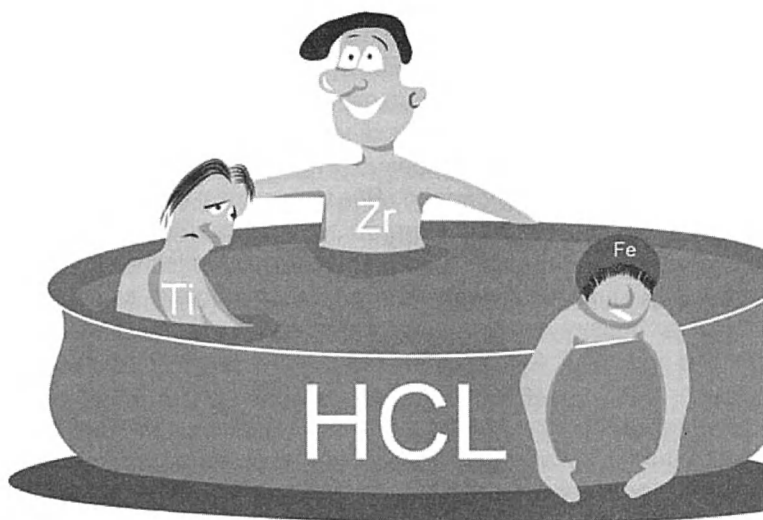
причому, іноді в досить великих кількостях, у цирконію. Пояснюється це приголомшливою схожістю їх хімічних властивостей. Чистий цирконій схожий на сталь, але міцніший за метал, що має високу пластичність. Одна з важливих властивостей цирконію — його виняткова стійкість до багатьох агресивних середовищ. За антикорозійними якостями цирконій перевершує такі стійкі метали, як ніобій і титан. Іржостійка сталь втрачає в п'ятипроцентній соляній кислоті при 60° С приблизно 2,6 мм за рік, титан — близько 1 мм, а цирконій — у тисячу разів менше. Особливо великий опір цирконію дії лугів; тут йому поступається навіть тантал, який здобув репутацію борця з хімічною корозією. Лише цирконій може дозволити собі тривалий контакт з лугами, що містять аміак, а також агресивними середовищами, протипоказаними усім без винятку іншим металам. Завдяки високій корозійній стійкості цирконій знайшов застосування в такій важливій галузі медицини, як нейрохірургія. Зі сплавів цирконію виготовляють кровозупиняючі затиски, хірургічні інструменти, а інколи, навіть, нитки для накладання швів при операціях мозку. Цирконій — найтиповіший метал, характерний представник своєї групи (і підгрупи) свого періоду. Йому властива досить висока хімічна активність, яка проявляється, проте, у прихованій формі. Про причини цієї прихованості і ставлення цирконію до води та компонентів повітря варто розповісти докладніше. Компактний металевий цирконій дуже схожий на сталь. Він нічим не виявляє своєї хімічної активності й у звичайних умовах, щодо атмосферних газів поводить себе винятково інертно. Хімічна пасивність цирконію пояснюється традиційно: на його поверхні завжди є невидима окисна плівка, що оберігає метал від подальшого окиснення. Щоб повністю окиснити цирконій, треба підвищити температуру до 700° С. Тільки тоді окисна плівка частково руйнуватиметься, а частково розчиниться в металі.

Отже, 700°С-температурна межа, при якій закінчається хімічна стійкість цирконію. На жаль, ця цифра дуже оптимістична. Вже при 300° С цирконій починає активніше взаємодіяти з киснем та іншими компонентами атмосфери: водяними парами (утворюючи двоокис і гідрид), з вуглекислим газом (утворюючи карбід і двоокис), з азотом (продукт реакції — нітрид цирконію). Але при

температурах нижче 300°C окисна плівка — надійний щит, який гарантує високу хімічну стійкість цирконію.

Інакше, ніж компактний металевий цирконій, поведуться на повітрі його порошок і стружка. Це пірофорні речовини, які легко самозаймаються на повітрі навіть при кімнатній температурі. При цьому виділяється багато тепла. Цирконієвий пил у суміші з повітрям може навіть вибухати.

Цікаве ставлення цирконію до води. Явні ознаки взаємодії металу з водою тривалий час не видно. Але на поверхні змоченого водою цирконію відбувається незовсім звичайний для металів процес. Як відомо, багато з них під дією води піддаються гальванічній корозії, яка полягає в переході їхніх катіонів у воду. Цирконій і під



дією води окиснюється і покривається захисною плівкою, яка у воді не розчиняється і запобігає подальшому окисненню металу.

Після того, як учені помітили, що добавки цирконію до сталі значно покращують багато її властивостей, цирконій було приведено до рангу цінного легуючого елемента. Діяльність цирконію тут багатогранна: він підвищує твердість і міцність сталі, поліпшує її оброблюваність, прожарюваність, зварність, сприятливо впливає на рідкоплинність сталі, подрібнює сульфідів, що містяться в ній, робить структуру металу дрібнозернистою. При введенні цирконію в конструкційну сталь помітно зростає її окислостійкість: втрати в масі сталі, в якій міститься 0,2–0,3% цирконію, після тригодинної

витримки при 820°C приблизно в шістьсім разів менші, ніж такої сталі, але не легованої цирконієм. Цирконій значно підвищує і корозійну стійкість сталей. Так, після тримісячного перебування у воді конструкційної сталі втрата в масі в перерахунку на 1 квадратний метр становила 16,3 г, тоді як зразок тієї ж сталі, але з добавкою 0,2% цирконію, «схудне» лише на 7,6 г. Цирконієву сталь можна нагрівати до високих температур, не побоюючись перегріву. Це дозволяє інтенсифікувати процеси кування, штампування, термообробки, цементації металу. Щільна дрібнозерниста структура і висока міцність цирконієвої сталі у поєднанні з рідкоплинністю дають змогу виготовляти з неї відливки з тоншими стінками, ніж зі звичайної сталі. Наприклад, із сталі з цирконієм відлили дослідні тонкостінні деталі зі стінками завтовшки 2 мм; товщина стінок цих деталей зі сталі, яка не містить цирконій, становила не менше 5–6 мм.

Цирконій виявився добрим союзником і для багатьох кольорових металів. Добавка цього елемента до міді різко збільшує її міцність і жаростійкість, майже не знижуючи електропровідності. Високу міцність і електропровідність має міднокадмієвий сплав з невеликим вмістом цирконію. Введення його в алюмінієві сплави помітно підвищує їх міцність, пластичність, опір корозії, теплостійкість. Міцність магнієвоцинкових сплавів при додаванні незначних кількостей цирконію зростає приблизно вдвічі. Корозійна стійкість сплаву титану з цирконієм у п'ятипроцентній соляній кислоті при 100°C у десятки разів вища, ніж у технічно чистого титану. Добавка цирконію до молібдену помітно підвищує твердість цього металу. Цирконій уводять у марганцевисту латунь, в алюмінієву, нікелеву, свинцеву бронзи.

Та все ж, як не важлива і почесна роль легуючого елемента для сталей і сплавів, — вона не могла задовольнити цирконій. Він продовжував шукати і знайшов своє справжнє призначення. Але перед цим слід зазначити, що в 1789 р. Клапрот відкрив не тільки цирконій, але і ще один чудовий елемент, якому призначена була видатна роль у науці та техніці. Цим елементом був уран. Ні сам Клапрот, ні будь-хто інший не могли тоді передбачити, як складуться долі «братів» — цирконію та урану. Шляхи їх розійшлися надовго: протягом півтора століть ніщо не пов'язувало ці елементи. Лише з розвитком ядерної енергетики вони зустрілися знов. Спочатку про це знали лише дуже небагато учених та інженерів, які працювали в галузі ядерної енергетики, куди, як відомо, стороннім вхід заборонено. Зустріч відбулася в атомних

реакторах, де уран використовували як ядерне паливо, а цирконій мав слугувати оболонкою для уранових стрижнів. Утім, зазначимо, що ще за декілька років до цього американські вчені спробували застосовувати цирконій як матеріал для ядерного реактора, який був установлений на першому атомному підводному човні США «Наутилус». Проте незабаром з'ясувалося, що із цирконію вигідніше робити не стаціонарні деталі активної зони реактора, а оболонки паливних елементів. Ось тоді уран і потрапив в обійми цирконію.

Вибір цирконію був не випадковим: фізикам було відомо, що він, на відміну від багатьох інших металів, легко пропускає нейтрони, а саме такою властивістю, званою нейтронною прозорістю, мав володіти матеріал для корпусів уранових стрижнів. Правда, деякі метали — магній, алюміній, олово — в цьому сенсі схожі з цирконієм, але вони легкоплавкі та нежаростійкі. Цирконію, який плавиться лише при $1\ 850^{\circ}\text{C}$, теплові навантаження ядерної енергетики цілком під силу. Проте і у цирконію є певні «грішки», які можуть завадити йому працювати в цій відповідальній галузі. Річ у тому, що прозорий для нейтронів тільки цирконій високої степені чистоти. Ось тут і доводиться знову пригадати про гафній — метал, який за хімічними властивостями може бути названий «близнюком» цирконію. Але погляди на нейтрони у них виявилися протилежними: гафній жадібно поглинає нейтрони (у сотні разів сильніше, ніж цирконій). Більш того, домішки гафнію навіть у «гомеопатичних» дозах здатні зіпсувати «кров» цирконію і позбавити його нейтронної прозорості. Технічні умови на цирконій, так званої реакторної, чистоти дозволяють присутність у ньому не більше декількох сотих часток відсотка гафнію. Але і такі крихти доволі істотно — у кілька разів — знижують нейтронну прозорість цирконію.

Оскільки в природі ці метали, зазвичай, знаходяться разом, отримати повністю вільний від гафнію цирконій — завдання колосальної трудності. Все ж таки хімікам і мета! лургам довелося взятися за цю проблему, оскільки атомна промисловість вкрай потребувала конструкційного матеріалу. Проблема розділення гафнію і цирконію виявилася дуже складною — хімічні властивості їхні майже однакові через надзвичайну схожість у будові атомів. Для їх розділення застосовують складне багатоступнєве очищення: іонний обмін, багатократне осадження, екстракцію.

Усі ці операції значно здорожують цирконій, а він і без того недешевий: пластичний метал (99,7% Zr) у багато разів дорожчий за концентрат. Проблема економічного розділення цирконію і гафнію чекала розв'язання. Коли її вирішили, постало інша проблема: добитися того, щоб при виготовленні конструкцій із чистісінького цирконію в процесі зварювання в нього не потрапляли чужорідні атоми, які могли б виявитися не переборною перешкодою для нейтронів і, тим самим, звести нанівець всі переваги цього металу. До того ж, зварювання потрібно було проводити так, щоб не порушити однорідність металу: зварювальний шов мусив мати ті ж властивості, що і зварюваний матеріал. На допомогу покликали електронний промінь. Чистота і точність електроннопроменевого зварювання дозволили вирішити і цю проблему — цирконій став «одя! гом» уранових стрижнів. Саме тоді і відбувся різкий стрибок у виробництві цього металу: тільки за десятиліття — з 1949 до 1959 року — світове виробництво його зросло в тисячу разів. У хід пішли великі відвали цирконових пісків, які раніше були відходами ви добутку інших копалин. Так, у Каліфорнії при видобутку золота драгами в руслах прадавніх річок разом із золотом на промивку піднімали значну кількість циркону, але через відсутність попиту його скидали у відвали. У штаті Орегон (США) в роки війни видобували хроміт, а супутно отримували деяку кількість циркону, який не цікавив тоді промисловість і тому його не вивозили з місця видобутку. Коли ж незабаром після війни почався цирконієвий бум, всі ці відвали стали ласим шматочком.

Зараз великі родовища цього цінного елемента розробляють у США, Австралії, Бразилії, Індії, країнах Західної Африки; значні запаси цирконієвої сировини має і Україна. Відмінною рудою цирконію часто є узбережні піски. В Австралії, наприклад, цирконові розсипи простягаються майже на 150 кілометрів уздовж океанського побережжя. А нещодавно в західній частині цього материка, поблизу міста Мікатара, студентиге ологи, що дослідили русло висохлої річки, виявили в піщаних породах, що вивітрилися, кристали циркону, які вважаються найдавнішими на Землі. До цього висновку дійшли геофізики Національного університету в Канберрі, котрі визначили, що вік знайдених цирконових вкраплень обчислюється в 4,1–4,2 мільярда років: вони на декілька сотень мільйонів років старші будь-яких інших відомих науці мінеральних утворень. Іншими словами, знайдений в Австралії циркон

утворився лише 300–400 мільйонів років після того, як сформувалася наша планета.

Потреба в цирконію зростає рік у рік, оскільки цей метал набуває все нового вокористання. Його властивість у нагрітому стані жадібно поглинати гази використовують, наприклад, в електровакуумній техніці, в радіотехніці. Деякі метали, зокрема, цирконій, у процесі гідрування, тобто насичення воднем, змінюють свою кристалічну решітку і помітно збільшуються в обсязі — набагато більше, ніж при звичайному нагріванні. На цій властивості «розбухання» засновано розроблений оригінальний спосіб з'єднання металевих та інших поверхонь у тих випадках, коли зварюванню або паянню не під силу допомогти, наприклад, коли потрібно виготовити двошарову трубу з різних матеріалів — легкоплавкого (алюмінію, міді, пластмас) і тугоплавкого (жаростійкої сталі, вольфраму, кераміки). Суть способу така: якщо на циліндр зі схильного до «розбухання» металу щільно насадити одну на одну дві різнорідні труби, а потім піддати метал гідруванню, то, «розбухаючи», він щільно скріпить ці труби. Так, наприклад, втулки з іржостійкої сталі й алюмінієвого сплаву, надягнена на кільце із цирконію, після годинного перебування в атмосфері водню при 400° С «зрослися» настільки міцно, що їх неможливо було роз'єднати.

Із суміші порошку металевого цирконію із займистими сполуками виготовляють освітлювальні ракети, які дають велику кількість світла. Цирконієва фольга при горінні дає у півтора рази більше світла, ніж алюмінієва. «Спалахи» із цирконієвим заповненням зручні тим, що займають зовсім мало місця — вони можуть бути величиною з наперсток. До цирконієвих сплавів все уважніше придивляються конструктори ракет! ної техніки. Дошовики зобов'язані своєю вологонепроникністю солям цирконію, які входять до складу особливої емульсії для просочення тканин. Солі цирконію застосовують також для виготовлення кольорових друкарських фарб, спеціальних лаків, пластичних мас. Як каталізатор сполуки цирконію використовують при виробництві висо! кооктанового моторного палива. Сірчанокислі сполуки цього елемента відзначаються відмінними дубильними властивостями. Корисне застосування знайшов тетрахлорид цирконію. Електропровідність пластинки із цієї речовини змінюється залежно від тиску, який на неї діє. Цю властивість ви! користали в конструкції універсального манометра — приладу для

вимірювання тиску. При щонайменшій зміні тиску змінюється і сила струму в ланцюзі приладу, шкала якого відградована в одиницях тиску. Ці манометри дуже чутливі: а їх допомогою можна визначати тиск від стотисячних часток атмосфери до тисяч атмосфер. Для багатьох радіотехнічних приладів — ультразвукових генераторів, стабілізаторів частоти та інших — потрібні так звані п'єзокристали. В деяких випадках їм доводиться працювати в умовах підвищених температур. З цієї точки зору безперечний інтерес викликають кристали цирконату свинцю, які практично не змінюють своїх п'єзоелектричних властивостей до 300° С.

Однією з найбільш тугоплавких речовин у природі є оксид цирконію. Температура плавлення його — близько 2 900° С. Оксид цирконію широко використовують при отриманні високовогнетривких виробів, жаростійких емалей, тугоплавких стекел. Ще більш тугоплавкий матеріал — борид цього металу. З нього виготовляють чохла для термопар, які можуть знаходитися в розплавленому чавуні протягом десяти — п'ятнадцяти годин, а в рідкій сталі — дві-три години (кварцові чохла витримують лише одне, два занурення не більше ніж на 20–25 секунд).

Оксид цирконію має цікаву властивість: сильно нагрітий, він випромінює світло настільки інтенсивно, що може бути використаний в освітлювальній техніці. Цю властивість помітив ще в наприкінці XIX століття відомий німецький фізик Вальтер Герман Нернст. У сконструйованій ним лампі, що увійшла до історії, як лампа Нернста, стрижні розжарювання були виготовлені з оксиду цирконію. У лабораторних дослідах цю речовину і зараз іноді застосовують як джерело світла.

