ИЗ ИСТОРИИ ХИМИИ

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ РУТЕНИЯ

И. И. Искольдский

Названия многих элементов периодической системы имеют свою интересную историю. К числу элементов, названных в честь различных стран, принадлежит и рутений. По латыни Ruthenia означает «Россия». Как известно, рутений принадлежит к платиновым металлам и занимает место наряду с родием, палладием, осмием, иридием и платиной в восьмой группе периодической системы. Наиболее распространенным из перечисленных металлов считалась платина. Впервые платина была привезена в Европу из Южной Америки Вудом в 1741 г. Дон Антонио де Уллоа, испанский математик и путешественник, описал в 1748 г. ее свойства. В 1752 г. шведский химик Шеффер признал ее отдельным химическим элементом и назвал «белым золотом» (Aurum album); лишь впоследствии укоренился термин «платина», происходящий от испанского plata, что означает серебро.

Только спустя десятки лет были открыты спутники платины. В 1803 г. Волластон открыл родий, который получил свое название в связи с розовым цветом его солей. Им же был открыт палладий, названный так в честь планеты Паллады.

В 1803 г. Теннант открыл иридий, который получил такое название за разнообразие цветов своих соединений (по-гречески ἶρις — радуга). Он же одновременно с иридием открыл и осмий. Осмий назван так благодаря едкому запаху осмиевого ангидрида (по гречески ὀσμή — запах). И только спустя сорок лет, в 1843 г. К. К. Клаусом в Казани был открыт последний спутник платины — рутений.

До 1805 г. было известно, что платина встречается в песках реки Пинто близ Хоко и в других местах Перу, а также в рудниках Санта-Фе близ Карфагены в Южной Америке.

В 1810 г. платина была найдена на острове Доминго, а в 1814 г.— в Эстремадуре (Испания). Вскоре платина была найдена в песках Бразилии. В то время в России платина еще не была известна; однако почему-то за границей начали утверждать о существовании россыпей платины в Сибири.

Впервые на уральскую платину обратил внимание Вокелен, который в «Annales de Chimie» за 1805 г. писал: «распространившийся уже несколько лет тому назад слух о нахождении в Сибири платины требует подтверждения». Однако прошло еще много лет прежде, чем была открыта уральская платина.

Надо предполагать, что иностранные путешественники обратили свое внимание на золотоносные пески Урала, хотя сами русские об этом ничего не подозревали.

В XVIII-XIX столетиях исследованиями свойств платины и ее спутников занимался ряд ученых: Маркграф, Макер, Боме, Милли, Ашард,

Гютон, Кронштед, Валлериус, Бюффон, Тиллет, Бергман, Сикинген, Мусин-Пушкин, Пруст, Волластон, Теннант, Дескотиль, Фуркруа, Берцелиус, Вокелен, Тромсдорф и Гизе. Двадцать два крупных химика не смогли открыть последнего спутника платины, несмотря на то что они усиленно занимались аналитической химией платины и сопровождающих ее металлов. В нашей стране долгое время не знали свойств платины, и их впервые описал профессор Харьковского университета Ф. Гизе в 1814 г.

Фердинанд Гизе (1781—1821) был одним из крупных ученых, чье имя было известно далеко за пределами России. Он написал всеобщую химию в пяти томах, переведенную на русский язык по рукописи Василием Комлиницким. Всеобщая химия Гизе содержала в себе все существенное, что было известно в науке в начале XIX века. Тридцать пять страниц части второй этого капитального труда посвящено платине и ее спутникам. Здесь имеются такие разделы: о платине, о палладии, о родии, об иридии, об осмии. Если Гизе впервые в нашей стране описал свойства платины и ее спутников, то другой выдающийся ученый — Аполлос Аполлосович Мусин-Пушкин[1]) — дал новый метод получения платины из ее руд.

