## ТОРЖЕСТВО ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ЭЛЕМЕНТ №32 В ИССЛЕДОВАНИЯХ РУССКИХ ХИМИКОВ. СООБЩЕНИЕ 2. ПЕРВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ПРЕПАРАТОВ ГЕРМАНИЯ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

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:** германий, диоксид германия, тетрахлорид германия, летучая зола коксующихся углей.

В продолжении нашего исследования, цель и задачи которого определены нами в сообщении 1 [1] отметим, что предсказанные Д.И. Менделеевым диоксид и тетрахлорид германия, как будет видно из дальнейшего изложения результатов, сыграли решающую роль в получении из отечественного сырья германия и его препаратов.

В течение довольно длительного промежутка времени после открытия германия - вплоть до 30-х годов XX века технически значимых экспериментальных работ по химии германия не было ввиду его чрезвычайной редкости. Широкие исследования стали возможны лишь после обнаружения значительных концентраций германия в остатках переработки цинковых руд американцем Денисом в 1921 году, а также в летучей золе коксующихся углей известным немецким геохимиком Виктор-Морисом Гольдшмитом в 1930 году [2]. В 1933 году подобные работы были развернуты и в СССР под руководством геохимика профессора Вениамина Аркадьевича Зильберминца [3]. В 1935 году было установлено, что в золе коксующихся углей Донецкого угольного бассейна германий содержался в количествах от 0,1 до 1,0%.



Рис. 1. Профессор Иванов – Эммин Б.М. в лаборатории химического факультета Московского государственного педагогического института им. В.И. Ленина (фото 80-х годов XX века)

Однако полученные результаты были весьма приблизительны. Вот как об этом вспоминал сам профессор Зильберминц В.А.: «...применяемая у нас методика в случаях появления количеств германия, превышающих один процент, не дает точных определений. Впечатление же от вида интенсивности линий на спектрограммах дает основание полагать присутствие количеств, значительно превышающих один процент» [3]. Одна из первых работ, посвященная открытию микроколичеств германия в различных объектах выполнена в 1935 году Комаровским А.С. и Полуэктовым Н.С. Предложенное ими определение было основано на реакции 12-молибденгерманиевой кислоты Н<sub>4</sub>[Ge(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] с бензидином. Годом позже, в 1936 году они предложили для определения малых количеств германия использовать реакцию этой кислоты с сульфатом железа (II) FeSO<sub>4</sub>. Образующийся 12-молибденгерманат железа (II) Fe<sub>2</sub>[Ge(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] имел интенсивно синюю окраску, что позволило с

достаточно высокой точностью определять ее концентрацию. Приведенные выше факты заимствованы нами из воспоминаний профессора Иванова-Эмина Бориса Николаевича [4] (рис. 1). Он в то время работал в химико-аналитической лаборатории Всесоюзного института минерального сырья (ВИМС).



Рис. 2. В спорах рождается истина (справа академик И.П. Алимарин. Фото 70-х годов XX века)

В названной лаборатории под руководством Алимарина Ивана Павловича (впоследствии академика Академии наук Союза ССР) (рис. 2) определялось содержание германия в золе ископаемых углей. Как вспоминал профессор Иванов-Эмин Б.Н.: «Особенные трудности заключались в разложении угольной золы. Однако выход был найден совершенно простой. Зола обрабатывалась соляной кислотой, получающаяся смесь нагревалась. Из нее отгоняли тетрахлорид германия (тетрахлорид германия GeCl<sub>4</sub> летуч, его температура кипения 83,1°С [5]). Из тетрахлорида германия в виде сульфида GeS<sub>2</sub> осаждали германий и переводили его в диоксид GeO<sub>2</sub>. Так мы определяли германий весовым (гравиметрическим) методом. Позднее Алимарин И.П. совместно с Алексеевой О.А. разработали метод осаждения германия в виде 12-молибденгерманата оксихинолиния, позволившего получать существенно

более точные результаты анализа содержания германия в природных образцах. А позже нами был разработан метод полярографического определения германия. Основываясь на этих работах, мы к 1938 году смогли для Государственного оптического института, располагавшегося тогда в Ленинграде [ныне Санкт-Петербург] приготовить 200 грамм диоксида германия (этот реагент был использован для варки стекла, способного пропускать инфракрасное излучение)». Подчеркнем, что сырьем для лабораторного производства диоксида германия послужили отходы коксохимической промышленности.

«Часть диоксида тогда же была восстановлена нами водородом до металлического германия», - подчеркивал профессор Иванов-Эмин Б.Н. — «а позднее нами получены неизвестные ранее селениды германия GeSe<sub>2</sub> и GeSe» [6]. Война прервала эти исследования, а несколько лет спустя в Государственном институте редких металлов были разработаны более совершенные методы извлечения германия, получен поликристаллический германий высокой чистоты, а из него монокристаллы германия, давшие начало отечественной полупроводниковой промышленности.

## Выводы

Таким образом, впервые в СССР в 30-х годах в лаборатории ВИМСа из отечественного сырья выделен диоксид германия, который был использован для приготовления оптического стекла, прозрачного для инфракрасного излучения. Советские химики получали диоксид германия по методике, предложенной Карлом Винклером, используя, как ключевое звено, предсказанный Д.И. Менделеевым, легкокипящий тетрахлорид германия.

## Список литературы

Кострикин, А.В. Торжество Периодической системы Д.И.
 Менделеева. Элемент №32 в исследованиях русских химиков. Сообщение 1.

Открытие германия / А.В.Кострикин, Л.П.Кострикина // Наука и образование. – 2019. – Вып.4. (в печати).

2.http://www.uni-

geochem.gwdg.de/www/2000/Deutsche\_Hauptseite/Geochemie/Diverses/Historisc hes/Viktor\_Moritz\_Goldschmidt/body\_vmg.htm. Дата обращения 25.09.2019.

- 3. Зильберминц, В.А. Германий в углях Донецкого бассейна / В.А. Зильберминц // Минерал. сырье. 1936. № 6. С. 16-26.
- 4. Кострикин, А.В. Элемент №32- Германий: Штрихи к портрету / А.В. Кострикин, Ю.Н. Медведев // Химия для школьников. 2007. №2. С.58 63.
- 5.Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Изд. 3-е испр. Т.2. Основные свойства неорганических соединений. 1168 с.
- 6. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. М.: Мир, 1972. Т.1. 824c.

## THE TRIUMPH OF THE MENDELEEV PERIODIC TABLE. ELEMENT NUMBER 32 IN THE RESEARCH OF RUSSIAN CHEMISTS. COMMUNICATION 2. THE FIRST STUDIES ON OBTAINING GERMANIUM PREPARATIONS FROM DOMESTIC RAW MATERIALS

Kostrikin A.V.,

d.c.s., professor

Michurinsk State Agrarian University

Michurinsk, Russia

Kostrikina L.P.,

art. teacher

Michurinsk State Agrarian University

**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:** germanium, germanium dioxide, germanium tetrachloride, coking coal fly ash.