На основі оксидів цирконію та гафнію вченим вдалося створити дивовижні кристали, яких немає в природі. Фіаніти — так стали називати ці рукотворні самоцвіти — не лише швидко завоювали визнання ювелірів, але і знайшли велику популярність у світі науки й техніки. Досить зазначити той факт, що вони успішно використовуються в лазерних матеріалах.

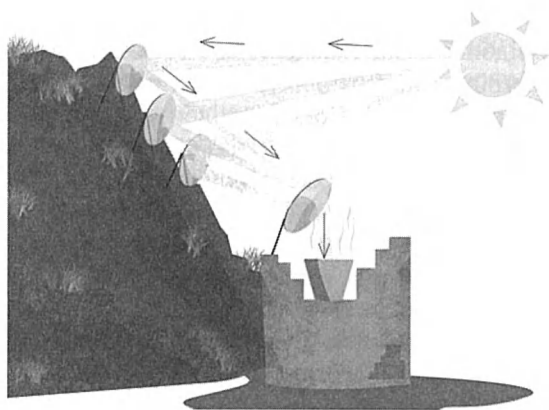
Французькі вчені використовують оксид цирконію, як початковий матеріал для отримання цього металу за допомогою сонячної енергії. Ще в 50-х роках XX століття в Монлуї — фортеці, побудованій у XVII столітті у Східних Піренеях на висоті 1 500 метрів над рівнем моря, було споруджено сонячну піч, спроектована групою дослідників під керівництвом професора Фелікса Тромба. От як описують роботу такої печі: «Поволі, майже

непомітно спеціальна платформа піднімає жменьку білого порошку до фокуса великого параболічного дзеркала. Ось платформа досягла фокуса і спалахує сліпучо яскраве біле полум'я. Білий порошок — це оксид цирконію, поміщений у фокус параболічного дзеркала, де температура концентрованих сонячних променів досягає $3\ 000^{\circ}\text{C}$. Порошок розплавився. Спалах, що виник при цьому, можна спостерігати тільки через темні стекла. І маленька купка розжареної речовини, що лежала на платформі, нагадувала вулкан якоїсь далекої геологічної ери, що вибухнув. Спеціальний відбивач, що складається з безлічі окремих дзеркал і досягає 12 метрів у поперечнику, за допомогою фотоелементів автоматично обертається за Сонцем. Відбиті ним промені падають на ве! лике параболічне дзеркало діаметром 10 метрів. Теплова потужність цього дзеркала, яке концентрує сонячні промені в жерлі печі, еквівалентна 75 кіловатам.

У десяти кілометрах від Монлуї в маленькому гірському селі Одейо споруджена ще одна сонячна піч — одна з найбільших у світі. Тих, хто приїжджає в «столицю сонця», — так місцеві жителі з гордістю стали іменувати Одейо, — зустрічає незвичайний пейзаж, схожий на декорації для зйомок науково-фантастичного фільму. Поряд із старовинною загостреною церквою підноситься ультрасучасна багатоповерхова будівля — Лабораторія сонячної енергії. Весь північний фасад її є величезним параболічним дзеркалом — заввишки 40 і завширшки 50 метрів. На протилежному схилі гори рядами розміщені десятки дзеркал значних розмірів — геліостати. Сонячні промені, спіймані ними, потрапляють спочатку на параболічне дзеркало, а звідти, зібрані в пучок, потрапляють у плавильну піч, де створюється температура 3500°C . Тепло, що спричиняється сонячним «зайчиком» в жерлі печі, еквівалентне 1 000 кіловатам електроенергії. Піч може виробляти до 2,5 тонн цирконію в день.

Головна перевага сонячних печей в тому, що в процесі плавки не потрапляють непотрібні домішки. Тому отримані метали і сплави характеризуються високою чистотою і користуються постійним попитом. Є ще один вагомий аргумент на користь такого способу плавки: із Сонцем не треба розплачуватися за використану енергію — щедre світило безкоштовно віддає її людям. Наприкінці зупинимось на одному випадку. Земна кора містить більше цирконію, ніж, наприклад, міді, нікелю, свинцю або цинку. Проте, на відміну від цих металів, цирконій називають рідкісним. Колись

це пояснювалося великою розсіяністю цирконієвих руд, трудностю вилучення цирконію та тим, що в техніці цей метал був справді нечастим гостем. Тепер, коли виробництво цирконію з кожним роком неухильно зростає і він знаходить усе нові і нові галузі застосування, термін «рідкісний» для нього вже втрачає свій сенс. Але минуле є минуле, і на запитання, звідки він походить, цирконій може з гордістю відповідати: «З рідкісних».



Диборид цирконію — кермет. У різних сумішах з нітридом танталу і карбідом кремнію це матеріал для виготовлення різців. Ціни на металевий цирконій у 2006 році становили в середньому 120 доларів США за кілограм.

Карбід цирконію (температура плавлення — $3\,530^{\circ}\text{C}$) — найважливіший конструкційний матеріал для твердофазних ядерних реактивних двигунів.

Берилід цирконію надзвичайно твердий і стійкий до окиснення на повітрі до $1\,650^{\circ}\text{C}$, застосовується в авіакосмічній техніці (двигуни, сопла, реактори, радіоізотопні електрогенератори).

Гідрид цирконію застосовується в якості компонента ракетного палива в атомній техніці, як, вельми, ефективний сповільнювач нейтронів. Гідрид цирконію також слугує для покриття цирконієм у вигляді тонких плівок за допомогою термічного розкладу його на різних поверхнях.

Титан - вічний матеріал або назва на честь цариці ельфів Титанії

Пам'ятник із вічного металу. — Улюблений матеріал архітекторів. — Третій шпиль Північної Пальміри. — Титан зупиняє руйнування Акрополя. — «Чи змінювали Ви прізвище?» — На честь синів богині Землі. — Титанічне завдання. — На шляху до чистого металу. — Коли ложка дьогтю псує бочку меду. — «Неотруйні» титанові білила. — Маскування і обкурювання. — Чистота металу змінює його властивості. — Подяка за звільнення з полону. — Фізичні і хімічні властивості. — Дорогий титан дешевший дешевої сталі. — Борець із хімічними «агресорами». — Різальний інструмент. — Титановий сплав зберігає пам'ять. — Безглузда точка зору. — Експеримент три-валістю в тисячу років. — Антимігнітний «імунітет». — Виліковна «вада». — Ото так рідкісний! — Титанові копальні на Місяці? — І в планетарній туманності? — В «обіймах» кисню. — У живих організмах і на Сонці. — Запаси та видобуток. — Ринок і ціни.

У 1964 р. було виготовлено сріблястий обеліск, який пронесе через століття пам'ять про перший політ людини в космос. Після довгих роздумів автори проекту для облицювального матеріалу обеліска обрали відполіровані до блиску титанові листи. Така почесна місія була надана титану, як вічному матеріалу.

У 1980 р. було споруджено пам'ятник Юрієві Гагаріну: дванадцятиметрова фігура першого космонавта планети на високій колоні постаменту та модель космічного корабля «Схід», на якому було здійснено історичний політ, виготовлених з титану. В панораму Санкт - Петербургу, яку не можна уявити без двох знаменитих шпилів — Адміралтейства та Петропавлівської фортеці, вдало вписався ще один шпиль, який вінчає будівлю найбільшого в країні Морського вокзалу, спорудженого на Васильєвському острові. Матеріалом для цього шпиля, який прикрашає морську гавань Північної Пальміри, став, усе той же, титан — улюблений матеріал архітекторів, скульпторів, будівельників.



Якби титан був відомий давнім грекам, цілком імовірно, що вони використовували б його, як будівельний матеріал при зведенні будівель афінського Акрополя. Але, на жаль, архітектори старовини не мали «вічного металу». Їх чудові творіння руйнувалися під дією часу. Він безжально нівечив пам'ятки еллінської культури. На початку XX століття афінський Акрополь довелося підремонтувати: окремі елементи будівель скріплювали сталевую арматурою. Але минули роки, метал подекуди з'їла іржа, багато мармурових плит осіли та поріскалися. Щоб припинити руйнування, вирішили замінити сталеві кріплення титановими, яким корозія не страшна.

До 1795 р. титан називався «менакіном». Таку назву дав цьому елементу той, хто відкрив його в 1791 р. Англійський священик Уільям Грегор у вільний від роботи час захоплювався мінералогією та хімією. Поблизу свого приходу в містечку Менакан у Корнуоллі він знайшов якомсь незнайомий мінерал у вигляді темного крупного піску. В ньому і було виявлено невідомий елемент. Грегор охрестив мінерал менаканітом, а новий елемент — менакіном.

Очевидно, назва була елементу не до вподоби і при першій ж нагоді, а вона трапилася в 1795 р., коли німецький хімік Мартін Клапрот повторно відкрив елемент — цього разу в мінералі рутилі, він змінив його на красиве слово «титан». Ім'я, котре до багато чого зобов'язує. Назва була дана на честь цариці ельфів Титанії (німецька міфологія).

За іншою версією, назва елемента походить від титанів — могутніх синів богині землі Геї та бога неба Урана (грецька міфологія). Назву елементу Клапрот дав відповідно до своїх поглядів на хімічну номенклатуру на протигагу французькій хімічній школі, де елемент прагнули називати за його хімічними властивостями. Оскільки, німецький дослідник сам підкреслив неможливість визначення властивостей нового елемента лише за його оксидом, він підібрав для нього ім'я з міфології, за аналогією з відкритим ним раніше ураном.

Через два роки з'ясувалося, що Грегор і Клапрот відкрили той самий елемент, за яким відтоді затвердилася горда назва — титан. Через 10 років відкриття титану відбулося втретє. Французький учений Л. Воклен виявив титан в анатазі і довів, що рутит і анатаз — ідентичні оксиди титану.

Відкрити елемент — ще не означає виділити його в чистому вигляді. Грегору і Клапроту вдалося отримати лише хімічну сполуку титану з киснем — білий кристалічний порошок оксиду титану. Виділення титану з його сполук виявилось справді титанічним завданням. Вирішити його намагалося багато відомих хіміків минулого століття, але безуспішно. Свого часу здавалося, що пошуки англійського вченого Волластона увінчалися успіхом. Досліджуючи в 1823 р. кристали, виявлені в металургійних шлаках, він дійшов висновку, що кристалічна речовина — чистий титан. Через 33 роки німецький хімік Велер установив, що ці кристали є сполукою титану з азотом і вуглецем, а зовсім не вільний титан, як помилково вважав Волластон.

Багато років вважали, що вперше металевий титан було отримано в 1825 р. знаменитим шведським ученим Берцеліусом при відновленні фтортитанату калію металевим натрієм. Але сьогодні, порівнюючи властивості титана та продукту, отриманого Берцеліусом, можливо стверджувати, що секретар королівської шведської Академії наук помилявся, бо чистий титан швидко розчиняється в плавиковій кислоті (на відміну від багатьох інших кислот), а титан Берцеліуса успішно чинив опір її дії. Лише у 1875 р. російський учений Д. К. Кирилов зумів отримати металевий титан. Результати цих робіт хімік опублікував у брошурі «Дослідження титану». Але в царській Росії ця важлива праця нікого не зацікавила та залишилася непоміченою. У 1887 р. чистий продукт — близько 95% титану —

отримали співвітчизники Берцеліуса Нільсон і Петерсон, котрі відновлювали тетрахлорид титану металевим натрієм у сталевій герметичній бомбі. Наступний крок на шляху до чистого титану зробив у 1895 р. французький хімік Муассан, який відновлював оксид титану вуглем у дуговій печі, а потім піддавав отриманий метал двократному рафінуванню. Він містив усього 2% домішок. Нарешті в 1910 р. американський хімік Хантер, удосконаливши спосіб Нільсона та Петерсона, зумів отримати декілька грам порівняно чистого титану. Ця подія викликала широкий резонанс у різних країнах. Саме тому багато хто досі помилково приписують Хантеру, а не його попередникам, першість виділення чистого титану.

Отже, чистий титан було отримано. Чистим він міг вважатися, оскільки містив декілька десятих одного відсотка домішок. Лише декілька десятих... Але ложка дьогтю псує бочку меду. Домішки робили титан крихким, неміцним, невіддатливим механічній обробці. Про нього пішла погана слава як про марний метал, не придатний для жодних цілей. Зрозуміло, з такою характеристикою титан не міг і мріяти про відповідальну роботу. Доводилося задовольнятися другорядними ролями.

У 1908 р. Розі і Бартран в США, а Фаруп у Норвегії запропонували виготовляти білила не зі сполук свинцю або цинку, як робили раніше, а з оксиду титану. Такими білилами можна зафарбувати у декілька разів більшу поверхню, ніж тією ж кількістю свинцевих або цинкових білил. До того ж, титанові білила — не отруйні (біда свинцевих білил), оскільки, оксид титану нешкідливий для людського організму. Медицині відомий випадок, коли якийсь громадянин «прийняв» майже півкілограми цієї речовини без сумних наслідків. З часом оксид титану стали застосовувати для фарбувань шкір, тканин, у виробництві скла, порцеляни, емалі, для виготовлення штучних діамантів.

Знайшлася робота і для іншої титанової сполуки — вже згаданого тетрахлориду титану, вперше отриманого французьким хіміком Дюма ще в 1826 р.

Здатність цієї сполуки інтенсивно утворювати маскувальні димові завіси широко використовувалася в період Першої світової війни. У мирні роки вона використовується для обкурювання рослин під час весняних заморозків.

Але титан мав право претендувати на серйознішу і цікавішу роботу. І ось у 1925 р. голландські учені ван Аркель і де Бур розкладанням тетрахло-



риду титану на розжареному вольфрамовому дроті отримали метал дуже високої чистоти. Ось тоді виявилось, що чинне уявлення про його крихкість — хибне, оскільки метал, отриманий ван Аркелем і де Буром, був дуже пластичним: його можна було кувати на холоді, як залізо, прокатувати в листи, стрічку, дріт і навіть найтоншу фольгу. Тепер горде ім'я, яке носив елемент, нікому вже не здавалося, як раніше, іронією долі — перед ним відкрилася широка дорога в світ техніки.

Немов дякуючи за звільнення з полону домішок, титан почав вражати учених своїми чудовими властивостями. Метал існує у двох станах: аморфному — темно-сірий порошок, зі щільністю 3,392–3,395 г/см³, і кристалічному (щільність 4,5 г/см³). Для кристалічного титану відомі дві модифікації з точкою переходу при 885° (нижче 885° — стійка гексагональна форма, вище — кубічна); $t^{\circ}_{\text{пл}}$ приблизно 1 680°; $t^{\circ}_{\text{кип.}}$ — вище 3 000°. Титан активно поглинає гази (водень, кисень, азот), які роблять його дуже крихким. Технічний метал піддається гарячій обробці тиском. Абсолютно чистий метал може бути прокатаний на холоді. На повітрі при звичайній температурі титан не змінюється, при розжарюванні утворює суміш окису Ti_2O_3 і нітриду TiN . У потоці кисню при червоному калінні окиснюється до двоокису TiO_2 . При високих температурах реагує з вуглецем, кремнієм, фосфором, сіркою тощо. Стійкий до морської води, азотної кислоти, вологого хлору, органічних кислот і сильних лугів. Розчиняється в сірчаній, соляній і плавиковій кислотах,

найкраще — в суміші HF і HNO_3 . Додавання до кислот окиснювача оберігає метал від корозії при кімнатній температурі. У сполуках виявляє валентність 2, 3 і 4. Найбільш стійкі мають велике практичне значення сполуки Ti(IV) . Найстійкіші похідні Ti(II) . Сполуки Ti(III) стійкі в розчині і є сильними відновниками. З киснем титан дає амфотерний двоокис титану, закис TiO і окис Ti_2O_3 , що мають основний характер, а також деякі проміжні оксиди та перекис TiO_3 . Галогеніди чотиривалентного титану, за винятком TiCl_4 , — кристалічні тіла, легкоплавкі і летючі у водному розчині гідралізовані, схильні до утворення комплексних сполук, з яких у технології і аналітичній практиці має значення фтортитанат калію K_2TiF_6 . Це ж стосується і карбіду TiC та нітриду TiN — металоподібних речовин, що вирізняються великою твердістю (карбід титан твердіший за карборунд), тугоплавкістю (TiC , $t_{\text{пл}}^\circ$ 3 140°; TiN , $t_{\text{пл}}^\circ$ — 3 200°) і хорошою електропровідністю. З'ясувалося, наприклад, що титан, який майже удвічі легший заліза, виявився міцнішим багатьох сталей. За питомою міцністю титан не має суперників серед промислових металів. Навіть такий метал, як алюміній поступився за рядом позицій титану, який усього в півтора рази важчий за алюміній, та зате в шість разів міцніший. Особливо важливо, титан зберігає свою міцність за високих температур (до 500° С, а при додаванні легуючих елементів — до 650° С), тоді як міцність більшості алюмінієвих сплавів різко падає вже при 300° С. Титан — дуже твердий метал: він набагато твердіший за алюміній, мідь і навіть залізо. Чим вище межа текучості металу, тим упевненіше деталі з нього чинять опір експлуатаційним навантаженням, тим довше вони зберігають свої форми і розміри. Межаплинності титану в п'ять разів вища, ніж у алюмінію, і майже у три рази — ніж у заліза. Недивно, що коли перед авіаконструкторами постало питання, якому металу довірити по! долання звукового бар'єра, вибір випав на титан. Відтоді позиції титану в авіабудуванні помітно зміцніли: з його сплавів виготовляють зовнішні частини літаків і багато інших вузлів та деталей — від двигуна до болтів і гайок. Завдяки титану літаки легшають, а, отже, зростає їх вантажопідйомність. За прогнозами фахівців, найближчими роками частка конструкцій з титану і його сплавів у літаках, швидкість яких в дватри рази вища за швидкість звуку, зросте до 60–90%. Не зможе без цього металу і космічна техніка. Титан привернув до себе увагу і хіміків. На одному із

заводів був проведений такий експеримент. Із чавуну, іржостійкої сталі і титану виготовили три насоси для перекачування агресивних рідин. Перший був «з'їдений» за три доби, другий протримався десять днів, а третій (титановий) і через півроку безперервної роботи залишався цілим і неушкодженим. Незважаючи на те, що титан ще досить дорогий, заміна ним дешевших матеріалів часто виявляється економічно невигідною. Так, корпус реактора одного з хімічних апаратів, виготовлений з титанового сплаву, коштує в чотири рази дорожче, ніж такий самий корпус із іржостійкої сталі. Але при цьому сталевий реактор служить лише шість місяців, а титановий — десять років. Додайте ще витрати на часту заміну сталевих реакторів та втрати, викликані простоями устаткування, і, очевидно, що дорогий титан, як не парадоксально це звучить, дешевший за дешеву сталь.