В то время получение платины из «сырой платины» держалось в Западной Европе в большом секрете. Мы приводим технологическую схему получения платины, разработанную А. А. Мусиным-Пушкиным:

1. Растворение в царской водке «сырой платины».
2. Осаждение хлористым аммонием из полученного раствора платинохлористоводородной кислоты нерастворимого хлороплатината аммония.
3. Прокаливание осадка в тигле: образуется «губчатая платина».
4. Промывка осадка разбавленной соляной кислотой и вторичное прокаливание в тигле.
5. Превращение губчатой платины путем растирания со ртутью в ступке в сортучку (амальгаму).
6. Прессовка амальгамы в деревянных формах.
7. Сжигание форм, содержащих амальгаму платины.
8. Дальнейшее прокаливание полученных пластинок.
9. Обработка платиновых пластинок на наковальне.

Метод Мусина-Пушкина относился к американской платиновой руде, так как уральская платиновая руда стала известна значительно позже.

Как сообщает горный журнал в «1822 г.[2]) во время промывки уральских золотоносных песков заметили примешанный к песочному золоту особенный металл, в виде таких же зерен, как и золото, но только белого блестящего цвета».

Горный начальник (бергауптман) Осипов поручил произвести исследование аптекарю Гельму и практиканту Варвинскому, однако уральские химики не получили «решительных следствий».

---

[1]) А. А. Мусин-Пушкин (1760—1805) — крупнейший русский химик — член Петербургской, Стокгольмской, Берлинской и Туринской Академий Наук. Будучи химиком-любителем, он отдавал значительную часть своего свободного времени науке. Имел большое число научных работ. Среди них нужно отметить открытие альдегида, полученного им из этилового спирта, изучение причины взрыва гремучего газа, получение солей платинохлористоводородной кислоты, открытие хромовых квасцов, разработка первого метода получения вольфрамовокислого натрия, издание технологического руководства по изготовлению селитры. Он уделял много внимания русской химической номенклатуре. В 1802 г. начал геологическое обследование Грузии, но смерть прервала его работу.

[2]) Вообще же имеются указания на то, что наличие платины на Урале было замечено уже в 1819 г.

Первые открытия платины были сделаны на Верхне-исетских золотых промыслах (А. И. Яковлева) и Билимбаевских (Строгановой). Уральские горные офицеры (инженеры), хотя по внешнему виду и определили платину, которую ради осторожности назвали «белым металлом», — однако исследования уральских химиков не дали каких-либо результатов.

Вот почему в 1823 г. с заводов Яковлева небольшое количество белого металла было доставлено в Петербург обер-бергауптману Ковалькe, который распорядился, чтобы управляющий лабораторией Петербургского горного корпуса В. В. Любарский произвел химическое исследование. И вот вскоре В. В. Любарский сделал следующее заявление: «Загадочный сибирский металл принадлежит к особому роду сырой платины, содержащей в себе знатное количество иридия с осмием».

Первое описание уральской платины дано профессором Петербургского университета Соколовым в 1824 г. в указателе открытий по физике и химии (№ 1).

Первый платиновый рудник был открыт на Урале в 1824 г. к юго-западу от Баранчинского завода на реке Уралихе. Это стало возможным, благодаря разведкам обер-бергмейстера П. Р. Мамышева.

Нужно было тщательно изучить свойства вновь открытой платины. Вот почему из Петербурга были направлены посылки в Англию к сэру Гемфри Дэви с 400 *г* сырой платины; к сожалению, болезнь помешала Дэви приступить к исследованию.

Волластону было послано 200 *г* сырой платины. Во Францию в Национальный институт было послано 400 *г* и, наконец, в Швецию к Берцелиусу — 200 *г*.

Добыча платины на Урале стала быстро возрастать. Так, в 1826 г. было добыто уральской платины 221,22 *кг*, в 1827 г. — 421,97 *кг*, а в 1829 г. — 717,10 *кг*.

По предложению министра финансов, графа Канкрина, знаменитый натуралист А. Гумбольдт в сопровождении химика А. Розе посетил в 1827 г. Урал. Канкрина интересовал вопрос о возможности чеканки платиновой монеты [1]).

В 1822 г. в «Новом магазине естественной истории, физики, химии и сведений экономических», издаваемом профессором Московского университета И. А. Двигубским, была напечатана статья И. Варвинского «Известие об особливых металлических веществах, открытых близ Екатеринбурга». Варвинский считал, что он открыл два новых металла. Не успела еще выясниться природа залежей, как уже начались поиски новых металлов.

