

# **История платины и ее металлов-спутников**

**Дональд Макдональд и Лесли Б. Хант**

перевод - Липина Н.С.

технический редактор - Шульгин Д.Р.

**Джонсон Матти  
Хаттон Гарден, Лондон, EC1  
Впервые опубликовано в Великобритании в 1982 году  
Авторское право - © Джонсон Матти**

**ISBN 0905118 83 9**

Распространитель  
Europa Publications Limited  
18 Bedford Square, London WC 1B 3JN, England  
по согласованию с Johnson Matthey

# Вступительное слово

**Достопочтенного Лорда Робернса Уолдингемского  
Председателя Джонсон Матти**

С тех пор, как человек обнаружил огонь и изобрел колесо, непрерывные попытки расширить границы знаний не прекращались веками, и этот процесс по-прежнему продолжается с заметным успехом. С самого начала истории современной промышленности характерные особенности платины – ее высокая точка плавления, в сочетании с ее исключительной стойкостью к коррозии – открыли области ее применения и позволили ей занять поистине уникальное место в истории научных исследований и изобретений.

Исследования Фарадея, Дэйва и всех ученых, которые вслед за ними развивали наши знания в области электричества, показывают, в какой степени они полагались на платину в решении задачи переноса, вырабатывания и блокировки тока; платину применяли при создании электрического телеграфа, лампы накаливания, а позднее - термокатодной лампы, равно как и в первых двигателях внутреннего сгорания – сначала для запальной трубки, а позднее для контакта магнето. В некоторых из этих самых первых сфер применения платина была вытеснена другими материалами, но появляется новый и более широкий спрос, и платина вновь укрепляет позиции. Сегодня платина в больших количествах применяется, например, в качестве катализатора в производстве азотной кислоты и отсюда в производстве огромных объемов удобрений для оптимизации выращивания продуктов питания, чтобы удовлетворить растущего потребности населения, а в реформинге сырой нефти платиновый катализатор помогает получить не только высокооктановый бензин, но и ряд промежуточных продуктов, необходимых для производства пластмасс, синтетических волокон, красителей и фармацевтических изделий. Производство оптического стекла и стекловолокна было бы невозможно без применения платины, а изобретение топливных элементов, благодаря которым завоевание космоса и полеты человека на Луну стали реальными, и которые применяются в наше время для получения электричества, также зависят от этого материала.

Пять сопутствующих платиновых металлов – палладий, родий, иридий, рутений и осмий – стали широко применяться позже, чем сама платина, но за последние пятьдесят лет они все более широко применялись в химической технологии, электротехнике и электронике.

Во всех этих сферах, как и во многих других, платиновые металлы играют особую роль в жизни человечества, и в этой книге авторы, совокупный опыт работы которых в компании Johnson Matthey составляет более девяноста лет, проследили их историю с того момента, когда в 1750 году впервые были открыты свойства платины. Данная работа имеет историческую важность, и, несомненно, вдохновит ученых и исследователей на поиски новых областей применения этого замечательного благородного металла, который по-прежнему столь важен в повышении качества жизни самыми разнообразными способами.

Одно из последних достижений - это применение комплексного соединения платины для производства лекарства, известного как Цисплатин, где платина, применяется либо как единственный компонент, либо, что гораздо чаще, в сочетании с терапевтическим лечением, и она активна в отношении нескольких типов опухолей в организме человека. Со времени этого открытия дальнейшие исследования привели и приводят к появлению ряда противоопухолевых лекарств, за которые будут благодарны многие больные, страдающие от рака.

Но нет конца продуктам, где применяется платина. Исследователи постоянно продолжают работу, и в результате усилий ученых, обширные знания которых способствуют достижению новых рубежей применения платины на пользу человечества, откроются новые возможности.

Да, платина – это благородный металл, и авторы, чья деятельность в основном была связана с этим металлом, понимали пользу ее применения для человечества, и ими выполнена благородная задача.

К глубокому сожалению, господин Дональд Макдональд, который в 1960 году внес первый вклад в создание истории платины, умер в возрасте 92 лет, когда эта книга, расширенная и дополненная современными фактами доктором Лесли Хантом, находилась в печати.