На виставці із застосування титану в промисловості, організованій кілька років тому в Лондоні, демонструвався широкий асортимент устаткування хімічних заводів, ви! готовленого з титану. Титанові сопла, пропрацювавши понад два місяці в атмосфері гарячих газів, що містять діоксид сірки, могли продовжувати роботу; сопла з іржостійкої сталі руйнувалися за декілька годин. Успішно використовують титан для виготовлення деталей, що працюють в атмосфері пари хлору, сірчаної або азотної кислоти та інших хімічних «агресорів». Деякі підприємства мають навіть величезні, заввишки 120 метрів вентиляційні труби з цього металу. Звичайно, така труба дорога, зате вона простоїть без ремонту добру сотню років — усі витрати окупляться із лишком.

Широке застосування отримав титан у виробництві твердих сплавів для різальних інструментів. Якнайтонше покриття з карбіду титану значно підвищує різальні властивості інструмента, покращує якість поверхні оброблених виробів. Створено дивовижний сплав нікелю з титаном — нитінол, який володіє незвичайною властивістю «пам'ятати» своє минуле, а точніше кажучи, набувати після деформації і відповідної обробки свою колишню форму.

На початку ХХ століття серед металургів панувала думка, що титан — шкідлива домішка для заліза. Знадобилося багато років, щоб довести безглуздість цієї точки зору. Сьогодні металургія — один із основних споживачів титану. Можна налічити сотні марок сталей і сплавів, до складу яких в тій або іншій кількості входить цей елемент. В іржостійкій сталі його вводять для запобігання міжкристалічній корозії. У жаростійких високохромових сплавах він зменшує розмір зерна, роблячи

структуру металу од! норідною і дрібнокристалічною. В інших жаростійких сплавах титан є зміцнюючим елементом. Висока спорідненість титану з киснем дозволяє використовувати його для розкиснювання сталі, тобто для видалення з неї кисню: за розкиснювальною здатністю титан приблизно в 10 разів перевершує кремній — один з основних розкиснювачів. Така ж роль титану і щодо азоту. Очищення сталі від газів підвищує її механічні властивості, покращує корозійну стійкість.

Одна з чудових властивостей титану — його надзвичайна стійкість до корозії — цього злого ворога металів. На пластинці з титану за 10 років перебування в морській воді не з'явилося і сліду іржі. Адже за такий термін від залізної пластинки залишилися б тільки спогади. Та що там якийсь десяток років: розрахунки показують, що якби цей експеримент почався тисячу років тому, наприклад, під час хрещення Русі, то до нашого часу корозія змогла б потрапити вглиб титану всього на 0,02 міліметра. Тому не дивно, що суднобудівники і гідробудівники виявляють до титану не меншу симпатію, ніж авіаконструктори і хіміки.

Важлива характеристика титану — його немагнітність: навіть сильні магнітні поля не можуть справити на нього жодної дії. У ряді випадків такий антимагнітний «імунітет» вельми корисний.



Ми переконалися, що титан є щасливим володарем багатьох цінних якостей. Чому ж досі його застосовують у промисловості не так широко, як, наприклад, сталь або алюміній? Висока ціна якоюсь мірою гальмувала використання титану. Власне кажучи, ця «вада» не вроджена, а обумовлена лише надзвичайною складністю

вилучення титану з руд. Якщо взяти відносну вартість титану в концентраті за одиницю, то після довгого і складного технологічного шляху, який долає титан у процесі перетворення на готову продукцію, — тонкий лист, вартість його зростає в сотні разів. Але це — біда виправна: виробництво нового металу безперервно вдосконалюється.

До недавнього часу титан абсолютно необґрунтовано відносили (а деколи і зараз відносять) до рідкісних металів. Насправді лише дуже небагато елементів поширено в природі більше за титан. Кількість титану в земній корі у декілька разів перевищує запаси таких металів, як мідь, цинк, свинець, золото, срібло, платина, хром, вольфрам, ртуть, молібден, вісмут, сурма, нікель, олово — разом взятих. Оце так рідкісний! Утім, термін «рідкісний» все ж стосується титану: Адже рідко яка гірська порода не містить у тій, чи іншій кількості цей елемент. Відомо близько 70 мінералів титану, в яких він знаходиться у вигляді оксиду або солей однойменної кислоти. Найбільше практичне значення мають ільменіт (який раніше називався менаканітом), рутил, перовскит і сфен. Причому «компанія» титанових мінералів постійно розширюється.

Усього на земній кулі налічується понад 150 значних рудних і розсіпних родовищ титану. Але як не багата земля корисними копалинами, рано чи пізно підземні комори спорожніють. От чому у пошуках металургійної сировини погляди учених і письменників фантастів все частіше звертаються в океанські глибини і космічну далечінь. Один з головних героїв науково-фантастичного роману відомого палеонтолога та письменника І. А. Єфремова «Туманність Андромеди» Дар Вітер працює на підводній титановій копальні, розташованій поблизу узбережжя Південної Америки. За задумом письменника, всі процеси переробки руди рутилу тривали внизу — під водою і горами. На поверхню піднімалися лише великі злитки чистого титану та мул мінеральних відходів, який знаходився навколо.

Ще до польотів американських космічних кораблів «Аполлон» і радянських автоматичних станцій «Луна», що доставили на Землю зразки місячних порід, деякі вчені припускали, що місячний ґрунт містить доволі велику кількість титану. Тепер гіпотеза стала вже експериментально підтвердженим фактом. Хто знає, можливо, в недалекому майбутньому газети повідомлять, що в районі Моря Спокою або Океану Бур почала діяти перша на Місяці титанова копальня.

Цікаві дані доставили на Землю радянські космонавти Петро Климук і Валентин Лебедев — екіпаж космічного корабля «Союз 13». Їм удалося отримати ультрафіолетову спектрограму однієї з планетарних туманностей, якими астрономи завжди цікавилися. Типова туманність є газовим утворенням з гарячою зіркою в центрі. Оскільки ці небесні об'єкти знаходяться на колосальній відстані від нашої планети, інформація про них дуже мізерна. За всі роки вивчення планетарних туманностей у них було виявлено лише 17 хімічних елементів. І ось прилади, що знаходяться на борту космічного корабля, неспростовно встановили наявність у планетарній туманності ще двох елементів — алюмінію і титану.

Отже, ані наша планета, ані її найближча супутниця, ані інші небесні тіла не можуть нарікати на відсутність титану. Але ж потрібно ще вилучити метал з руди і довести його до такого стану, в якому він може бути використаний у сучасній техніці. Завдання це дуже нелегке. Річ у тому, що союз титану з киснем (а саме у вигляді такої сполуки елемент зазвичай і зустрічається в природі) — один з найміцніших у хімії. Ні електричний струм, ні високі температури не можуть вирвати титан з «обіймів» кисню. Це змусило вчених шукати обхідні шляхи отримання титану у вільному вигляді. У 1940 р. американський учений Кролль зумів розробити так званий магнієтермічний спосіб промислового виробництва титану. Спосіб його полягає в наступному. Спочатку оксид титану за допомогою хлору і вуглецю переводять у тетрахлорид титану. Впоратися із хлором, який тепер посідає місце кисню, вже значно легше. Це завдання цілком успішно вирішує, наприклад, такий елемент, як магній. У результаті реакції тетрахлориду титану з магнієм утворюється губчаста маса, що складається з титану, магнію і хлориду магнію. Переплавлена у вакуумі або в атмосфері інертного газу (щоб у метал не потрапили азот і кисень повітря) ця маса перетворюється на чистий компактний титан. Для отримання особливо чистого титану використовують йодидний метод, запропонований уже відомими нам ван Аркелем і де Буром.

У людському організмі містяться до 20 міліграм титану. Найбільше його — в селезінці, надниркових і щитоподібній залозах. У цих органах вміст елемента № 22 з віком не змінюється, але в легенях за 65 років життя воно зростає більш ніж у 100 разів. Із представників флори багата титаном водорість кладофору: вміст у ній цього елемента перевищує 0,03%.

Спектральним аналізом титан виявлений на Сонці та у складі деяких зоряних атмосфер, де він, до речі, переважає над більшістю елементів. Але якщо на землі титан існує, головним чином, у вигляді діоксиду TiO_2 , то в космосі, очевидно, у вигляді монооксиду TiO . Основні руди: ільменіт (FeTiO_3), рутил (TiO_2), титаніт (CaTiSiO_5). У 2002 році 90% титану, який видобувається, використовувалося у виробництві діоксиду титану TiO_2 . Світове виробництво діоксиду титану склало 4,5 млн тонн в рік. Підтверджені запаси діоксиду титану становили близько 800 млн. тонн. У 2006 році, за оцінкою Геологічної служби США, в перерахунку на діоксид титану запаси руд ільменіту сягали 603–673 млн. тонн, а рутил — 49,7–52,7 млн. тонн. Таким чином, нинішніх темпів видобутку світових розвіданих запасів титану вистачить більш ніж на 150 років.

У 2005 р. компанія *Titanium Corporation* дала оцінку використання титану у світі: 60% — фарба; 20% — пластик; 13% — папір; 7% — машинобудування.

Вартість титану становить 15–25 дол. США за кілограм, залежно від чистоти. Чистота та марка чорного титану (титанової губки), зазвичай, визначається за ступенем її пластичності.

Хром — найважливіший легуєчий компонент сталі та сплавів або з грецької «хрома» - забарвлення

Важливий для легування сталей. — «Сибірський червоний свинець». — Усе почалося з миття посуду. — Сірі голки в тиглі. — Воклен випереджає Клапота. — Характерні властивості металів і «зухвала» поведінка. — Не конструкційний, алегуєчий елемент. — Різноманіття сплавів. — Перший патент на хромову сталь. — Перший вуглецевий ферохром. — «Коктейль» із металів. — Хромові чоботи. — Боги проливають кров. — Лазерні промені, народжені рубіном. — Проблеми з хромовими покриттями. — Багатошарові «кольчуги». — Хромово броня для алмазу. — Хром «убиває двох зайців». — Отримання хрому. — Біологічна роль і фізіологічна дія.

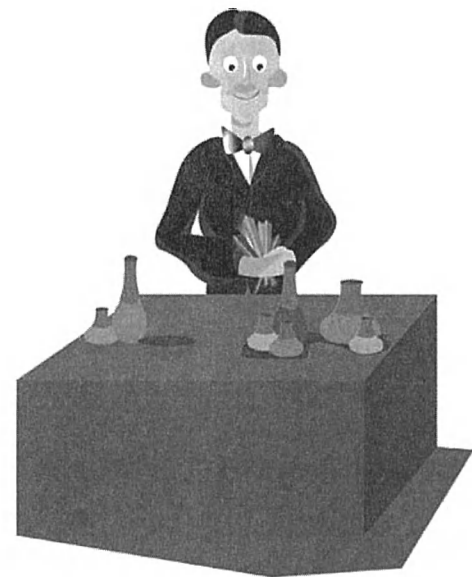
Перегляньте будь-який металургійний довідник, і ви переконаєтеся, що у складі численних марок сталей дуже часто зустрічається буква «Х». Для нетямущої в цій галузі людини такий

«таємний шифр» не зрозумілий. Але будь-який металург розуміє, що сталь містить елемент хром (про що і свідчить буква «Х»). Разом зі своїми «колегами» з легування — нікелем, вольфрамом, молібденом, ванадієм, титаном, цирконієм, ніобієм та іншими елементами — хром дає змогу виплавляти сталі найрізноманітнішого призначення. Використовувана в сучасній техніці сталь має відповідати певним вимогам: чинити опір колосальному тиску, протистояти хімічним агресорам, не знаючи втоми, витримувати тривалі перевантаження, мати добру оброблюваність, не боятися ні жару, ні холоду. У цю багату гаму властивостей сталі робить свій значний внесок і хром.

Більше двох сторіть тому в 1766 р. петербурзький професор хімії Іоганн Готтліб Леман, відвідавши Урал, знайшов на Березівській золотій копальні, неподалік від Єкатиринабурга, новий мінерал, в якому виявилось досить багато свинцю. За декілька років родовище описав у своїй книзі «Подорож різними провінціями Російської держави» природознавець і мандрівник академік Петро Симон Паллас. «Березівські копальні, — повідомляв він — складаються із чотирьох копалень, які розробляються з 1752 р. У них разом із золотом видобувають срібло та свинцеві руди, а також знаходять чудовий червоний свинцевий мінерал, який не було виявлено в жодній копальні Росії. Ця свинцева руда буває різного

кольору (іноді схожою на колір кіноварі), важка та напівпрозора... Іноді маленькі неправильні піраміди цього мінералу бувають вкраплені у кварц подібно до маленьких рубінів. При роздрібненні вона дає красиве жовте забарвлення». Мінерал було названо «сибірський червоний свинець». Згодом за ним закріпилася назва «крокоїт».

Зразок цього мінералу було привезено Палласом до Парижа. Крокоїтом зацікавився відомий французький хімік Луї Нікола Воклен. Свою трудову діяльність він



розпочав із миття посуду в аптеці. Незабаром здібного хлопця

помітив і зробив своїм помічником молодий хімік і політичний діяч Антуан Франсуа Фуркруа, котрий уже був відомим у науці. У 1796 р. Воклен піддав крокоїт хімічному аналізу. Красивий червоний колір, прозорість і кристалічна форма сибірського червоного мінералу примусила мінералогів зацікавитися його природою та місцем, де його було знайдено; велика густина та супутня йому свинцева руда, природно, примушувало припускати наявність свинцю в цьому мінералі. У 1797 р. Воклен повторив аналіз.

Розтертий на порошок крокоїт він занурив у розчин вуглекислого калію та прокип'ятив. Внаслідок дослідів вчений отримав вуглекислий свинець і жовтий розчин, в якому містилася калієва сіль невідомої тоді кислоти. При додаванні до розчину ртутної солі утворювався червоний осад, після реакції зі свинцевою сіллю з'являвся жовтий осад, а введення хлориду олова зафарбовувало розчин у зелений колір. Після осадження соляною кислотою свинцю Воклен випарував фільтрат, а червоні кристали (це був хромовий ангідрид), які виділилися, змішав з вугіллям, помістив у графітовий тигель і нагрівав до високої температури. Коли дослід було закінчено, вчений виявив у тиглі безліч сірих зрощених металевих голок. Так уперше було виділено новий елемент. Фуркруа запропонував назвати елемент хромом (грецькою «хрома» — «забарвлення») через яскраве різноманіття кольору його сполук. Між іншим, склад «хром» у значенні «забарвлений» входить до багатьох термінів, не пов'язаних з елементом. Слово «хромосома», наприклад, у перекладі з грецької означає «тіло, яке забарвлюється»; для отримання кольорового зображення користуються приладом хромоскопом. Фотографам добре відомі плівки «ізопанхром», «панхром», «ортохром». Яскраві утворення в атмосфері Сонця астрофізики називають хромосферними спалахами тощо.

