

УДК: 546.832

К 150-летию Периодической таблицы

**ТОРЖЕСТВО ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.
ЭЛЕМЕНТ №32 В ИССЛЕДОВАНИЯХ РУССКИХ ХИМИКОВ.
СООБЩЕНИЕ 1. ОТКРЫТИЕ ГЕРМАНИЯ**

Кострикин А.В.,

д.х.н., профессор

ФГБОУ ВО Мичуринский ГАУ

Мичуринск, Россия

Кострикина Л.П.,

ст. преподаватель

ФГБОУ ВО Мичуринский ГАУ

Мичуринск, Россия

Аннотация: В статье приведены результаты историко-литературного исследования роли отечественных химиков в вопросах открытия германия и ряда его соединений.

Ключевые слова: экасилиций, германий, диоксид германия, кислотные свойства.

Настоящий год объявлен годом Периодической системы Д.И. Менделеева. Открытие Периодического закона и составление Периодической системы Д.И. Менделеевым явилось мощнейшим толчком для развития всей химической науки. Опираясь на свой закон, Д.И. Менделеев указал на существование элементов, в его время не известных, но которые были открыты при жизни ученого, чем обеспечили торжество Периодического закона и снискали мировую славу его создателю. Одним из таких элементов был элемент под №32, получивший наименование Германий. Электроника и радиотехника, приборостроение, стекловарение и лазеры – вот далеко не полный перечень областей промышленности, где применяется германий и его соединения. В последнее время отмечается интерес к его оксо- и гидроксолям. Открытие пиро- и пьезоэлектрических свойств монокристаллов германатов и силикатов, их люминофорные свойства открывают широкие перспективы технического использования этого класса соединений. Монокристаллы получают в гидротермальных процессах, сопровождающихся значительными энергетическими затратами. Подробное изучение особенностей проявления кислотных свойств диоксидом германия и его гидратированным диоксидом, синтез технически важных оксо- и оксогидроксо соединений через стадию щелочных растворов позволяет минимизировать энергетические затраты и, таким образом, внести лепту в решение основной задачи химической науки – создание соединений с заранее заданными свойствами. Отметим, что определенное значение для решения этой задачи имеют и исторические аспекты. Реагентом для получения названных групп соединений является диоксид германия [1]. Таким образом, цель настоящей работы заключается в следующем:

по имеющимся литературным и другим документальным источникам выявить роль отечественных исследователей в лабораторном получении диоксида германия, в том числе из отечественного сырья, и исследовании его кислотных свойств.

Сообщение 1. Открытие германия

Первое упоминание об элементе №32 было сделано Дмитрием Ивановичем Менделеевым 1 марта 1869 года в его отдельном листке «Опыт системы элементов, основанной на атомном весе и химическом сходстве» [2]. Позднее в статье «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» [3] Д.И. Менделеев подробно приводит свойства элемента №32 и его соединений: «Но мне кажется, наиболее интересным из, несомненно, недостающих элементов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, а именно к третьему ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его экасилицием. Экасилиций должен обладать атомным весом около $E_s = 72...$

...это будет, во всяком случае, плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться и окисляться, с трудом разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты.

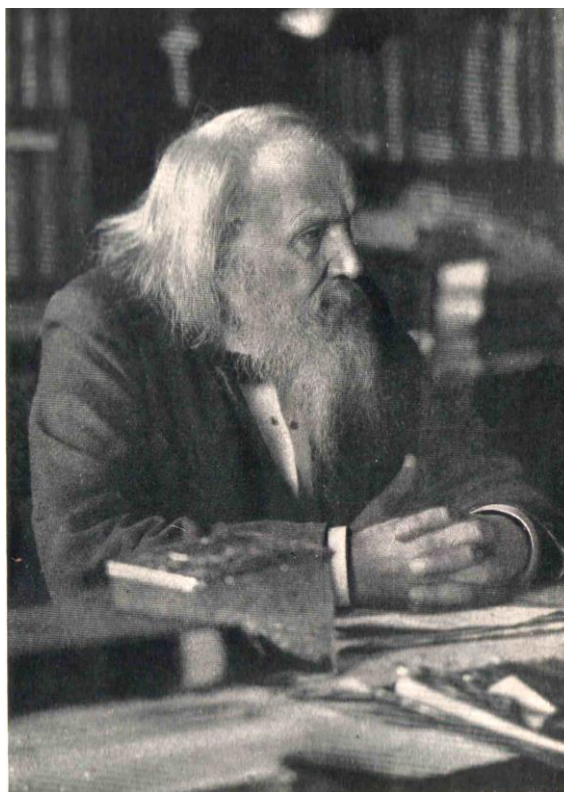


Рис.1. Д.И. Менделеев в своём рабочем кабинете (фото конца XIX века)

ИЗЪ ЛАБОРАТОРИИ С.-ПЕТЕРБУРГСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

22. Естественная система элементовъ и примѣненіе ея къ указанію свойствъ неоткрытыхъ элементовъ.

Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

Такъ какъ раздѣленіе элементовъ на основаніи электрическихъ и металлическихъ свойствъ, также какъ и на основаніи способности разлагать воду совершенно не удовлетворяетъ естественному сходству, существующему между многими изъ нихъ, и такъ какъ дѣленіе элементовъ на основаніи ихъ, такъ называемой, атомности основано на совершенно условныхъ допущеніяхъ, а потому оно и соединяетъ нерѣдко въ одну группу столь различныя элементы, какъ К, Na, Cl, F, то и должно считать предложенныя до сихъ поръ системы элементовъ какъ искусственныя, т. е. основанныя на одномъ или на многихъ признакахъ. Распредѣленіе элементовъ

Рис.2. Титульный лист статьи Д.И. Менделеева в Журнале русского химического общества, 1870 год

Щелочи, конечно, будут оказывать на него действие, подобное тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. Хлористый экасилиций $EsCl_4$ должен разлагаться водою. Он будет, вероятно, жидок... удельный вес хлористого экасилиция будет около 1,9. ...температура кипения хлористого экасилиция должна быть близка к $90^{\circ}C$. Что касается до... свойств... окиси EsO_2 . Она, конечно, образует студенистый гидрат, способный растворяться в щелочах и кислотах..., подобно тому, как это замечается для титановой кислоты. Однако же, по сравненію с последней, окись экасилиция должна обладать ясными кислотными свойствами» [3].

Пятнадцать лет спустя, т. е. в 1885 году в Германии Клеменс Винклер открыл новый элемент, названный им германием. С тех пор именно этот год считается «годом рождения» германия. Однако первое сообщение о факте открытия появилось в журнале «Berichte der deutschen chemische gesellschaft» в 1886 году, а публикуемая журналом статья – письмо датировано Винклером 6 февраля 1886 года [4].

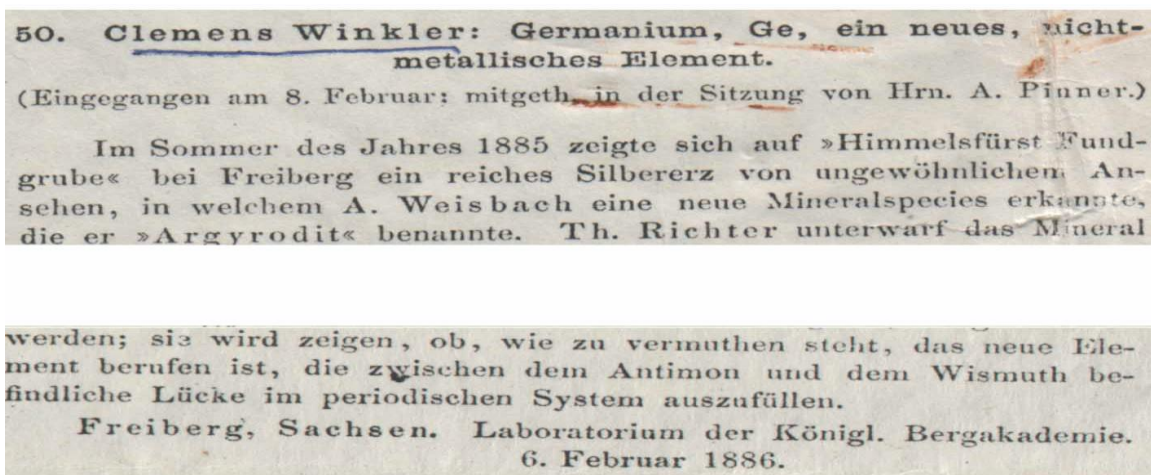


Рис.3. Начало и окончание статьи К. Винклера в журнале «Berichte der deutschen chemische gesellschaft» об открытии нового элемента, 1886 год