## Введение

Из всех химических элементов платина более других привлекала живой интерес самых выдающихся ученых с того момента, как на нее впервые обратили внимание в 1750 году. Ее высокая точка плавления и большие сложности, с которыми столкнулись при попытках использовать ее бесценные свойства, потенциально применяемые на практике, в течение долгих лет обескураживали многих талантливых людей, и история их борьбы является историей упорства и изобретательности. И только после открытия в 1803 и 1804 того факта, что природная платина состоит не из одного элемента, а содержит как минимум четыре других – палладий, родий, иридий и осмий – и после их определения и отделения появилась возможность получить платину с относительно высокой чистотой.

Затем появилась знаменитая работа Вильяма Хайда Волластона об изобретении процесса порошковой металлургии для приведения платины в ковкую форму, которая была опубликована только после его смерти в 1828 году и которая привела к началу промышленного применения.

После этого аффинаж и производство платины, а также изучение ее химии и металлургии, приняли более широкий характер, и в результате оживления интереса в Англии, Франции и Германии появились предприятия, а это привело к необходимости поисков новых источников этого минерала. Такое медленное, но постоянное развитие в течение почти двух сотен лет стало темой труда “История платины с древнего времени до 1880-х”, автором которого был мой старший коллега Дональд Макдональд; он был опубликован компанией Джонсон Матти в 1960 году. В основу этой книги положены результаты его многолетнего опыта работы с платиной, а также огромное и сложное изучение более ранней научной литературы на пяти языках и архивных материалов компании. В течение двадцати двух лет, прошедших между изданием этих двух книг, историками был выполнен значительный объем исследований, посвященных жизни и деятельности ряда людей, связанных с платиной. С согласия господина Макдональда, который, к нашему прискорбию, умер в то время, когда эта книга находилась в печати, я подготовил полностью обновленный и более объемный том и постарался отразить в ней историю металлов платиновой группы более подробно. Кроме того, масштабы производства и применения этих металлов с 1960 года увеличились почти в пять раз, так что сейчас они играют еще более важную роль на многих этапах и во многих сферах промышленного производства, как и в обычной жизни, и, таким образом, период описания увеличился почти на семьдесят пять лет и включил в себя открытие новых крупных источников сырья, а также новые области применения.

Данный том в основном сохраняет структуру книги Дональда Макдональда, но предоставляет значительно более подробный биографический материал о тех, исследователях, кто оставил след в истории платины; вы увидите также портреты многих из них, а я попытался осветить не только их личную мотивацию в выборе своей работы, но и влияние, которое они оказывали на других. Здесь я также постарался следовать указанию, сформулированному доктором Джонсоном в другом контексте. Во введении к своей книге “Жизнь Эдисона” он писал:

“Не упомянуть школу или мастеров, прославленных литературными трудами – это своего рода историческое мошенничество, вследствие которого честно заслуженная слава оскорбительно приуменьшена”.

Я выражаю благодарность большому количеству людей за то, что эта книга стала возможной. Во-первых, моим бывшим коллегам по Совету в компании Джонсон Матти за спонсорскую помощь в публикации, и затем доктору У. А. Смитону, надежной опоре и консультанту в вопросах истории науки за последние двадцать лет и более. Профессору Мелвину Ассельману из Университета Западного Онтарио, и доктору Джону Челдкотту, бывшему сотруднику Музея науки, которым я очень обязан за их настойчивые исследования

жизни и деятельности Волластона, а также покойному доктору А.И. Уэллсу за аналогичные исследования, связанные со Смитсоном Теннантом, доктору Питеру Коллинзу за его изучение Деберейнера и профессору Джорджу Кауфману за его исследования касательно российских ученых. Господину Макс Вуду и коммодору авиации Ф. Ж. П. Вуду я очень благодарен за информацию об их предке Чарльзе Вуде, который первым привез образцы платины в Англию, а доктору Ж. Р. Фишеру из Ливерпульского университета я обязан за сведения по раннему периоду истории добычи платины в Испанских колониях Южной Америки. Я признателен М. Роджет Кристоф за исследование раннего периода истории производства платины во Франции, а доктору Герману Реннеру – за предоставление подробной информации по истории первого периода существования DEGUSSA. Доктору Питу Бучаннан я выражаю признательность за кропотливое исследование ряда генеалогических проблем, а госпоже В. Е. Хардинг, которая до недавнего времени была библиотекарем компании Джонсон Матти, - за предоставление экземпляров тех публикаций, доступ к которым получить сложно. Я также получил возможность пользоваться архивами компании Джонсон Матти, включая длительную переписку Джорджа Матти, а также первыми протоколами Совета.