Спочатку Воклену не сподобалося запропонована назва, оскільки відкритий ним метал мав скромне сіре забарвлення і, на його думку, не виправдовував свою назву. Але Фуркруа все ж таки зумів умовити Воклена, і після того, як французька Академія наук за всією формою зареєструвала його відкриття, хіміки всього світу внесли слово «хром» до списків відомих науці елементів. За декілька місяців після Воклена новий елемент відкрив у тому ж крокоїті німецький хімік Мартін Генріх Клапрот, який уже мав до цього часу на своєму науковому рахунку три відкритих ним елементи — уран, цирконій і титан (пізніше до них приєднався церій). Але слава першовідкривача хрому дісталася Воклену. Знадобилося ще більше

півстоліття, щоб виділити новий метал у чистому вигляді: це вдалося зробити в 1854 р. німецькому вченому Роберту Вільгельму Бунзену, який піддав хлорид хрому електролізу.

На відміну від багатьох інших металів, до хрому фортуна відразу ж виявила прихильність. Висока температура плавлення, велика твердість, здатність легко утворювати сплави з багатьма елементами, зокрема, із залізом, зацікавили, перш за все, металургів. Роки не зменшили цього інтересу: в наші дні металургія продовжує залишатися найважливішим споживачем хрому. Для цього елемента та його сполук знайшлося немало й інших корисних застосувань.

Хром має всі характеристики, які властиві металам — добре проводить тепло й електричний струм, має властивий більшості металів блиск. Цікава одна особливість хрому: при температурі близько 37°C він поводить себе дуже «зухвало» — багато його фізичних властивостей різко, стрибкоподібно змінюються. У цій температурній точці внутрішнє тертя хрому сягає максимуму, а модуль пружності падає до мінімальних значень. Так само раптово змінюється електрична провідність, коефіцієнт лінійного розширення, термоелектрорухома сила. Поки вчені намагалися знайти пояснення цій аномалії, хром загадав ще одну загадку. Фізікам давно відома закономірність: магнітна структура матеріалу чітко відповідає його кристалічній ґратці. Проте, дослідження надчистого хрому показало, що його ця закономірність не стосується. Навіть незначні домішки роблять хром дуже крихким, тому, як конструкційний матеріал його практично не застосовують, але, як легуючий елемент він завжди користується повагою у металургів. Невеликі добавки його додають сталітвердості та зносостійкості. Такі властивості притаманні кульковальничній сталі, до складу якої разом з хромом (до 1,5%) входить вуглець (близько 1%). Карбіди хрому, які утворюються в ній, вирізняються винятковою твердістю — вони надають змогу металу впевнено чинити опір одному з найнебезпечніших ворогів — зношуваності.

При високих температурах сталь може вкриватися окалиною. У деяких машинах деталі нагріваються до сотень градусів. Щоб сталь, з якої зроблено ці деталі, не утворювала окалину, до її складу додають 25–30% хрому. Така сталь витримує температуру до $1\,000^{\circ}\text{C}$.

Сплави нікелю та хрому — ніхроми — є нагрівальними елементами: у них дуже високий електричний опір, тому при проходженні струму метал сильно нагрівається. Добавка до хромонікелевих сплавів кобальту та алюмінію збільшує здатність

металу витримувати великі навантаження при 650–900° С; з таких жаростійких сплавів виготовляють, наприклад, лопатки газових турбін. Хром входить до складу багатьох інших сплавів, про що можна судити за їх назвами: хромель, хромаль, хромансиль. Сплав комохром (складається з кобальту, молібдену та хрому) нешкідливий для людського організму, тому застосовується у хірургії. Для зубних протезів розроблено сплав кобальту та хрому, який у багато разів дешевший за золото і має меншу теплопровідність.

Основну частину видобуваної у світі хромової руди сьогодні використовують на феросплавних заводах, де виплавляються різні сорти ферохрому та металевого хрому. Вперше ферохром було отримано у 1820 р. відновленням суміші оксидів заліза та хрому деревним вугіллям у тиглі. У 1854 р. вдалося одержати чистий металевий хром електролізом водних розчинів хлориду хрому. Тоді ж було зроблено першу спробу виплавити вуглецевий ферохром у доменній печі. У 1865 р. Одержано перший патент на хромову сталь. Потреба у ферохромі почала різко зростати. Важливу роль у його виробництві відіграв електричний струм, точніше, електротермічний спосіб отримання металів і сплавів. У 1893 р. французький вчений Муассан виплавив у електропечі вуглецевий ферохром, який містив 60% хрому та 6% вуглецю.

Дуже багатий на хромову руду Урал: не випадково саме тут знайшли мінерал, в якому Воклену вдалося відкрити хром. Є родовища цього елемента у багатьох інших країнах. Під час подорожі на Місяць луноходу його прилади встановили наявність хрому в районі Моря Дощів. Але якщо до Моря Дощів досить далеко, то до Червоного моря — рукою подати. Тут неподалік берегів Судану французькі вчені виявили своєрідну яму, глибина якої сягала 2 200 метрів і вода на цій глибині виявилася дуже гарячою. Дослідники опустили у провалля на батискафі, але незабаром їм довелося повернутися, оскільки сталеві стінки апарата швидко нагрілися до 43° С. Проби води, узяті на цій глибині, показали, що «яма» практично заповнена гарячою рідкою рудою. Вміст у воді хрому, заліза, золота, марганцю та багатьох інших металів виявився надзвичайно високим. Цілком можливо, що найближчими роками фахівці займуться розробленням цих «коктейлів» із металів.

Хроміти широко використовують у вогнетривкій промисловості. Магнетитохромітова цегла — відмінний вогнетривкий матеріал для футерування мартенівських печей та інших металургійних агрегатів.

Цей матеріал має високу термостійкість, йому не страшні багаторазові різкі перепади температур. Хіміки використовують хроміти для отримання біхромітів калію та натрію, а також хромових галунів, які застосовують для дублення шкіри, що надає їй красивий блиск і міцність. Таку шкіру називають хромом, а чоботи з неї — хромовими.

У світі коштовних каменів рубіну належить друге місце після алмазу. За стародавнім індійським переказом, рубіни утворилися із крапель крові, пролітої богами: «Падають краплі важкої крові на лоно річки, у глибокі води, у віддзеркалення прекрасних пальм. І назвали річку відтоді Равагангою, і зажеврили відтоді ці краплі крові, перетворені на камені рубіну, і горіли вони з настанням темряви казковим вогнем, гарячим усередині, і просвічувалися води цими вогненими променями...», — так розповідає про походження рубіну стародавня східна легенда. У наші дні технологія отримання чудового червоного каменю значно спростилася богам уже не треба проливати свою священну кров. Для цього до оксиду алюмінію вводять дозовану добавку оксиду хрому — йому і зобов'язані рубінові кристали своїм чарівним кольором. Але штучні рубіни цінуються не лише за свої чудові зовнішні дані: народжений за їх допомогою лазерний промінь здатен творити дива. Подібно до чарівного променя, створеного гіперболоїдом інженера Гаріна та багатою фантазією Олексія Толстого, промінь лазера може розрізати будь-які метали з тією ж легкістю, з якою ножниці ріжуть папір, або робити в алмазі, корунді та інших «міцних горішках» найтонші отвори тощо.

Давно помітили, що хром не лише вирізняється великою твердістю (тут у нього немає конкурентів серед металів), але і добре чинить опір окисненню на повітрі, не взаємодіє з кислотами. Тонкий шар цього металу спробували електролітично осаджувати на поверхню виробів з інших матеріалів, щоб уберегти їх від корозії, подряпин та інших «травм». Проте хромові покриття виявилися пористими, легко відшаровувалися та не виправдали надій, які покладалися на них. Майже три чверті століття досліджували вчені проблему хромування і лише у 20-х роках ХХ сторіччя її було вирішено. Причина невдач полягала в тому, що електроліт, який використовувався містив тривалентний хром. Він не міг утворити потрібне покриття. Його шестивалентному побратимові таке завдання виявилось під силу. Коли, як електроліт почали викоистовувати хромову кислоту — в ній валентність хрому рівна шести. Товщина захисних покриттів (наприклад, на деяких

зовнішніх деталях автомобілів, мотоциклів, велосипедів) сягає 1 міліметра. Але іноді хромове покриття використовують у декоративних цілях — для обробки годинників, дверних ручок та інших предметів. У таких випадках на виріб наносять найтонший шар хрому (0,0002–0,0005 міліметри).

Литовські хіміки розробили спосіб створення багатошарової «кольчуги» для особливо важливих деталей. Найтонший верхній шар цього покриття (під мікроскопом його поверхня нагадує кольчугу) складається із хрому. Донедавна хромували лише металеві деталі, але тепер навчилися наносити хромову броню на вироби із пластмас. Підданий випробуванням широко відомий полімер — полістирол, на який нанесено хром, стає міцнішим, для нього виявилися страшними такі одвічні вороги конструкційних матеріалів, як стирання, вигин, удар. Зрозуміло, збільшився термін використання деталей.

Хромово броня стала у пригоді навіть такому еталону твердості, яким вважається алмаз. Річ у тому, що далеко не всі видобуті алмази можуть бути використані. Природні алмази мають безліч найтонших тріщин, які роблять камінь непридатним для установки на різці або бурові коронки: коли такий інструмент торкався металу або твердої породи, алмаз розсипався на дрібні осколки. Крім того, кристали природних алмазів часто псувалися в тримачі інструмента. Щоб усунути цей недолік, вчені запропонували покривати алмази тонкою плівкою хрому, яка щільно з'єднується і з алмазом, і з мідним тримачем. Металізований алмаз був підданий випробуванням. Він надійно тримався в інструменті, а термін використання кристалу зріс у декілька раз. Коли такий кристал досліджували під мікроскопом, на одній із граней виявили глибоку тріщину, зацементовану плівкою, яка вкривала камінь.

Виявилося, що атоми хрому, з'єднавшись із вуглецем алмазу, утворювали на його поверхні тверді карбіди, при цьому хром потрапляв в тріщину, стінки якої також покрилися шаром карбіду. Шар чистого хрому, прилеглий до тримача, утворював з міддю сплав, завдяки чому алмаз міцно закріплювався в інструменті. Так, за допомогою хрому вдалося найважливіше: інструмент став довговічнішим, а алмаз — міцнішим... за алмаз.

Хром зустрічається у природі, в основному, у вигляді хромового залізняку $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (хроміт заліза). З нього отримують ферохром відновленням у електропечах коксом (вуглецем).



Ферохром застосовують для виробництва легованих сталей.

Щоб отримати чистий хром, реакцію здійснюють так:

- 1) сплавляють хроміт заліза з карбонатом натрію (кальцинована сода) на повітрі;
- 2) розчиняють хромат натрію та відокремлюють його від оксиду заліза;
- 3) переводять хромат у дихромат, підкислюючи розчин і викристалізовуючи дихромат;
- 4) отримують чистий оксид хрому відновленням дихромату вугіллям;
- 5) з допомогою алюмінотермії отримують металевий хром;
- 6) з допомогою електролізу отримують електролітичний хром із розчину хромового ангідриду у воді, який містить добавку сірчаної кислоти.

При цьому на катодах відбуваються, в основному, три процеси:

- відновлення шестивалентного хрому до тривалентного з переходом його в розчин;
- розряд іонів водню з виділенням газоподібного водню;
- розряд іонів, що містять шестивалентний хром, з осадженням металевого хрому. У вільному вигляді хром — блакитно-білий метал з кубічною об'ємно-центрованою ґраткою, $a = 0,28845$ нм. При температурі 39°C переходить із парамагнітного стану в антиферомагнітний (точка Нееля).

Хром стійкий на повітрі. При 300°C згорає з утворенням зеленого оксиду хрому (III) Cr_2O_3 , який має амфотерні властивості.

Сплавляючи Cr_2O_3 з лугами, отримують хроміти. Непрожарений оксид хрому (III) легко розчиняється в лужних розчинах і в кислотах. При термічному розкладанні карбонілу хрому Cr(3)_6 отримують червоний основний оксид хрому (II) CrO . Коричневий або жовтий гідроксид Cr(OH)_2 зі слабоосновними властивостями осідає при додаванні лугів до розчинів солей хрому(II). При обережному розкладанні оксиду хрому (VI) CrO_3 у гідротермальних умовах отримують оксид хрому (IV) CrO_2 , який є феромагнетиком і має металеву провідність. При взаємодії концентрованої сірчаної кислоти з розчинами дихроматів утворюються червоні або фіолетово-червоні кристали оксиду хрому (VI) CrO_3 . Типовий кислотний оксид, при взаємодії з водою він утворює сильні нестійкі хромові кислоти: хромову H_2CrO_4 , дихромову $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо. Відомі галогеніди, які відповідають різним ступеням окиснення хрому. Синтезовано дигалогеніди хрому CrF_2 , CrCl_2 , CrBr_2 і CrI_2 , тригалогеніди CrF_3 , CrCl_3 , CrBr_3 і CrI_3 . Проте, на відміну від аналогічних сполук алюмінію, трихлорид CrCl_3 і трибромід CrBr_3 хрому — нелетючі.

Серед тетрагалогенідів хрому стійкий CrF_4 , тетрахлорид хрому CrCl_4 існує у вигляді парів. Відомий гексафторид хрому CrF_6 . Отримано й охарактеризовано оксигалогеніди хрому CrO_2F_2 і CrO_2Cl_2 .

Синтезовано сполуки хрому з бором (бориди Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , CrB_4 і Cr_5B_3), з вуглецем (карбіди Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 і Cr_3C_2), з кремнієм (силіциди Cr_3Si , Cr_5Si_3 і CrSi) і азотом (нітриди CrN і Cr_2N). У розчинах найстійкіші сполуки хрому (III). У цьому ступені окиснення хрому відповідають як катіонні, так і аніонні форми, наприклад, аніон $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$, що існує в лужному середовищі.

При окисненні сполук хрому (III) у лужному середовищі утворюються сполуки хрому (VI). Хрому (VI) відповідає ряд кислот, які існують лише у водних розчинах: хромову H_2CrO_4 , дихромову $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, трихромову $\text{H}_3\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ тощо, які утворюють солі: хромати, двохромати, трихромати тощо.

Залежно від кислотності середовища аніони цих кислот легко перетворюються один на один. Наприклад, при підкисленні жовтого розчину хромату калію K_2CrO_4 утворюється оранжевий

дихромат калію $K_2Cr_2O_7$. Але якщо до оранжевого розчину $K_2Cr_2O_7$ долити розчин лугу, то забарвлення знов переходить у жовте, оскільки знову утворюється хромат калію K_2CrO_4 . При додаванні до жовтого розчину, який містить хроматіони, розчину солі барію випадає жовтий осад хромату барію $BaCrO_4$. Сполуки хрому (VI) — сильні окиснювачі. Хром — один із біогенних елементів, що постійно входять до складу тканин рослин і тварин. У тварин хром бере участь в обміні ліпідів білків (входить до складу фермента трипсину) вуглеводів. Зниження вмісту хрому в їжі призводить до зменшення швидкості росту, збільшення холестерину в крові.

Металевий хром практично нетоксичний, але металевий пил хрому подразнює тканини легень. Сполуки хрому (III) викликають дерматити. Сполуки хрому (VI) призводять до різних захворювань людини, у тому числі й онкологічних. ГДК хрому (VI) в атмосферному повітрі — $0,0015 \text{ мг/м}^3$.

Ванадій – «вітамінна добавка» для сталі, або метал на честь прекрасної богині Ванадіс

Богиня не відчиняє двері. — Від скромності до невідомості один крок. — І в науці, і в коханні потрібно бути наполегливим. — «Панхромій». — Прикра помилка. — Ванадій змінює пластичність сталі. — «Я був справжнім віслюком...». — Промислове шпигунство Форда. — Дійсно рідкісний. — В надхмарній височині, нафтових «рудах», метеоритах, на Сонці та інших планетах. — Казкові сили ванадію. — Секрет парадоксу виявився простий. — В умовах низьких температур. — Вавіліом тощо. — Ванадій доводить свою всеколірність. — Як один грам змінив колір 200 кг. — Не гірше за платину. — Необхідний живим організмам. — Морські колекціонери ванадію. — Метал із «живої» ванадієвої «руди». — Ванадієві біоконцентратори. — Слід ванадію в півтора мільярди років. — Фізичні та хімічні властивості.