В 1826—28 гг. профессор Дерптского университета Готфрид-Вильгельм Озанн (1797—1866) описал три новых элемента — «илурай», «рутений» и «полин», — которые он, якобы, нашел в так называемых остатках уральской платиновой руды. По совету Берцелиуса Озанн вновь повторил исследования и пришел к выводу об ошибочности своих опытов. Озанн не был хорошим экспериментатором и являлся весьма поверхностным химиком. Единственная «заслуга» Озанна состоит в том, что он придумал название «рутений» для элемента, который впоследствии был открыт К. К. Клаусом.

Профессор Виленского университета, Андрей Андреевич Снядецкий (1768—1838) сообщил об открытии им в платиновой руде нового элемента «vestium», но о чем шла здесь речь так и неизвестно по сегодняшний день.

---

[1]) Чеканка платиновых рублей в нашей стране производилась с 1828 по 1845 г.

Совершенно неслучайно одному из старейших наших университетов — Казанскому — принадлежит большая заслуга в разработке химии платиновых металлов. Три казанских профессора — Иван Матвеевич Мухин (1820), Адольф Яковлевич Купфер (1830) и Карл Карлович Клаус — усиленно работали над химией платины и ее спутников.

Открытие Казанского университета состоялось в феврале 1805 г.; химическая лаборатория была основана в 1805 г. Первым профессором химии был Федор Леонтьевич Эвест (1774—1809). После него профессором химии до 1837 г. состоял Иван Иванович Дунаев. В 1820 г. при кафедре химии находился адъюнкт-профессор Мухин. С 1823 по 1824 г. при кафедре химии находился профессор Ф. Р. Нелатье, а с 1824 по 1828 г. — А. Я. Купфер. Основными профессорами, заведывавшими кафедрами, были Эвест, а потом — Дунаев. На некоторое время Дунаев был отстранен от заведывания кафедрой, и в этот промежуток времени работали Нелатье и Купфер. Вот скромные, мало кому известные предшественники того периода, когда в Казанском университете собралась «могучая кучка» русской химии, одним из представителей которой являлся К. К. Клаус.

Мы позволим себе кратко описать историю лаборатории Казанского университета, ибо здесь был сделан ряд открытий мирового значения.

Основанная Эвестом лаборатория занимала две комнаты в нижнем этаже так называемого Теплушевского дома; она была плохо оборудована. По описи на 1 января 1809 г. все имущество состояло из крайне небольшого количества колб, реторт, стаканов и другой стеклянной и глиняной посуды. В лаборатории была одна печь с тремя горнами, один медный перегонный куб, маленькие аптекарские весы, несколько чугунных котелков; не было точных весов, никаких измерительных приборов кроме мензурок. Что касается химических материалов и реактивов, то их было очень немного. Так, например, имелось серной и соляной кислоты всего по 200 *г*.

И. И. Дунаев и был мало сведущим в области химии, однако он основал одну из лучших русских университетских лабораторий. В 1838 г. лаборатория была переведена во вновь выстроенный отдельный флигель и заняла семь комнат. В числе этих комнат находились: аудитория, химический кабинет для хранения ценных инструментов и посуды, весовая, кладовая. Рабочее помещение состояло из одной довольно большой комнаты со сводами и каменным полом. В ней находилось десять неподвижных изразцовых печей, дымовой колпак для подвижных железных печей и посредине — три рабочих стола и несколько шкафов для необходимой посуды и реактивов.

Аудитория представляла собой полукруглый зал; скамьи для слушателей были расположены амфитеатром, а в средине находился стол красного дерева для опытов, выложенный изразцами. В стене у стола было сделано два камина.

Химический кабинет отличался роскошной меблировкой; в нем находилось двенадцать шкафов красного дерева со стеклами в готическом стиле для хранения коллекций и посуды. Посредине стоял стол также красного дерева, выложенный изразцами для хранения инструментов под стеклянными колпаками. С каждым годом оборудование лаборатории увеличивалось и улучшалось.

Стоимость имущества лаборатории составляла в 1827 г. 932 рубля ассигнациями, в 1837 г. — 8480 рублей, а 1841 г. — 21140 рублей. Такова была лабораторная обстановка, с которой пришлось встретиться К. К. Клаусу во время своих исследовательских работ.