Вот как описывает процесс «появление на свет» нового элемента сам автор [4]¹: «Летом 1885 года на руднике под Фрейбергом была найдена богатая серебряная руда необычного вида. Рихтер подверг минерал беглому исследованию ... и обнаружил в нем в качестве главных составных частей серу и серебро. Кроме того, он констатировал наличие небольшого количества ртути, что было особо интересно и примечательно, поскольку этот металл до сих пор не встречался на фрейбергских рудниках. В результате предпринятого ... анализа минерала выяснилось, что содержание ртути в нем составляет не более 0,21%. Кроме того, в аргиродите [так был назван новый минерал] было обнаружено... 73–75% серебра, 17-18% серы, очень незначительное количество железа и следы мышьяка. Анализы проводились многократно и тщательно и всегда заканчивались потерями 6-7% веса... После многонедельных исследований я могу с уверенностью утверждать, что аргиродит содержит новый, очень похожий на сурьму, но в то же время сильно отличающийся от нее элемент, которому можно было бы дать имя «Германий»... При нагревании в герметических условиях или при нагревании с азотной кислотой сульфид германия переходит в оксид белого цвета, не улетучивающийся при нагревании, растворимый в гидроксиде калия» [4].

¹ Перевод наш

Таблица 1

Некоторые свойства германия и его соединений

<i>Свойства</i>	<i>предсказано Менделеевым [3]</i>	<i>получено Винклером [4]</i>	<i>современные данные [5]</i>
Атомная масса	72	72,3	72,59
Температура плавления, °С	-	900	936
Плотность простого вещества, г/см ³	5,5	5,469	5,35
Температура кипения GeCl ₄ , °С	90	86	83,1
Плотность GeCl ₄ , г/см ³	1,9	1,887	1,874
Плотность GeO ₂ , г/см ³	4,7	4,703	4,701
Температура кипения Ge(C ₂ H ₅) ₄ , °С	160	-	163
Атомный объем	13	13,2	13,54

Как следует из этих сообщений свойства германия и его соединений совпали с указанными Д.И. Менделеевым для экасилиция. Наиболее ярко этот факт иллюстрируют данные таблицы 1. Как видим, ряд констант перечисленных в таблице веществ, рассчитан Д.И. Менделеевым с высокой точностью, подчеркнем, что эти константы найдены на основе Периодического закона для не известных в то время соединений. Данный факт обеспечил признание Периодического закона мировым химическим сообществом.

Выводы

Таким образом, как известно, состоялось утверждение Периодического закона, как основополагающего закона химии, был открыт германий и впервые получены основные его соединения, в том числе и диоксид германия. Подчеркнем также то, что кислотные свойства диоксида германия уже в то время не вызывали сомнений, причем Д.И. Менделеев подчеркивал их сходство с таковыми, именно, для диоксида титана. Отметим также, что предсказанные Д.И. Менделеевым диоксид и тетрахлорид германия, как

будет видно из дальнейшего изложения, сыграли решающую роль в получении из отечественного сырья германия и его препаратов.

Список литературы

1. Кострикин, А.В. Гидроксо- и гидроксооксосоединения элементов подгрупп германия и титана: синтез, строение и свойства / А.В. Кострикин // Дис. ... докт. хим. наук. РУДН. - М.:2015.
2. Менделеев, Д.И. Основы химии / Д.И. Менделеев. М-Л: ОНТИ – Госхимиздат, 1934. – Т.2. – С.96.
3. Менделеев, Д.И. Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов / Д.И. Менделеев // Журнал Русского химического общества. - 1870. - Т.111. - №2. - С.25.
4. Winkler, C. Germanium, Ge, ein neues, nichtmetallisches Element / C. Winkler // Berichte der deutschen chemische gesellschaft. - 1886. - Т.19. - S.210.
5. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Изд. 3-е испр. Т.2. Основные свойства неорганических соединений. 1168 с.

**THE TRIUMPH OF THE MENDELEEV PERIODIC TABLE. ELEMENT
NUMBER 32 IN THE RESEARCH OF RUSSIAN CHEMISTS.
COMMUNICATION 1. DISCOVERY OF GERMANIUM**

Kostrikin A.V.,

d.c.s., professor

Michurinsk State Agrarian University

Michurinsk, Russia

Kostrikina L.P.,

art. teacher

Michurinsk State Agrarian University

Michurinsk, Russia

Resume: The article presents the results of a historical and literary study of the role of domestic chemists in the discovery of germanium and its compounds.

Key words: ecasilicium, germanium, germanium dioxide, acid properties.