Цікаво описує історію відкриття ванадію відомий шведський хімік Берцеліус: «У давні-давні часи на далекій півночі жила Ванадіс —

прекрасна та обожнювана всіма богиня краси. Одного разу хтось постукав до її дверей. Богиня зручно сиділа у кріслі та подумала: «Хай він постукає ще раз». Але стукіт припинився і хтось відійшов від дверей. Богиня зацікавилася: хто ж цей скромний і невпевнений відвідувач? Вона відчинила вікно та подивилася на вулицю. Це був якийсь Велер, який поспішно йшов геть від її палацу.

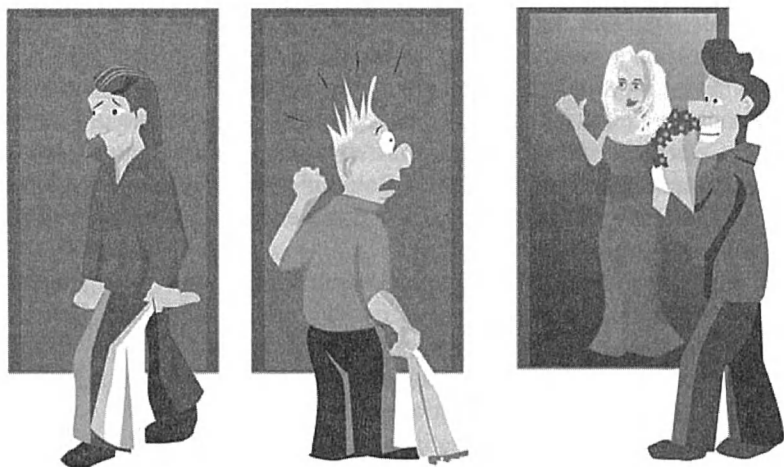
За декілька днів знов почула вона, що хтось стукає до неї, але цього разу стукіт наполегливо тривав доти, поки Ванадіс не підвелася та не відчинила двері. Перед нею стояв молодий красень Нільс Сефстрем. Дуже скоро вони покохали одне одного і у них з'явився син, який отримав ім'я Ванадій. Це і є назва того нового металу, який було відкрито у 1830 р. шведським фізиком і хіміком Нільсом Сефстромом».

У цій розповіді є неточність. Першим, хто постукав у кімнату богині Ванадіс, був не німецький хімік Фрідріх Велер, а мексиканський хімік і мінералог Андрії Мануель дель Ріо. Ще задовго до Велера, в 1801 р., вивчаючи бурі свинцеві руди Мексики, дель Ріо виявив, що в них міститься невідомий у той час метал. Сполуки цього металу були забарвлені в найрізноманітніші кольори, тому вчений назвав новий елемент «панхромієм», тобто «всегольоровим», а пізніше замінив цю назву на «еритроній», що означає «червоний».

Проте підтвердити своє відкриття дель Ріо не зміг. Більше того, в 1802 році він дійшов до помилкового висновку, що новий елемент — це відкритий незадовго до того хром. Був близький до успіху і Велер, який проводив дослідження тих самих мексиканських руд, але йому завадив... фторид водню. Під час роботи вчений отруївся цим газом і йому довелося декілька місяців провести в ліжку. Видужавши, Велер не відразу повернувся до своїх дослідів із свинцевою рудою. Це і дало Берцеліусу привід дорікнути йому, що він дуже боязко стукав у двері богині Ванадіс.

А поки Велер хворів, відбулося друге народження ванадію. Цього разу біля колиски новонародженого стояв учень Берцеліуса шведський учений Нільс Габріель Сефстрем. У той час у Швеції почала розвиватися металургія. У різних частинах країни з'являлися заводи. І було виявлено, що метал, виплавлений із залізняку одних родовищ, був крихким, у той час, як з інших руд був вельми пластичний метал. Сефстрем вирішив знайти відповідь на це запитання. Досліджуючи хімічний склад руд, з яких було виплавлено метал високої якості, вчений після довгих дослідів зумів довести, що в цих

рудах міститься новий елемент, причому саме той, який свого часу було виявлено дель Ріо і помилково визнаний ним хромом. За порадою Берцеліуса новий метал було названо ванадіном, а пізніше став іменуватися ванадієм.



Ні дель Ріо, ні Велеру не судилося стати «хрещеним батьком» нового елемента. Однак, вони знаходилися за крок до відкриття. Після успіху Сефстрема Велер писав своєму другу: «Я був справжнім віслюком, що не побачив новий елемент у бурій свинцевій руді, і правий був Берцеліус, коли він не без іронії сміявся з того, як невдало і тихо, без завзяття стукав я у будинок богині Ванадіс».

Відомий німецький хімік Юстус Лібіх, подібно до Фрідріха Велера, не зумів відкрити новий елемент — бром. Слава першовідкривача в цьому випадку дісталася маловідомому до того французькому ученому Антуану Балару. Розлючений Лібіх, не утримався від уїдливого зауваження, що не Балар відкрив бром, а бром відкрив Балара. Велер, котрий «прогавив» ванадій, був об'єктивнішим і нікого, окрім себе, в цьому не звинувачував.

Упродовж багатьох років нікому не вдавалося виділити ванадій у чистому вигляді. Лише у 1869 р. англійський хімік Генрі Роско зумів отримати чистий металевий ванадій. Утім, чистим він міг вважатися лише на ті часи, оскільки містив понад 4% домішок. А між тим, навіть невеликі домішки різко змінюють властивості цього

елемента. Чистий ванадій — сріблясто-сірий метал з високою пластичністю, його можна кувати. Найменша кількість домішок, особливо азоту, кисню, водню, роблять метал крихким і твердим, його важко обробляти. Отримати чистий ванадій тривалий час не змогли через його надзвичайну активність при високих температурах: не вдавалося підібрати такий матеріал для тигля, який би не розчинявся ванадієм та не забруднював його у процесі плавлення. Тоді вчені пішли іншим шляхом: було розроблено електролітичний метод рафінування ванадію до чистоти 99,99%. Що й говорити, 4 і 0,01% домішки — різниця істотна.

Цікава історія, що призвела до відкриття в автомобілебудуванні. «Якби не було ванадію — не було б і мого автомобіля». Ці слова належать автомобільному королю Генрі Форду. У 1905 р. він був на великих автомобільних перегонах. Як часто трапляється на таких змаганнях, тут не обійшлося без катастрофи. Через деякий час Форд підійшов до місця, де сталася трагедія, і підібрав там уламок деталі однієї з двох машин, які зіткнулися, — французької. Це була частина стрижня клапана. Здавалося, деталь як деталь, але досвідчений Форд звернув увагу на її невеликі розміри. Тож вирішив піддати метал випробуванням. Інтуїція не зрадила промисловця: сталь виявилася дуже міцною та твердою. З лабораторії, куди відправили уламок для хімічного аналізу, повідомили, що метал містить ванадій. Ідея широко використовувати таку сталь у виробництві автомобілів захопила Форда. Ще б пак, адже, якщо її вдасться втілити в життя, автомобіль стане значно легшим; це дасть змогу заощадити багато металу і машини можна буде продавати за нижчою ціною. Отже, різко зросте число покупців, а також прибутки. Форд взявся за здійснення своєї ідеї. Чимало труднощів довелося йому подолати, перш ніж мету було досягнуто. Коли через декілька років після перегонів, що несподівано зіграли в історії автомобілебудування важливу роль, французький департамент торгівлі та промисловості провів випробування окремих деталей нової фордовської машини, з'ясувалося, що американська сталь за всіма показниками значно перевершує французьку.

Цікаво, але десятки років ванадій не знаходив широкого промислового застосування. Так, ще на початку XX століття у всьому світі щорічно вироблялося всього декілька тонн ванадію. Та і ціна на нього тоді була нечувана: 50 тисяч рублів золотом за 1 кілограм! І мізерне виробництво ванадію, і велика ціна його пояснювалися просто. Незважаючи на те, що земна кора містить

чимало ванадію — приблизно в тисячу разів більше, ніж срібла, розсипи його зустрічаються на землі дуже рідко (саме тому ванадій і належать до рідкісних металів). Руда, що містить 1% ванадію, вважається надзвичайно багатого; промисловий переробці піддають навіть ті руди, які містять усього 0,1% цього цінного та дефіцитного елемента.



Одне з найбільших родовищ ванадію знаходиться в горах Перу, на висоті 4 700 метрів над рівнем моря. Тут, у надхмарній височині вже багато років видобувають багатий ванадієм мінерал патроніт, який більше на Землі не зустрічається. А порівняно недавно на північно-східному побережжі Каспійського моря на півострові Бузачі почався промисловий видобуток нафти з високим вмістом ванадію. Завдання геологів — розробити ефективну технологію вилучення цього цінного елемента з нафтової «руди». Цікаво, що в метеоритах, що падають на землю, вміст ванадію у два-три рази більший, ніж у земній корі. Судячи з того, що в спектрі Сонця без зусиль можна знайти лінії, притаманні атомам ванадію, сонячна матерія також багатша на цей елемент, ніж наша планета. Складність вилучення ванадію з руд і була причиною того, що цей метал так довго не міг знайти застосування. Проте бурхливий розвиток техніки незабаром широко відчинив перед ванадієм двері у промисловий світ. Здатність цього елемента додавати сталі цінні властивості визначила його долю, його амплуа — ванадій починає грати роль «вітамінної добавки» для сталі. Незначне додавання

ванадію (долі відсотка) робить сталь дрібнозернистою, надає їй велику пружність, високу міцність. Така сталь легше витримує удар і вигин, чинить опір стиранню, краще протистоїть розриву. Адже саме ці якості конче потрібні автомобільним деталям. От чому такі важливі вузли та деталі автомобіля, як мотор, клапанні пружини, ресори, осі, вали, шестерні виготовляють із ванадієвої сталі. От чому так високо оцінив роль ванадію Генрі Форд. І не випадково академік А. Е. Ферсман сказав про цей елемент: «...Казкові ті сили, які він надає залізу та сталі, озброюючи їх твердістю і міцністю, в'язкістю і гнучкістю, незруйнованістю, необхідною для осі автомобіля». 80% всього ванадію знаходить використання у сплавах, в, основному, для іржостійких сталей. Американські, французькі, англійські фірми охоче застосовували ванадієву сталь для найрізноманітніших цілей. Зате, абсолютно незрозумілу на перший погляд позицію зайняли німецькі металурги, які завжди вважалися великими фахівцями з цих питань. Вони скептично поставилися до ванадію, як легуючого елемента і практично відмовилися від використання ванадієвої сталі. Один з німецьких заводів дав навіть категоричний висновок, що займатися її виплавою немає ніякого сенсу. Це здавалося парадоксальним. Незабаром все з'ясувалося: оскільки німці не мали власних ванадієвих руд, вони не були зацікавлені в тому, щоб ціна металу на світовому ринку зростала разом з попитом на нього; от чому вони всіляко намагалися загальмувати впровадження ванадієвої сталі. Самі ж вони проводили інтенсивні пошуки елементів, здатних справляти таку ж дію на сталь, як ванадій, але незабаром переконалися, що без нього не обійтися. Так провалилася спроба металургійних «дипломатів» зганьбити ванадієву сталь.

Саме ванадій допомагає сталі успішно працювати в суворих умовах низьких температур. Як з'ясувалося, добавки ванадію і азоту — всього соті долі відсотка — різко підвищують холодостійкість сталі, яка використовується для магістральних трубопроводів, машин, бурових вишок. Будь-яка інша сталь не витримує північної холоднечі та стає крихкою, як скло. А ванадієва сталь невразлива навіть при 60-градусних морозах. Авіація, залізничний транспорт, електротехніка, радіотехніка, оборонна промисловість — важко перелічити всі галузі сучасної індустрії, де застосовують сталь, яка містить ванадій. Послугами ванадію користується і чавун: з високоякісного ванадієвого чавуну відливають поршневі кільця, виливниці, прокатні валки, матриці для холодного штампування.

Але не тільки сталь покращують ванадієм. Властивості інших

металів також поліпшуються елементом № 23. Варто додати 3% ванадію до алюмінію, як цей метал стає дуже твердим. «Вавіліом» - так називається цей сплав - добре опирається руйнівній дії вологого повітря та солоної води.

З подібного ж сплаву (але з 2% ванадію) виготовляють духові музичні інструменти. Добре відомий сплав міді з 8% ванадію. Він використовується, як початкова сировина для отримання сплавів міді з іншими металами. Бронза та латунь, що містять 0,5% ванадію, не поступаються за механічними властивостями сталі, тому з них виготовляють важливі вузли та деталі складного профілю. Хімічна стійкість сплаву нікелю з 18–20% ванадію співмірна з інертністю благородних металів, тому з нього виробляють лабораторний посуд. Додатки ванадію до золота додають останньому невласливу йому твердість. Останнім часом досить багато ванадію додають до сплавів на основі титану.

Сплави ванадію легше розчиняються в металах, ніж чистий ванадій, і плавляться при нижчій температурі. Ці дві особливості використовують в чорній металургії: для легування чавуну і сталі зазвичай застосовують ферованадій — сплав ванадію із залізом. І лише в розплавленому сріблі ванадій не розчиняється.

Але ванадій працює не тільки як метал-вітамін. Солі цього елемента — зелені, жовті, червоні, чорні, золотаві (пригадаємо назву, яку дав елементу дель Ріо: «пан-хромій» — всеколірний) — з успіхом використовують у виробництві фарб, особливого чорнила, у скляній і керамічній промисловості. До речі, саме з керамічного виробництва і почав ванадій свою практичну діяльність незабаром після того, як був відкритий Сефтермом. Порцелянові та гончарні вироби за допомогою ванадієвих з'єднань покривали золотистою глазур'ю, а скло зафарбовували в зелений або блакитний колір.

У 1842 р. видатний російський хімік М. М. Зінін зумів отримати анілін. Це стало могутнім поштовхом для розвитку фарбувального виробництва. І тут ванадій знадобився: виявилось, що одного грама оксиду п'ятивалентного ванадію досить для того, щоб перетворити 200 кілограм безбарвної солі аніліну на сильну фарбувальну речовину — чорний анілін.

Хімія не може без ванадію і в наші дні: його оксид — відмінний каталізатор при виробництві сірчаної кислоти, яку називають «хлібом хімії». Чимало років у цій ролі був платинований азбест, тобто азбест, з нанесеним на нього порошком платини. Але, по-перше, такий прискорювач реакції був вельми дорогим, а по-

друге, досить нестійким: він часто не працював через «отруєння» різними газоподібними домішками. Ось чому, коли було запропоновано технологію отримання сірчаної кислоти із застосуванням, як каталізатора сполук ванадію, працівники сірчаноокислотних заводів не використовували платиновий азбест. Чудові властивості оксиду ванадію використовуються також для крекінгу нафти, для отримання багатьох складних органічних сполук. Пятиокис ванадію широко застосовується, як позитивний електрод (анод) у потужних літєвих батареях та акумуляторах. Ванадат срібла використовується в резервних батареях, як катод.

Переваги ванадію оцінили навіть... свині. В Аргентині було проведено досліді із введення до їх раціону цього елемента. І що ж виявилось? Помітно підвищився апетит тварин, вони швидко набирали вагу. Американські вчені з лабораторії шпиталю в Лонгбіч досліджували вплив ванадію на ріст щурів. Піддослідні тварини, дієта яких була повністю позбавлена цього елемента, стали рости удвічі повільніше, ніж їх «друзі» з контрольної групи, які отримували звичайний корм. Але варто було лише додати до їжі небагато ванадію — швидкість росту щурів вже через декілька днів відновилася до нормальної.

Мабуть, ванадій необхідний для діяльності багатьох живих тканин: його виявлено у курячих яйцях та м'ясі, коров'ячому молоці, печінці тварин, у мозку людини. Цікаво, що деякі морські рослини та тварини — голотурії, асцидії, морські їжаки — «колекціонують» ванадій, вилучаючи його невідомим людині способом з навколишнього середовища. Одні вчені вважають, що у цієї групи живих організмів ванадій виконує ті самі функції, що залізо в крові людини та вищих тварин, тобто, допомагає їй вбирати кисень, або, образно кажучи, дихати. Інші вчені вважають, що ванадій необхідний мешканцям морського дна не для дихання, а для живлення. Хто з цих учених має рацію, покажуть подальші дослідження. Поки ж удалося встановити, що в крові голотурій міститься дуже багато ванадію, а в окремих різновидів асцидій концентрація цього елемента в крові в мільярди разів перевищує вміст його в морській воді. Справжні сховища ванадію! Природно, вчені зацікавилися можливістю видобувати ванадій за допомогою мешканців підводного царства. В Японії, наприклад, цілі кілометри морських берегів займають плантації асцидій. Вони дуже плодючі: з одного квадратного метра блакитних плантацій знімають до 150 кілограм асцидій. Після збору врожаю живу ванадієву «руду» відправляють у спеціальні лабораторії, де з неї вилучають потрібний

промисловий метал. З'явилося повідомлення, що японські металурги вже виплавили сталь, в якій легуючим елементом є ванадій, видобутий із асцидій.