Карл Карлович Клаус родился 11 января 1796 г. в городе Дерпте в семье художника. Вскоре он остался круглым сиротой; в 1810 г. он приехал в Петербург. Когда ему было четырнадцать лет, он поступил в аптеку учеником. Девятнадцати лет он выдержал экзамен при Петербургской Медико-Хирургической Академии на звание аптекарского помощ-

ника. В 1817 г. он получает от Петербургской Медико-Хирургической Академии звание аптекаря. В 1821—29 гг. он содержал аптеку в Казани, а затем был управляющим аптекой в Саратове.

В период своего пребывания в Казани К. К. Клаус занимался коллекционированием монет; так, летом 1827 г. нумизматическим кабинетом Казанского университета за девять тысяч рублей было куплено его обширное собрание монет. Во время своего пребывания в Саратове он увлекался ботаникой и изучал флору заволжских степей. Вскоре он получил предложение занять место ассистента при химическом кабинете Дерптского университета, где он пробыл с 1831 по 1837 г. В 1855 г. от Дерптского университета К. К. Клаус получил степень кандидата философских наук, а в 1837. г — степень магистра философии. Ввиду его желания получить кафедру фармации для самостоятельной работы, ему было предложено в 1837 г. прочитать пробную лекцию в Петербургской Медико-Хирургической Академии на тему: «О скорейшем способе приготовления химико-фармацевтических препаратов».

Однако на кафедру в Дерптском университете К. К. Клаус не был назначен, но был направлен на кафедру химии Казанского университета, которую принял от Н. Н. Дунаева. Адъюнкт-профессор К. К. Клаус в 1837 г. вступил также в заведывание химической лабораторией Казанского университета.

В 1839 г. он представляет докторскую диссертацию на тему «Химическое разложение сергиевских минеральных вод» и избирается профессором по кафедре химии. К. К. Клаус вел работы по органической химии, например, на тему об отношении камфоры к галоидам.

Приводим список его основных трудов:

1. Gründzüge der analytischen Phytochemie (магистерская диссертация), Дерпт 1837.
2. Ueber Flora und Fauna der Kaspischen Steppe, Дерпт 1837-38.
3. Beiträge zur näheren Kentniss der Schwefelcyanmetalle (Bull. Scient. de l'Acad. de S. P. B., 1838).
4. Химическое разложение сергиевских минеральных вод (Ученые записки Казанского университета, 1839).
5. Химическое разложение вод города Казани (там же, 1839).
6. Ueber das Verhalten des Campfers zu den Haloiden (Bull. Scient. de l'Acad. de S. P. B. 1841).
7. Ueber die Gegenwart des Wasserstoffs im Schwefelcyan (там же, 1842).
8. Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения (Ученые записки Казанского университета, 1844).
9. О способе добывания чистой платины из руд (Горный журнал, 1844).
10. Ueber die Platinrückstände (Bull. Phys.-math. de l'Acad. de S. P. B., 1844).
11. Entdeckung eines neuen Metalls, des Rutheniums (там же, 1845).
12. Ueber die neuen Metalle, welche von Prof. Osann in den Platinrückständen angefunden worden sind (там же, 1846).
13. Ueber die chemische Verhältnisse des Rutheniums vergl. mit denen des Iridiums (там же).
14. Beiträge zur Chemie der Plattinmetalle (три статьи, там же, 1847).
15. Ueber eine merkwürdige Steinart d. Mittl. Russlands (там же, 1847).
16. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Festschrift zur Jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Universität Kasan (Дерпт, 1854).

Из шестнадцати перечисленных здесь работ восемь относятся к химии платиновых металлов.

Некоторые биографы К. К. Клауса считают, что основной причиной, толкнувшей К. К. Клауса заняться исследованием платиновых

металлов, был его разговор с графом Канкриным. Мы в значительной степени сомневаемся в этом. Причина была другая: только что открылась новая лаборатория.

Для демонстрации на лекциях требовались препараты платиновых металлов. Предшественники нового профессора интересовались платиной и работали в области химии этого элемента; поэтому и К. К. Клаус решил ближе познакомиться со свойствами платиновых металлов. Его привлекало все новое и неисследованное, и К. К. Клаус открыл новый элемент — рутений. Этот значительный факт в жизни К. К. Клауса и определил круг его дальнейших работ.

В своих теоретических взглядах Карл Карлович был горячим поклонником дуализма Берцелиуса, его формул, и весьма отрицательно относился к нововведениям Жерара и Лорана. В Казани К. К. Клаус находился в кругу выдающихся химиков. Его современниками был и знаменитый Н. Н. Зинин, занимавший с 1841 по 1847 г. кафедру технической химии, а также А. М. Бутлеров, окончивший в 1849 г. Казанский университет и занимавшийся, как и его учитель, наряду с химией и такими темами, как «Дневные бабочки Волго-Уральской фауны».

А. М. Бутлеров писал о К. К. Клаусе в журнале Русского физико-химического общества: «Не могу вспомнить иначе, как с глубокой благодарностью об этом старом наставнике своем». Лаборантом Карла Карловича был М. Киттары — впоследствии известный профессор-технолог. Преподавание неорганической и органической химии лежало исключительно на Карле Карловиче. Только в 1841—42 г. должно было состояться разделение кафедр, неорганическую химию должен был продолжать читать К. К. Клаус, а органическую — Н. Н. Зинин, но это разделение не состоялось, ибо Н. Н. Зинин по возвращении из-за границы получил кафедру технической химии, а в 1847 г. уехал в Петербург, где получил кафедру в Медико-хирургической Академии.

Неорганическая химия изучалась тогда под руководством Гесса, Митчерлиха, Грэма, а органическая — по Либиху.

Карл Карлович остался большим любителем фармации. Недаром дерптский профессор и выдающийся фармацевт Гебель развил в своем ученике интерес к химии лекарственных веществ.

В 1851 г. он был избран профессором фармации Дерптского университета, и в 1852 г., покинув Казань, передал кафедру своему ученику — двадцатичетырехлетнему А. М. Бутлерову. Преподавание химии всецело легло на А. М. Бутлерова — достойнейшего ученика своего учителя. В хорошо оборудованной лаборатории Дерптского университета продолжались исследования по химии платиновых металлов. В 1854 г. Карл Карлович был избран почетным членом Казанского университета. В 1861 г. Академия Наук избрала К. К. Клауса своим членом-корреспондентом.

12 марта 1864 г. К. К. Клаус скончался.

В настоящей статье мы намерены отвергнуть неверную дату открытия рутения, опубликованную в химической литературе, русской и иностранной, именно указание, что рутений был открыт в 1844 г. Это не соответствует действительности.

В 1845 г. в Казани была издана книга К. К. Клауса «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения». Эта книга посвящена ее автором знаменитому математику Н. И. Лобачевскому и представляет собой перепечатку работы под тем же названием из 3-й книжки Ученых записок Казанского университета за 1844 г.

В своем труде Карл Карлович писал: «...Я выпросил у господина Соболевского [1]) 2 фунта этих остатков и в 1841 г. приступил к делу». И далее: «Два года потом занимался я постоянно этим трудным, продолжительным и даже вредным для здоровья исследованием; теперь сообщаю ученому совету полученные результаты...»

Таким образом рутений был открыт в 1843 г.

Сообщаемые ученому совету Казанского университета сведения заключали следующие основные разделы: 1) выводы из анализов богатых остатков, 2) новые способы для отделения платиновых металлов из богатых остатков, 3) способы обработки бедных остатков, 4) открытие нового металла рутения (Ruthenium), 5) выводы из анализа бедных остатков, и простейшие способы разложения платиновой руды и остатков, 6) новые свойства и соединения известных уже платиновых металлов.

На петербургском монетном дворе имелось большое количество этих остатков. Вот почему К. К. Клаус в 1842 г. отправился в Петербург «выпрашивать» себе для опытов «платиновые остатки», которые представляли собой остаток от обработки платиновой руды царской водкой.

По анализам К. К. Клауса эти остатки отвечали следующему составу в %: Ru — 1,15; Rh — 0,95; Os — 2,48; Pt — 2,50; Ir — 15,91; FeO — 30,43; CaO — 0,80; MgO — 0,61; Cr_2O_3 — 28,81; Al_2O_3 — 5,05; SiO_2 — 8,87 сумма — 98,05.