Є «колекціонери» ванадію і на суші. Один з них добре знайомий кожному — біла поганка — отруйний гриб. Небайдужі до нього деякі види цвілі, яка загалом не може розвиватися за відсутності ванадію. Такі рослини, які мають здатність накопичувати в собі той чи інший елемент, називаються в науці біоконцентраторами. Часто вони надають велику допомогу геологам, виконуючи роль своєрідного індикатора під час пошуку руд деяких цінних металів.

У 1971 р. радянські палеоботаніки виявили у відрогах Тянь-Шаню сліди невідомої науці рослини (її назвали меннерією), яка є одноклітинною водоростю, що мешкала на Землі ... півтора мільярди років тому. Виявляється, що ця знахідка має пряме відношення до ванадію. Вчені вважають, що меннерія свого часу зіграла важливу роль у формуванні атмосфери нашої планети, в утворенні родовищ у земній корі таких хімічних елементів, як ванадій і уран.

У чистому вигляді ванадій — ковкий метал світло-сірого кольору. Він майже в півтора рази легший заліза, плавиться за температури $1\,900 \pm 25^\circ \text{C}$, а температура його кипіння 3400°C . При кімнатній температурі в сухому повітрі він досить пасивний хімічно, але за високих температур легко з'єднується з киснем, азотом та іншими елементами.

Ванадій на вигляд схожий на сталь, достатньо твердий, але разом з тим пластичний метал.

Хімічно ванадій досить інертний. Він стійкий до дії морської води, розбавлених розчинів соляної, азотної та сірчаної кислот, лугів. Із киснем ванадій утворює декілька оксидів: VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 . Оранжевий V_2O_5 — кислотний оксид, темно-синій VO_2 — амфотерний, решта оксидів ванадію — основні. З галогенами ванадій утворює досить летючі галогеніди складів VX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), VX_3 , VX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), VF_5 і декілька оксогалогенідів (VOCl , VOCl_2 , VOF_3 та ін.). Сполуки ванадію у ступенях окиснення +2 і +3 сильні відновники, у ступені окиснення +5 виявляють властивості окиснювачів. Відомі тугоплавкий карбід ванадію VC ($t_{\text{пл}} = 2\,800^\circ \text{C}$), нітрид ванадію VN , сульфід ванадію V_2S_5 , силіцид ванадію V_3Si та інші сполуки ванадію. При взаємодії V_2O_5 з основними оксидами утворюються ванадати — солі ванадієвої кислоти вірогідного складу $\text{H}_2[\text{O}(\text{V}_2\text{O}_5)_2]$.

Тантал - метал металургії, хімічної промисловості і медицини або на згадку про муки відкривача елемента

Гріхи та муки Тантала. — Уперті скандинавські мінерали. — Схожість «близнят» вводить хіміків в оману. — Розділення близнят. — Безробітний метал. — Індивідуаль- не місце під сонцем. — Пліч-о-пліч. — Запрошення на роботу... на 101-му році життя. — Передчуття справдилися. — Без резюме нікуди. — Із сірникову головку. — Інтерес зростає. — Безсилля «царської горілки». — Танталові «запчастини» людського організму. — Гуманна місія. — Наджаростійкі сплави. — Надтвердий карбід танталу. — Тісний зв'язок з електричним струмом. — Геть газу! — Солідарність з міфологічним Танталом. — Завидна постійність. — У руках ювелірів. — Витрати окупаються. — Тільки один оксид. — Розповсюдження в природі. — Нові методи отримання.

Син Зевса, фригійський цар Тантал, що вважався улюбленцем богів, удостоївся великої честі: він був допущений до їх зібрань і трапез, що зазвичай проходили на священній горі Олімп. Але Тантал почав зловживати такою високою довірою. Спочатку він розголював деякі таємні рішення, прийняті олімпійцями. Потім у розпал божественної вечери викрав зі столу нектар і амброзію. Згнітивши серце, боги зробили вигляд, що не помітили цих гріхів. Але одного разу Тантал виявив нечувану жорстокість і, до того ж, неповагу до богів: запросивши їх до себе на бенкет, подав м'ясну страву з тіла убитого їм напередодні власного сина Пелопса. Цього розгнівані володарі неба вже не змогли пробачити і вирішили приректи Тантала на вічні муки спраги, голоду і страху. Відтоді стоїть він у пеклі по горло в прозорій і холодній воді. Під важкістю стиглих плодів схиляються до нього гілки дерев. Коли змучений спрагою Тантал відкриває уста, щоб напиться, вода йде від його губ. Варто йому протягнути руку до соковитих плодів, вітер піднімає гілку, і грішник, знесилений від голоду, не може її дістати. А над його головою висить скеля, загрожуючи ось-ось обрушитися. Так міфи Давньої Греції оповідають про муки Тантала.



Мабуть, не раз шведський хімік Андрес Густав Екеберг згадував про муки цього міфологічного героя, коли він безуспішно намагався розчинити в кислотах відкриту ним у 1802 р. в одному із скандинавських мінералів нову «землю». Скільки раз вчений, здавалося, був близький до мети, але виділити із «землі» новий метал йому так і не вдалося. Врешті-решт він відмовився від цієї ідеї, але, мабуть, на згадку про свої муки вирішив назвати новачка «танталом». Через деякий час з'ясувалося, що у танталу є близнюк, який з'явився на світ роком раніше, але майже не відрізнявся від нього за хімічними властивостями. Цим близнюком був колумбій, відкритий у 1801 р. англійцем Чарльзом Хатчетом. Їх вражаюча схожість ввела в оману багатьох хіміків. Після тривалих суперечок вони дійшли помилкового висновку, що йдеться про один і той самий елемент - тантал.

Помилялися вчені більше сорока років. Лише у 1844 р. німецькому хімікові Генріху Розі вдалося внести ясність до цієї заплутаної історії та довести, що колумбій, як і тантал, має повне право претендувати на індивідуальне місце під Сонцем. В той час вже були «споріднені зв'язки» цих елементів, Розі дав колумбію нове ім'я — ніобій, яке підкреслювало їхні «сімейні узи» (міфологічна богиня Ніоба — дочка Тантала). Відтоді тантал і ніобій крокують разом життєвим шляхом. А шлях цей був тернистим...



Упродовж багатьох десятиліть промисловий світ не виявляв до танталу жодної цікавості. Власне кажучи, такого металу просто не існувало: адже в чистому компактному вигляді його вдалося отримати лише після того, як він відсвяткував сторіччя з дня народження. Це відбулося на самому початку століття - в 1903 р. Першим це зробив німецький хімік фон Болтон у 1903 р. Ще раніше намагалися виділити тантал у чистому вигляді багато вчених, зокрема, Муассан. Але металевий порошок, отриманий Муассаном, що відновив пентоксид танталу Ta_2O_5 вуглецем в електричній печі, не був чистим танталом - порошок містив 0,5% вуглецю. Після одержання в чистому вигляді, на 101-му році життя він отримав нарешті запрошення на роботу: дізнавшись, що цей метал має тугоплавкий характер, вчені вирішили використовувати його для ниток електроламп. Не маючи інших пропозицій, тантал вимушений був дати згоду, хоча відчував, що це не його покликання.

Справді, суворі закони конкурентної боротьби, які панують у світі металів, незабаром позбавили тантал роботи. Йому на заміну було узято інший метал — вольфрам, який виявився ще більш тугоплавким. Знову спливали роки вимушеного неробства. На «біржі праці» користувалися попитом лише ті метали, які або були давно відомі, або встигли надати свої «резюме», визнані фізиками, хіміками та іншими вченими. Тантал у той час був мало відомий у світі науки

та техніки і змушений був чекати свого часу. Успіх все ж таки прийшов: у 1922 р. І тантал був успішно застосований у випрямлячах струму, а через рік – у радіолампах. Тоді ж розпочалася розробка промислових методів отримання цього металу. Цікаво, що перший промисловий штабик танталу (напівфабрикат, що піддається подальшій обробці), який було отримано у 1922 р., не перевищував за величиною сірникову головку. Останнім часом на танталових заводах виготовляють штабики іноді в тисячу разів більші за первісток.

Тантал — рідкісний метал: у земній корі на нього припадає лише 0,0002%. Проте мінералів, що містять цей елемент, у природі налічується більше 130 (як правило, тантал у них нерозлучний з ніобієм). До Другої світової війни видобуток танталоніобієвих руд був невеликим, проте, вже до кінця війни він зріс у декілька разів. Підвищений інтерес до танталу пояснюється так: до того часу науці стало відомо багато його цінних властивостей, які не могли залишити байдужими представників різних галузей техніки й інших сфер людської діяльності. Тантал у мінералах, як правило, нерозлучний з ніобієм, що пояснюється надзвичайною хімічною схожістю елементів і однаковими розмірами їх іонів. Складність розділення цих металів тривалий час гальмувала отримання танталу і ніобію. Донедавна їх виділяли тільки способом, запропонованим ще в 1866 р. швейцарським хіміком Маріньяком, який скористався різною розчинністю фтортанталату та фторніобату калію в розбавленій плавиковій кислоті. Тантал – важкий світло-сірий метал із синюватим відливом. За тугоплавкістю (температура плавлення близько 3000° С) він поступається лише вольфраму та ренію. Висока міцність і твердість поєднуються з пластичними характеристиками. Чистий тантал добре піддається механічній обробці, легко штампується, розкочується в найтонші листи (завтовшки в соті частки міліметра) і дріт. Але найважливішою властивістю танталу є виняткова хімічна стійкість — тут він поступається лише благородним металам, та і то не у всіх випадках. Тантал не розчиняється у таких хімічних агресорах, як «царська горілка» і концентрована азотна кислота. При 200° С у 70%-й азотній кислоті тантал зовсім не піддається корозії; у сірчаній кислоті при 150° С корозії також не спостерігається, а при 200° С метал кородує лише на 0,006 міліметра на рік. Тому тантал цінний конструкційний матеріал для хімічної промисловості. Танталову апаратуру застосовують при виробництві багатьох кислот (соляної, сірчаної, азотної, фосфорної, оцтової), пероксиду водню, бром, хрому. Лише плавикова кислота має

перевагу стверджувати, що перед нею відступає тантал. Танталові катоди застосовують при електролітичному виділенні золота та срібла. Перевага цих катодів у тому, що осад золота та срібла розчиняється царською горілкою, яка не може заподіяти шкоди танталу.

Унікальна властивість танталу — висока біологічна сумісність із живими тканинами, тобто, здатність уживатися із тканинами тіла, не викликаючи їх подразнення. На цій властивості засновано широке застосування його в медицині, головним чином, у відновній хірургії — для «ремонту» людського організму. Пластинки з цього металу використовують при пошкодженнях черепа. У літературі описано випадок, коли з танталової пластинки було створено штучне вухо, при цьому пересаджена із стегна шкіра настільки добре прижилася, що таке вухо важко було відрізнити від справжнього. Танталова пряжа слугує для відновлення мускульної тканини. За допомогою металу хірурги зміцнюють після операції стінки черевної порожнини. Танталові скріпки, подібні тим, якими зшивають зошити, надійно з'єднують кровоносні судини. Сітки з танталу застосовують при виготовленні очних протезів. Найтонші нитки цього металу замінюють сухожилля і навіть нервові волокна. Якщо вираз «залізні нерви», зазвичай, вживається як метафора, то людей з танталовими нервами ви, мабуть, не раз зустрічали на вулиці.

Медицина — хоч і не найважливіше, але, мабуть, найшляхетніше заняття танталу. Справді, є щось символічне в тому, що саме на долю металу, названого на честь міфологічного мученика, випала гуманна місія — полегшувати людські страждання.

Приблизно 5% вироблюваного у світі танталу витрачається на медичні потреби. Близько 20% його споживає хімічна промисловість. Основне замовлення на цей метал і його сполуки (більше 45%) надходить від металургів. Останніми роками тантал усе частіше використовують як легуючий елемент у спеціальних сталях — високоміцних, корозійностійких, жаростійких. Дія, що справляє на сталь тантал, схожа із впливом ніобію. Додаток цих металів до звичайних корозійностійких хромових сталей підвищує їхню міцність, знижує крихкість після гарту і відпалу.

Дуже важлива галузь застосування танталу — виробництво жаростійких сплавів, яких усе більше і більше потребує ракетна і космічна техніка. Чудові властивості має конструкційний сплав, що складається з 90% танталу і 10% вольфраму. Листи з такого сплаву можна застосовувати до 2500° С, а масивніші деталі витримують жахливі температури — вище 3300° С. За кордоном цей сплав

вважають цілком надійним для виготовлення форсунок, вихлопних труб, деталей систем газового контролю та регулювання, передньої кромки і багатьох інших важливих вузлів космічних кораблів. У тих випадках, коли сопла ракет охолоджуються рідким металом, здатним викликати корозію (лігієм або натрієм), без сплаву танталу з вольфрамом неможливо обійтися. Ще приголомшливішою стає жаростійкість деталей з танталовольфрамowego сплаву, якщо на них нанесено покриття — шар карбіду танталу (температура плавлення — 4000°C). При дослідних запусках ракет такі сопла витримували колосальні температури, за яких сплав без покриття досить швидко кородує та руйнується.

Карбід танталу вирізняється і дуже високою твердістю (близькою до твердості алмазу), завдяки якій він широко застосовується у виробництві твердих сплавів. При швидкісному різанні метал настільки нагрівається, що стружка приварюється до різального інструмента — кромка його фарбується, ламається. Різцям, виготовленим із твердих сплавів на основі карбіду танталу, вифарбовування не загрожує і вони працюють тривалий термін.

Багато записів у «трудовій книжці» танталу свідчать про його тісні зв'язки з електричним струмом: значна частина світового виробництва цього металу споживається електротехнічною і електровакуумною промисловістю. Танталові випрямлячі застосовують у сигнальній службі залізниць, телефонних комутатор-ах, протипожежних сигнальних системах. Мініатюрні танталові конденсатори використовують у передавальних радіостанціях, радарних установках та інших електронних схемах.

Тантал є матеріалом для різних деталей електровакуумних приладів. Як і ніобій, він є відмінним гетером, тобто газопоглиначем. Так, при 800°C тантал здатний поглинути 740 обсягів газу утримуючи адсорбуючі гази, що залишилися в електронних лампах після відкачування вакуумом насосом, гетери забезпечують високий ступінь розрідження. З танталу виготовляють гарячу арматуру ламп — аноди, сітки, катоди непрямої напруги та інші деталі, що нагріваються. Танталу особливо потребують ті лампи, які, працюючи при високих температурах і напрузі, мусять довго зберігати точні характеристики. У деяких типах вакуумних ламп тантал використовують для підтримки тиску газу на певному рівні. Танталовий дріт можна зустріти в кріотронах — надпровідних елементах, що застосовуються в обчислювальній техніці.

Згадаймо ще про одне електротехнічне заняття танталу: він є

відмінним матеріалом для газових розрядників. Метал, немов із солідарності зі своїм міфічним тезком Танталом, кидає виклик Зевсові — громовержцеві, розряджаючи блискавки, які той у гніві посилає на землю.

При виробництві штучного шовку волочила для протягання ниток мають найдрібніші отвори, їхній діаметр дорівнює сотим часткам міліметра. Волоки часто засмічуються і їх постійно доводиться чистити. Але при цьому діаметр отвору має залишатися суворо постійним. Природно, що для волочил необхідний міцний, зносостійкий, некородований матеріал. Ось чому ці деталі виготовляють із танталу — металу, що відповідає всім цим вимогам.

Останнім часом тантал використовують в ювелірній справі: у багатьох випадках йому вдається успішно замінювати платину. Така заміна дає солідну економію: адже платина у багато разів дорожча за тантал. Ювелірній діяльності цього металу сприяє його властивість покриватися найтоншою плівкою гарних веселкових кольорів. Тантал використовують для виготовлення годинників, браслетів, різних прикрас. Міжнародне Бюро мір і ваг у Франції та Бюро стандартів США застосовують тантал замість платини для виготовлення стандартних аналітичних важків великої точності. У виробництві наконечників для автоматичних ручок тантал виступає, як заміник вельми дорогого іридію.

Звичайно, конкурувати за вартістю із платиною або іридієм танталу важко, проте ціни на нього теж досить високі. Багато в чому це пояснюється дорожнечою використаних у виробництві танталу матеріалів і складністю технології його отримання. Досить сказати, що для одержання 1 тонни танталового концентрату необхідно переробити до 3 000 тонн руди. Але всі витрати окупаються.