К. К. Клаусу для открытия рутения пришлось провести около ста химических операций над уральскими платиновыми остатками, а для получения достаточного количества металла — вероятно многие тысячи опытов.

В разделе «О рутении» Карл Карлович писал в своей книге: «... малое количество полученного материала — не более шести граммов совершенно чистого металла — не позволило мне продолжать мои исследования, но я надеюсь, однако, что и этот краткий обзор будет уже достаточен для познания важнейших химических свойств его и для убеждения в его самостоятельности».

Как известно, Берцелиус весьма скептически относился к открытию рутения, и К. К. Клаусу стоило большого труда убедить знаменитого аналитика в безупречности своих исследований.

С того времени прошло 96 лет, и никто не опроверг существование этого элемента. Рутений походит на платину и принадлежит к легким платиновым металлам; он тугоплавок, тверд и хрупок. Кислоты или их смеси не действуют на рутений. Однако он растворяется в расплавленной смеси едкого кали и калийной селитры и в водных растворах гипохлоритов щелочных металлов.

Рутений встречается в самородной платине, в осмистом иридии и в виде чрезвычайно редкого минерала лаурита Ru_2S_3 [2]).

Общее мировое потребление осмия, родия и рутения не превышает 60 *кг* в год.

Рутений нашел применение при изготовлении термопар для измерения температур до 2300°. Термопары изготовляются из двух тонких прокатанных полос: одной — иридиевой и другой — из сплава иридия с 10% рутения. Соли рутения применяются в медицине при лечении туберкулеза. Рутений является хорошим катализатором для получения метана из окиси углерода и при разложении формальдегида и муравьиной кислоты. Рутений прибавляется к платине с целью увеличения ее

[1]) П. Г. Соболевский (1781—1841), обер-берг-пробирер при Горном институте в Петербурге. Он разработал способ обработки платиновых руд и добывания чистой платины, разрешил проблему газового освещения и нагревания «термолами» в 1812 г., независимо от француза Филиппа Лебона, взявшего свой патент в 1799 г. и отказавшегося от эксплоатации своего изобретения в России.

[2]) В 1932 г. благодаря исследованиям И. и В. Ноддак пришлось пересмотреть вопрос о соотношении между содержанием платиновых металлов в земной коре. Платина перестала быть преобладающим элементом. Процентное содержание металлов платиновой группы в земной коре, по данным И. и В. Ноддак, следующее: Ru — 5.10^{-6}, Rh — 1.10^{-6}, Pd — 5.10^{-6}, Os — 5.10^{-6}, Ir — 1.10^{-6}, Pt 5.10^{-6}.

твердости при изготовлении игл точных приборов. Будучи смешан с карбидом циркония, рутений применяется для изготовления нитей циркониевых лампочек.

В последующие годы над химией рутения много работали: Чугаев, Клаус, Вейнланд, Жоли, Хоу, Руфф, Милиус, Ойама.

В СССР в 1918 г. был основан Институт по изучению платины и других благородных металлов, впоследствии вошедший в состав Института Неорганической Химии Академии Наук, где при участии Н. С. Курнакова, О. Е. Звягинцева, Э. Х. Фрицмана и других разрабатывается проблема платиновых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Клаус, Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения, Казань, 1845. — 2. Ломоносовский сборник под ред. В. В. Марковникова, Москва, 1901. — 3. Ф. Гизе, Всеобщая химия для учащих и учащихся, 5 ч., Харьков, 1813—17.—4. А. М. Васильев, Происхождение названий химических элементов, Казань, 1912.—5. Журн. Русск. физико-химич. об-ва, вып. 5 за 1880 г.— 6. Ann. de Chimie, 1806 г., стр. 317.— 7. Горный журнал, 1827 г.— 8. Биографический словарь профессоров и преподавателей Казанского университета под ред. Н. П. Загоскина, ч. I и II.— 9. Н. П. Загоскин, История Казанского университета, т. I—IV, Казань, 1902—1906.— 10. О. Е. Звягинцев, Геохимия платины, Ленинград, 1936.— 11. О. Звягинцев, Рутений и его соединения (обзор), Изв. Института по изучению платины, вып. 4, 1926 г.— 12. Э. Х. Фрицман, Исторический очерк платинового дела в России, Изв. Института по изучению платины, вып. 5, 1927.