Раніше вважалося, що, подібно до багатьох інших перехідних металів, тантал при взаємодії з киснем може утворювати декілька оксидів різного складу. Проте пізніші дослідження показали, що кисень окиснює тантал завжди до п'ятиокису Ta_2O_5 . Наявна плутанина пояснюється утворенням твердих розчинів кисню в танталі. Розчинений кисень видаляється при нагріванні вище $2\,200^\circ\text{C}$ у вакуумі. Утворення твердих розчинів кисню помітно позначається на фізичних властивостях танталу. Підвищуються його міцність, твердість, електричний опір, а натомість знижуються магнітна сприйнятливість і корозійна стійкість. П'ятиокис танталу використовується в атомній техніці для виготовлення скла, що

поглинає гаммавипромінювання. Один з найуживаніших складів такого скла (двоокис кремнію — 2%, монооксид свинцю (глет) — 82%, оксид бору — 14%, п'ятиокис танталу — 2%).

Тантал — характерний елемент гранітної та осадової оболонки (середній вміст сягає $3,5 \cdot 10^{-4}\%$); у глибинних частинах земної кори і особливо у верхній мантії танталу мало (в ультраосновних породах $1,8 \cdot 10^{-6}\%$). У більшості магматичних порід і біосфері тантал розсіяний; його вміст у гідросфері й організмах не встановлено. Відомо 17 власних мінералів танталу та більше 60 мінералів, які містять тантал. Усі вони утворилися у зв'язку з магматичною діяльністю (танталіт, колумбіт, лопарит, пірохлор тощо). У мінералах тантал міститься разом з ніобієм через схожість їх фізичних і хімічних властивостей. Руди танталу відомі в пегматитах гранітних і лужних порід, карбонати тах, у гідротермальних жилах, а також у розсипах, які мають найбільше практичне значення. Останніми роками практичного застосування набули також методи екстракційного виділення танталу, засновано на різній розчинності солей танталу та ніобію в деяких органічних розчинниках. Дослід показав, що найкращі екстракційні властивості мають метилизобутилкетон і циклогексанон.

У наші дні основний спосіб виробництва металевго танталу — електроліз розплавленого фтортанталату калію у графітових, чавунних або нікелевих тиглях, що слугують за сумісництвом катодами. Танталовий порошок осідає на стінках тигля. Вилучений із нього порошок піддають спочатку пресуванню у прямокутні або квадратні штабельки, а потім — спіканню.

Певне застосування знаходить також натрійтермічний спосіб отримання танталу. У цьому процесі взаємодіють фтортанталат калію та металевий натрій: кінцевий продукт реакції — пилоподібний тантал, який потім спікають. В останні два десятиліття стали застосовувати й інші методи обробки порошку — дугову або індукційну плавку у вакуумі й електронно-променеву плавку.

Руди, що містять тантал, рідкісні, комплексні, бідні на метал; переробляють руди, які містять до сотих часток відсотка (Ta, Nb)₂O₅ і шлаки відновної плавки олов'яних концентратів. Основною сировиною для виробництва танталу, його сплавів і сполук є танталітові й лопаритові концентрати, які містять відповідно біля 8% Ta₂O₅ і 60% та більше Nb₂O₅. Концентрати переробляють, зазвичай, в три стадії: 1) розчин; 2) розділення Ta і Nb та отримання їх чистих

сполук; 3) відновлення та рафінування Та. Танталітові концентрати розкладають кислотами або лугами, лопаритові – хлорують. Розділяють Та і Nb з отриманням чистих сполук екстракцією, наприклад, трибутилфосфатом із плавиковоокислих розчинів або ректифікацією хлоридів.

Для виробництва металевого танталу застосовують відновлення його з Ta_2O_5 сажею в одну або у дві стадії (з попереднім отриманням ТаС із суміші Ta_2O_5 із сажею в атмосфері СО або H_2 при 1 800–2 000° С); електрохімічне відновлення із розплавів, що містять K_2TaF_7 і Ta_2O_5 , і відновлення натрієм K_2TaF_7 при нагріванні. Можливі також процеси термічної дисоціації хлориду або відновлення з нього танталу воднем. Компактний метал отримують вакуумною дуговою, електронно-променевою, плазмовою плавкою, або методами порошкової металургії. Злитки або спечені з порошків штабельки обробляють під тиском. Монокристали особливо чистого танталу отримують бестигельною електроннопроменевою зонною плавкою.

Ніобій — метал металургійної промисловості або на честь дочки Тантала — богині смутку і страждань Ніоби

Побудова періодичної системи і розподіл житла у ній. — Мінерал з берегів Колумбії. — 150 років без діла. — Два відкриття. — «Улаштувати йому новий допит...» — На честь богині смутку. — Півтора десятки років на розділення хімічних близнят. — Шкурка вичинки варта. — Лихо не без добра. — Визнання. — «Вітамін» сталі. — Важлива роль у зварювальній справі. — Вакуум долає бар'єр несумісності. — Важливий легувальний елемент. — Коли зникає опір. — Ніобій і хімічне машинобудування. — Суперник цирконію. — У боротьбі з газом. — Відповідальний медичний працівник. — Прогноз здійснюється. — Очіма хіміка. — Вміст у земній корі. — Сучасне застосування і виробництво.

До середини XIX століття було відкрито вже декілька десятків хімічних елементів. Але, на жаль, вони не мали тоді ні власного «житла», ні постійної прописки. І лише в 1869 р., коли Д. І. Менделєєв

спорудив багатоповерхову будівлю своєї періодичної системи, всі відкриті на той час елементи знайшли, нарешті, притулок. При розподілі «квартир» заслуги майбутніх «мешканців» перед наукою і технікою, а також стаж роботи до уваги не брали. Враховувалися тільки особисті якості (у першу чергу, атомна маса), схильності, «сумісність» характерів із найближчими сусідами. Велику роль при цьому грали і зв'язки (зрозуміло, хімічні). Щоб уникнути можливих непорозумінь мешканців з різними характерами і поглядами на життя розміщували якнайдалі один від одного.

У п'ятому під'їзді (тобто у п'ятій групі) на п'ятому поверсі (точніше, в п'ятому періоді) в квартирі № 41 оселився мешканець з красивим ім'ям — ніобій. ...У середині XVII століття у басейні річки Колумбії в Північній Америці був знайдений важкий чорний мінерал із золотавими прожилками слюди. Разом з іншими каменями, зібраними в різних частинах Нового Світу, цей мінерал (названий згодом колумбітом) був відправлений до Англії до Британського музею. Майже 150 років пролежав камінь під склом на стенді музею, перебуваючи в списку експонатів зразком залізняку. Але в 1801 р. відомий хімік Чарльз Хатчет зацікавився цим красивим мінералом. Спочатку вчений ототожнював його із сибірською хромовою рудою, але потім виявив, що кислота (оксид), котра утворюється з лужного сплаву мінералу, володіє абсолютно іншими властивостями, ніж хромова кислота. Аналіз показав, що в камені справді містилися залізо, марганець, кисень, але разом з ними був і якийсь незнайомий елемент, які утворював речовину з властивостями кислотного оксиду. Новий елемент Хатчет назвав колумбієм на честь Христофора Колумба і старовинної назви Америки.

Через рік шведський учений Андре Густав Екеберг в деяких скандинавських мінералах знайшов ще один новий елемент, названий ним на честь міфологічного героя танталом. Назва, мабуть, символізувала ті труднощі («муки Тантала»), яких зазнавали хіміки, намагаючись розчинити оксид нового елемента в кислотах. Оксид цього металу виявився надзвичайно стійким і не руйнувався навіть у надлишку кислоти. Він не міг насититися кислотою, подібно до того як міфічний Тантал, покараний Зевсом, стоячи по горло у воді і змучений спрагою, не міг задовольнити її. Мінерал, який містить тантал, був названий танталітом. Властивості танталу та колумбію виявилися абсолютно ідентичними і багато вчених, зокрема, знаменитий Йєнс Якоб Берцеліус, вирішили, що мають справу не з двома різними елементами, а з тим самим — танталом. Надалі

Берцеліус засумнівався в правильності такої точки зору. У листі своєму учневі, німецькому хімікові Фрідріху Велеру, він писав: «Надсилаю тобі назад твій X, який я допитував, як міг, але від якого я отримав ухильні відповіді. «Ти титан?» — питав я. Він відповідав: «Велер же тобі сказав, що я не титан». Я також установив це. «Ти цирконій?» — «Ні, — відповідав він. — Я ж розчиняюся в соді, чого не робить цирконова земля». — «Ти олово?» — «В мені є олово, але дуже мало». — «Ти тантал?» — «Я з ним родич, — відповідав він. — Але я поступово розчиняюся в їдкому калії і осідаю з нього жовто-коричневим». — «Ну, яка ж ти тоді за диявольська річ?» — запитав я. Тоді мені здалося, що він відповів: «Мені не дали імені». Між іншим, я не цілком упевнений, чи справді я це чув, тому, що він був праворуч від мене, а я дуже погано чую на праве вухо. Оскільки у тебе слух кращий за мій, то я тобі шлю цього шибеника назад, щоб влаштувати йому новий допит...»



Але і Велеру не вдалося розібратися у взаєминах елементів, відкритих Хатчетом і Екебергом. Лише у 1844 р. німецький хімік Генріх Розі після складних пошуків, на які пішло півтора десятки років, зумів довести, що мінерал колумбіт містить два різні елементи — тантал і колумбій, якому Розі дав нове ім'я — «ніобій» (за давньогрецькою міфологією богиня смутку і страждань Ніоба — дочка Тантала), чим підкреслив схожість між ніобієм і танталом.

Колумбій Хатчета виявився сумішшю ніобію і танталу. У Росії колумбій Хатчета зацікавив хіміка-аналітика Т. Е. Ловія, який почав дослідження нового металу, але не встиг його закінчити, опублікувавши про нього лише замітку (1806). У російській літературі початку XIX ст. колумбій Хатчета називався колумб (Шерер, 1808), колумбій (Ловіц), тантал і ніобій (Гесс). Проте, в деяких країнах (США, Англія) довго зберігалася первинна назва елемента — колумбій, і лише в 1950 р. Міжнародний союз чистої і прикладної хімії вирішив покінчити з цим різноголоссям і запропонував хімікам усього світу іменувати цей елемент ніобієм. Певний час американські й англійські хіміки намагалися добитися відміни цього рішення, яке здавалося їм несправедливим, але вирок був остаточним і оскарженню не підлягав.

Металевий ніобій був уперше отриманий лише в 1866 р. шведським ученим Бломстрандом при відновленні хлориду ніобію воднем. Наприкінці XIX ст. було знайдено ще два способи отримання цього елемента. Спочатку Муассан одержав його в електропечі, відновлюючи окис ніобію вуглецем, а потім Гольдшмідт зумів відновити той самий елемент алюмінієм.

Спільне «життя» ніобію і танталу в природі, обумовлене їх надзвичайною хімічною схожістю, тривалий час гальмувало розвиток виробництва цих металів. Лише у 1866 р. швейцарський хімік Жан Шарль Галіссар де Маріньяк зумів розробити перший промисловий спосіб розділення хімічних близнят. Він скористався різною розчинністю деяких сполук цих металів: комплексний фторид танталу не розчиняється у воді, аналогічна сполука ніобію досить добре розчинна в ній. У вдосконаленому вигляді спосіб Маріньяка застосовували донедавна проте, зараз на зміну йому прийшли нові, ефективніші способи — вибіркова екстракція, іонний обмін, ректифікація галогенідів. У наші дні виробництво металевого ніобію — складний багатостадійний процес. Спочатку ніобієву руду збагачують. Отриманий концентрат сплавляють з різними плавнями (їдким натром, гідросульфідом або содою), потім вилуговують, внаслідок чого випадає нерозчинний осад гідроксиду ніобію і танталу. Потім близнят розлучають і ніобій з'являється у вигляді оксиду або хлориду. Відновленням цих сполук при високій температурі вдається отримати порошкоподібний ніобій, який потрібно перетворити на компактний метал, придатний для обробки. Це досягається таким чином. Із порошку під великим тиском пресують так звані штабельки (заготовки) прямокутного або

квадратного перетину. Штабельки спікають у вакуумі у декілька етапів, причому на завершальній стадії температура сягає $2\ 350^{\circ}\text{C}$. Надалі ніобій закладають в дугову вакуумну піч, де і завершується весь цикл перетворення ніобієвої руди на метал.



Кілька років тому промисловість опанувала електроннопроменеве плавлення ніобію, що виключає такі трудомісткі проміжні операції, як пресування і спікання. При цьому способі на порошкоподібний ніобій спрямовують потужний потік електронів. Порошок починає плавитися, і краплі металу падають на ніобієвий злиток, який у міру проплавлення порошку зростає і поступово виводиться з робочої камери. Видно, що ніобій проходить довгий шлях, перш ніж руда стає металом. Та все ж шкурка вичинки варта, ніобій сьогодні дуже потрібний промисловості.

А починав ніобій свою трудову діяльність у ... відвалах. Як це не парадоксально, але в ті часи його вважали лише шкідливою домішкою до олова і при видобутку цього металу величезні кількості його викидали на звалища. Та ж доля спіткала його і тоді, коли промисловий світ зацікавився танталом, а до ніобію ще залишався байдужим: при переробці танталових руд ніобієва «порожня» порода направлялася у відвал. Але немає лиха без добра і, згодом, коли ніобій був гідно оцінений людиною, ці відходи виробництва перетворилися на багатіючі «родовища» ніобієвих руд.

Після того, як у 1907 р. німецькому хімікові Вернеру фон Больтону вдалося отримати цей метал у компактному вигляді, ніобій, подібно багатьом іншим своїм тугоплавким побратимам, спробував свої сили у виробництві електроламп як матеріал для ниток розжарення. Але, як відомо, прижився тут тільки вольфрам, а

всім іншим довелося шукати щастя на іншому терені. До 1925 р. належать перші спроби використовувати ніобій як легувальний елемент: у США були проведені дослідження із заміни ним вольфраму, що міститься у швидкорізальній сталі. Ці дослідження виявилися невдалими, але важливо було інше: ніобій потрапив у поле зору металургів.

У 1930 р. загальний світовий запас виробів із ніобію (листів, дротів та ін.) становив всього... 10 кілограмів. Але незабаром прийшло визнання, а разом з ним різко зросло і виробництво цього металу. Ніобій зумів довести, що він з повним правом може бути названий «вітаміном» сталі. Присадка його до хромової сталі покращувала її пластичність, збільшувала корозійну стійкість. Було встановлено, що введення в неіржостійку сталь ніобію (до 1%) запобігає виділенню карбідів хрому за межами зерен і, отже, усуває міжкристалічну корозію. Додавка його до конструкційних сталей значно підвищує опір удару при знижених температурах. Сталі набувають здатності легко витримувати змінні навантаження, що має велике значення, наприклад, в авіабудуванні.

Важливу роль судилося зіграти ніобію у зварювальній справі. До тих пір, поки зварюванню піддавали лише звичайні сталі, жодних труднощів цей процес не являв. Але коли зварникам довелося мати справу зі спеціальними легованими сталями складного хімічного складу, наприклад, із неіржостійкою, виявилось, що зварний шов втрачає багато цінних властивостей, якими володіє зварюваний метал. Пробували змінити конст! рукцію зварювального апарата — не допомогло. Змінювали склад електродів — безуспішно.

Намагалися вести зварювання в атмосфері інертних газів — жодного ефекту. Ось тут на допомогу прийшов ніобій. Сталь, в яку був уведений цей елемент, можна було зварювати, не турбуючись про якість шва: він ні в чому не поступався сусіднім шарам металу, що не піддавалися зварюванню.

До останнього часу великі труднощі виникали при необхідності отримати міцну сполуку тугоплавких металів, наприклад, ніобію з молібденом. Виручила... порожнеча. Виявилось, що у вакуумі температура плавлення багатьох речовин значно нижча, ніж у звичайних умовах. Учені не забарилися скористатися цією обставиною, щоб подолати бар'єр «несумісності»: зварювання тугоплавких металів у вакуумі дало відмінні результати.

Як легувальний елемент ніобій широко відомий у кольоровій металургії. Так, алю! міній, що легко розчиняється в лугах, не реагує з ними, якщо в нього ввести всього 0,05% ніобію. Мідь та її сплави

при добавці цього елемента набувають твердості, титан, моліб! ден і цирконій стають міцнішими та жаростійкими. За низьких температур багато спла! вів і сталей — крихкі, як скло. Виявилось, що ніобій у змозі позбавити їх цього недолі! ку. Невелика добавка ніобію дозволяє металу зберігати свою міцність навіть при восьмидесятиградусних морозах. Ця якість особливо важлива для деталей реактивних літаків, що літають на великих висотах.

Сам ніобій охоче вступає в союз з іншими елементами. Коли одна з американських фірм випустила партію нібито надчистого ніобію, замовники були вельми здивовані, що він не плавиться при 2 500° С, хоча температура плавлення чистого ніобію дещо нижча. Лабораторний аналіз допоміг установити, що в цьому «надчистому» ніобію містилися невеликі кількості цирконію. Так несподівано був відкритий наджаростійкий ніобій! цирконієвий сплав.

Низьку цінних якостей додають ніобію і добавки інших металів. Вольфрам і моліб! ден підвищують теплостійкість металевого ніобію, алюміній робить його міцнішим, мідь значно покращує його електропровідність. Чистий ніобій проводить електричний струм майже вдсятеро гірше, ніж мідь. Сплав же ніобію з 20% міді володіє високою електропровідністю, і при цьому він удвічі міцніший і твердіший за чисту мідь. У союзі з танталом ніобій здатний протистояти сірчаній і соляній кислотам навіть за 100° С.

Ніобій — незамінна складова частина сплавів для робочих лопаток турбін реактив! них двигунів, де метал повинен зберігати свою міцність за високих температур. Зі сплавів, які містять ніобій і чистого ніобію виготовлено деякі деталі надзвукових літаків, космічних ракет, штучних супутників Землі.

Ще зовсім недавно явищем надпровідності цікавилися тільки фізики. Зараз надпровідність уже переступила межі лабораторій і починає вторгатися в техніку, де для її прак! тичного застосування відкриваються широкі перспективи. На початку ХХ століття було виявлено, що за дуже низьких температур у деяких металах, сплавах і хімічних сполуках струм проходить без будь-яких втрат — опір зникає. Але для цього метал потрібно охолодити майже до абсолютного нуля, тобто до -273° С. Дуже високою (якщо тільки тут дореч! ний цей термін), а, отже порівняно легкодосяжною температурою переходу в надпровідний стан (18 К або -255° С) характеризується станід ніобію — сполука ніобію з оловом. Виготовлені з нього надпровідні магнітні котушки створюють колосальні магнітні поля: магніт розміром трохи більше звичайної

консервної банки, в якому обмоткою є стрічка з такої сполуки, здатний створити поле напругою в 100 тисяч ерстед (для порівняння, напруга магнітного поля Землі становить всього декілька ерстед).

Тривалий час станід ніобію вважався рекордсменом за температурним порогом надпровідності, але в 1974 році він вимушений був поступитися цим титулом іншому представникові сімейства ніобію — його германіду, тобто сполуці з германієм. Тепер рекордна критична температура, нижче за яку спостерігається ефект надпровідності, складає приблизно 23 K (або -250°C). В експериментах, проведених американськими вченими, через квадратний сантиметр плівки з германіду ніобію вдавалося передати струм у мільйон ампер. Це означає, що для постачання електроенергії середньому за величиною міста досить буде двох невеликих, завтовшки з олівець, надпровідних трубок.

Ніобій широко використовують у техніці і в чистому вигляді. Винятково висока корозійна стійкість цього металу зумовила його застосування в хімічному машинобудуванні. Цікаво, що при виготовленні апаратури і трубопроводів солянокислотного виробництва ніобій не тільки слугує конструкційним матеріалом, а й грає при цьому роль каталізатора, даючи можливість отримати більш концентровану кислоту. Каталітичні здібності ніобію використовують і в інших процесах, наприклад, при синтезі спирту з бутадієну.

Дуже почесна служба ніобію в атомних реакторах, де він працює пліч-о-пліч із цирконієм, деколи цілком успішно конкуруючи з ним. Подібно до цирконію він володіє нейтронною прозорістю (тобто, здатністю пропускати нейтрони) і разом з цим дуже високою температурою плавлення, значною жаростійкістю, стійким опором хімічним впливам, відмінними механічними властивостями. Крім того, ніобій майже не взаємодіє з розплавленими лужними металами. Рідкий натрій і калій, уживані як теплоносії в ядерних реакторах деяких типів, можуть вільно циркулювати ніобієвими трубами, не заподіюючи їм жодної шкоди. Для ніобію характерна невисока штучна (наведена) радіоактивність, тому з нього можна робити контейнери для зберігання радіоактивних відходів або установок з їх використання.

Слід згадати ще про одну цікаву властивість цього металу: він відмінний газопоглинач. Так, при звичайній температурі в 1 грамі ніобію може бути розчинено понад 100 кубічних сантиметрів водню. Навіть за 500°C розчинність водню в ніобію складає близько 75 кубічних сантиметрів на грам. Цю властивість металу використовують

у виробництві високовакуумних електронних ламп. При відкачуванні ламп в них все ж таки залишається деяка кількість газів, які заважають роботі. Ніобій, нанесений на деталі ламп, як губка, поглинає ці гази, забезпечуючи тим самим дуже високий вакуум. Деталі електронних ламп, виготовлені з ніобію, економічніші, ніж танталові або вольфрамові, і служать набагато довше. Так, термін служби потужних генераторних ламп з ніобієвим катодом сягає 10 тисяч годин.

Як і тантал, ніобій абсолютно не викликає подразнення тканин людського тіла, зростається з ним і залишається інертним навіть після тривалої дії рідкого середовища організму. Завдяки цим властивостям ніобій звернув на себе увагу хірургів і з повним правом може вважати себе відповідальним медичним працівником.

Якщо прослідкувати за різними літературними джерелами щодо вмісту ніобію в земній корі, то виявиться, що впродовж останніх декількох десятиріч років він постійно... зростає. Зрозуміло, фактичні запаси цього металу на нашій планеті залишаються практично постійними, а ось число розвіданих родовищ його весь час збільшується. Останніми роками нові значні поклади ніобієвих руд виявлені в Африці. Найбільший постачальник концентратів ніобію на світовий ринок — Нігерія, де є величезні родовища колумбіту. У Росії справжньою коморою корисних копалин вважається Кольський півострів.

Елементарний ніобій — надзвичайно тугоплавкий (2468°C) і висококиплячий (4927°C) метал, дуже стійкий у багатьох агресивних середовищах. Усі кислоти, за винятком плавикової, не діють на нього. Кислоти-окиснювачі «пасивують» ніобій, покриваючи його захисною окисною плівкою. Але за високих температур хімічна активність металу підвищується. Якщо при $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ окиснюється лише невеликий поверхневий шар його, то при $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ товщина окисної плівки значно збільшується.

Ніобій активно реагує з багатьма неметалами. З ним утворюють сполуки галогени, азот, водень, вуглець, сірка. При цьому ніобій може виявляти різні валентності — від двох до п'яти. Але головна валентність цього елемента $5+$. П'ятивалентний ніобій може входити до складу солі і як катіон, і як один з елементів аніона, що свідчить про амфотерний характер елемента № 41.

Карбід ніобію — проміжний продукт при отриманні ніобію або NbCl_5 , матеріал високотемпературних нагрівачів, у конструкціях високотемпературних газоохолоджуваних ядерних реакторів, разом з

карбідами Ta і Ti — компонент твердих сплавів на основі WC і Co. Нітрид NBN застосовують для виготовлення надпровідних болометрів, мішеней передавальних телевізійних трубок. Карбонітрид $NbC_{0,25}Nb_{0,75}$ використовують при виготовленні надпровідних квантових інтерференційних пристроїв, високочастотних резонаторів з високими значеннями добротності; перспективний для використання в магнітних системах реакторів термоядерного синтезу. Металіди Nb_3Sn і Nb_3Ge застосовують при виготовленні соленоїдів надпровідних пристроїв; Nb_3Ge перспективний для використання в магнітах МГД-генераторів та інших електротехнічних пристроїв.

Вміст ніобію в земній корі 2,1–3% за масою. Зустрічається в природі зазвичай разом з Ta. Найважливіші мінерали — колумбіттанталіт, пірохлор і лопарит. Колумбіттанталіт $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ містить 82–86% оксидів Nb і Ta. При вмісті ніобію вище, ніж Ta, мінерал називають колумбітом, при зворотному співвідношенні — танталітом. Пірохлор $(Na, Ca, Ce)_2(Nb, Ti)_2(OH, F)O_6$, зазвичай, містить 37,5–65,6% Nb_2O_5 ; лопарит $(Na, Ce, Ca, SrXNb, Ti) O^{3!}8$ — 10% Nb_2O_5 . Мінерали ніобію слабо парамагнітні і радіоактивні через домішки U і Th.

Колумбіт зустрічається у вивержених пегматитах, біотитах і лужних гранітах, іноді — в розсіпних родовищах (Нігерія), його часто отримують як побічний продукт збагачення олов'яних концентратів. Пірохлор міститься в карбонатитах, лужних породах (Канада), нефелінсієнітових пегматитах, у елювіальних продуктах вивітрювання сієнітокарбонатитів (Бразилія). Значні поклади лопариту є в Росії.

Загальні світові запаси ніобію оцінюють в 21 млн тонн, у промислових родовищах — близько 3,4 млн т (із них 3,2 млн т у Бразилії).

Основну кількість ніобію споживає металургійна промисловість (у вигляді фероніобію). Там він використовується як присадка до сталі (для поліпшення її зварюваності), у виробництві зварювальних електродів і спеціальних сплавів. Ніобій і його сплави з титаном при охолоджуванні рідким гелієм переходять у надпровідний стан. Температура їх переходу (T_c) не є найвищою серед решти надпровідників (вона складає приблизно 10–20ШК), для порівняння, T_c для кераміки $YBa_2Cu_3O_7$ дорівнює 100 К. Але, на відміну від кераміки, сплави ніобію пластичні і з них можна виготовляти дріт

для намотування котушки електромагніта. Довжина такого дроту, наприклад, у магніті ЯМР-спектрометра з частотою 250 МГц — понад 19 кілометрів!

Іноді ніобій використовують у виробництві електролітичних конденсаторів (як заміну дорожчого танталу). У цих конденсаторах електроди виготовлені зі спеченого порошку ніобію. Так само він знаходить певне застосування в піротехніці (для виготовлення складів — сповільнювачів газів, що горять без їх виділення).

Як і більшість металів, ніобій легко піддається механічній обробці. Цей метал можна прокатати в тонку фольгу. Але, як і у випадку з титаном, танталом і деякими іншими металами, пластичним є тільки метал, що не містить домішок кисню, азоту й інших неметалів. Ці домішки роблять ніобій крихким і ламким.

Одним з методів очищення ніобію є електрорафінування в соловому розплаві. За цим методом чорновий ніобій занурюється в електроліт, що складається із суміші розплавлених хлоридів (іноді фторидів) металів і є анодом. При пропусканні струму на катоді виділяється чистий метал. Вид осаду залежить від багатьох чинників (щільність струму, склад електроліту, температура тощо). Зазвичай, таким методом отримують порошки металу, які потім застосовують в електротехніці (виробництво конденсаторів).

Монокристали ніобію, як і у випадку з вольфрамом, ренієм, молібденом і танталом, вирощують методом плавної зони з очищенням зонною плавкою і нагріванням електронним променем.

Близько 95% ніобію отримують із пірохлорових, танталітколумбітових і лопаритових руд. Їх збагачують гравітаційними методами і флотацією, а також електромагнітною або радіометричною сепарацією, виділяючи пірохлорові і колумбітові концентрати із умістом до 60%. Nb_2O_5 Концентрати переробляють на фероніобій або технічний Nb_2O_5 , рідше — до NbCl_5 і K_2NbF_7 . Металевий ніобій отримують із Nb_2O_5 , K_2NbF_7 або NbCl_5 . При виробництві фероніобію суміш пірохлорових концентратів з гематитом Fe_2O_3 , порошкоподібними Al і добавками флюсу завантажують у вертикальні водоохолоджувані сталеві або мідні реактори і за допомогою спеціального запалу ініціюють екзотермічну реакцію алюмінотермії. Потім зливають шлак, охолоджують і подрібнюють отриманий сплав. Вихід ніобію у злиток при масі завантаження концентрату до 18 т досягає 98%.

Технічний Nb_2O_5 отримують вилужуванням Nb і Ta з концентратів і шлаків олов'яної плавки дією фтористоводневої кислоти з подальшим очищенням і розділенням Nb і Ta , екстракцією

100% трибутилфосфатом, циклогексаном, метилізобутилкетонем (рідше — іншими екстрагентами), реекстракцією ніобію дією водного розчину NH_4F , осадженням із реекстракту гідроксиду Nb, його сушінням і прожаренням.

За сульфатним способом концентрати обробляють H_2SO_4 або її сумішшю з $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $150\text{--}300^\circ\text{C}$, вилуговують розчинні сульфати, відокремлюють Nb і Ta від Ti, розділяють і очищують Nb і Ta екстракцією їхніх фторидних або оксофторидних комплексів, виділяючи потім Nb_2O_5 .

Хлоридний спосіб передбачає змішування концентрату з коксом, брикетування і хлорування брикетів у шахтній печі при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ або хлорування безпосередньо порошкоподібного концентрату і коксу в сольовому хлоридному розплаві на основі NaCl і KCl . Далі проводять відділення летких хлоридів Nb і Ta, їх розділення та очищення ректифікацією і роздільний гідроліз водою з прожаренням осаду гідроксиду ніобію. Іноді хлорують фероніобій або відходи металу.

Відновлюють Nb_2O_5 до металу алюміно чи карботермічно або нагріванням суміші Nb_2O_5 і NbC при $1\ 800\text{--}19\ 000^\circ\text{C}$ у вакуумі. Використовують також натрійтермічне відновлення K_2NbF_7 , електролітичне відновлення Nb_2O_5 чи K_2NbF_7 у розплаві K_2NbF_7 і хлоридів лужних металів. Особливо чистий метал чи покриття з ніобію на інших металах отримують відновленням NbCl_5 воднем при температурі вище $1\ 000^\circ\text{C}$.

Порошкоподібний ніобій брикетують, спікають штабельки і переплавляють їх у вакуумі в електродугових чи електроннопроменевих печах. На початкових стадіях очищення застосовують також електроліз з електродом, що витрачається в розплаві $\text{KCl}\text{--}\text{NaCl}$. Описано способи переробки концентратів ніобію використанням рідких і газоподібних фторованих реагентів.

Руди ніобію — зазвичай, комплексні та бідні на метал. Рудні концентрати містять Nb_2O_5 : пірохлорові — не менше 37%, ліпаритові — 8%, колумбітові — 30–60%. Велику їх частину переробляють алюміно чи силікотермічним відновленням на фероніобій (40–60% Nb) і феротанталоніобій.

ЛІТУРАТУРА

1. Спектор А. Большая книга химических элементов. Путеводитель по периодической системе элементов. Изд-во «Литрез», 2018. – 161с.
2. Ольгин О. Чудеса на выбор. Изд-во «И.Д. Мищериков», 2013. – 135 с.
3. Дінгл Є. Як створити всесвіт із 92 хімічних елементів. Вид-во Старого Лева, 2016. – 137 с.
4. Смаль Ю. Цікава хімія. Життєпис речовин. Вид-во Старого Лева, 2016. – 112 с.
5. Василега М. Д. Цікава хімія К. Наукова думка, 1980. – 158 с.
6. Бредихин В.Н. Благородные металлы. Изд-во «Харьков», 2014. – 525 с.
7. Малишев В .В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VI Агруп і їх сполук в іонних розплавах. Монографія. К.: Університет «Україна». – 2004. – 326 с.

Навчальне видання

ОЛЕШКО Андрій Андрійович
МАЛИШЕВ Віктор Володимирович
КУЩЕВСЬКА Ніна Федорівна

БЛАГОРОДНІ ТА ТУГОПЛАВКІ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ: ІСТОРИЧНІ АСПЕКТИ ЇХ ВІДКРИТТЯ

Навчальний посібник

*Для школярів та студентів, викладачів і фахівців,
які зацікавлені історією та розвитком хімії, металургії,
матеріалознавства та нанотехнологій*

В авторській редакції

Дизайн обкладинки Бабинець Н.А.

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 9,24
Наклад 50 прим. Зам. № 08.11-18.

*Видавець і виготовлювач Університет «Україна»
03115, м. Київ, вул. Львівська, 23, тел./ф (044) 424-40-69, 424-56-26
E-mail: ukraina.vdk@email.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 405 від 06.04.01.2001*



Олешко Андрій Андрійович,
гімназія «Академія», Мала академія
наук, член хімічного гуртка Інженерно-
технологічного інституту Університету
«Україна».



Кущевська Ніна Федорівна,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри сучасної інженерії та
нанотехнологій Університету «Україна».
Автор понад 400 наукових праць.



Малишев Віктор Володимирович,
доктор технічних наук, професор,
директор Інженерно-технологічного
інституту Університету «Україна».
Автор понад 800 наукових праць.