За готовность помочь в моих собственных исследованиях я счастлив сейчас выразить признательность библиотекарям и сотрудникам Британской библиотеки, Королевскому Обществу, Королевскому химическому обществу, Королевскому институту, Музею науки, Кембриджскому университету, Эдинбургскому университету, Институту горного дела и металлургии, Геологическому обществу, Музею Виктории и Альберта, Гайской больнице, Институту Уэлкама, Обществу друзей, Национальной библиотеке, Королевской Академии наук, Bundesarchiv, Wurttembergische Landesbibliothek, Pfalzische Landesbibliothek, Bayerischen Staatsbibliothek и Королевской шведской академии наук.

За ответы на мои многочисленные вопросы по конкретным пунктам касательно конкретных ученых или за предоставление ценной информации я также очень благодарен доктору Роберту Андерсону, доктору Роберту Баду, доктору Брайану Бауэру, доктору Джил Остин и господину Питеру Манну, которые являются сотрудниками Музея науки, доктору Уорвику Брею из Института археологии Лондонского университета, госпоже Ширли Бэри из Музея Королевы Виктории и Принца Альберта, господину Генри Волластону, профессору Морису Кросланду, профессору Сайрелу Стенли Смиту, господину Питеру Эмбри из Музея естественной истории, доктору Линдси Хьюс из Университета города Рединга, госпоже Уна де Фонтейн, господину Иан Фрейзеру, госпоже Энн Петри, госпоже Клэр Ла Корбеллер из Музея Метрополитен, Нью-Йорк, господину Джеймсу В. Кроуфорду, Президенту U.O.P., М. Оливеру Суле из Парижа, господину К.У. Максвеллу из компании Растенбург Платинум Майнс, профессору Арне Фредга из Шведской академии наук, господину Нейлс Грэму и доктору Фрод Галсбол из Копенгагена, господину У. Кунцу из DEGUSSA, господину Жан Пьер Савард из Парижа, доктору Кристофу Раубу из Швебиш Гмюнд, доктору Ф.У.Ж. Маккошу, господину Роберту Баркеру, доктору Жанет Катлер, господину Полу Вейдлингу, господину П.А. Ловетту и господину С.Т. Пейн из Инко Юроп, господину Грэму Дайеру из Королевского Монетного двора, господину Винсенту Ньюману, госпоже Барбаре Пайра, господину Вили Фуксу из Франкфурта, профессору Гиану Мария Гросс-Пьетро и доктору Донна Долденико из Турина, доктору Гансу Прешеру из Дрездена, мадам Тамара Пройд из “Мануфактуре национале де Сев”, доктору Ж.Г. Брижин и доктору И. Боку из Нидерландов и профессору Франциско Арагону де ла Груз из Мадрида.

Наконец выражаю признательность за щедрую помощь, полученную от моих коллег по Platinum Metals Review, моему секретарю госпоже Джулии Адамс, которая не жалела самоотверженных усилий при напечатании рукописи, и за ее многочисленные добавления и исправления, господину И.Е. Коттингтону за то, что читал корректуры, предлагал многочисленные исправления и подготовил поименный указатель, госпоже Сьюзен Эштон за большую библиотечную работу, за самоотверженную борьбу, которую ей пришлось вести с бесчисленными неверными ссылками в литературе и за подготовку предметного указателя,

госпоже Павле Кноповой за исследование в области патентов и за перевод с русского языка. И наконец, моя благодарность также выражается господину Х.Д. Смигу, генеральному управляющему Стэплс Принтерс Снт. Элбанс Лимитид за его живой личный интерес, проявленный при дизайне, оформлении и производстве этой книги.

Хаттон Гарден  
Лондон  
Июнь 1982 год

Лесли Б. Хант

## Оглавление

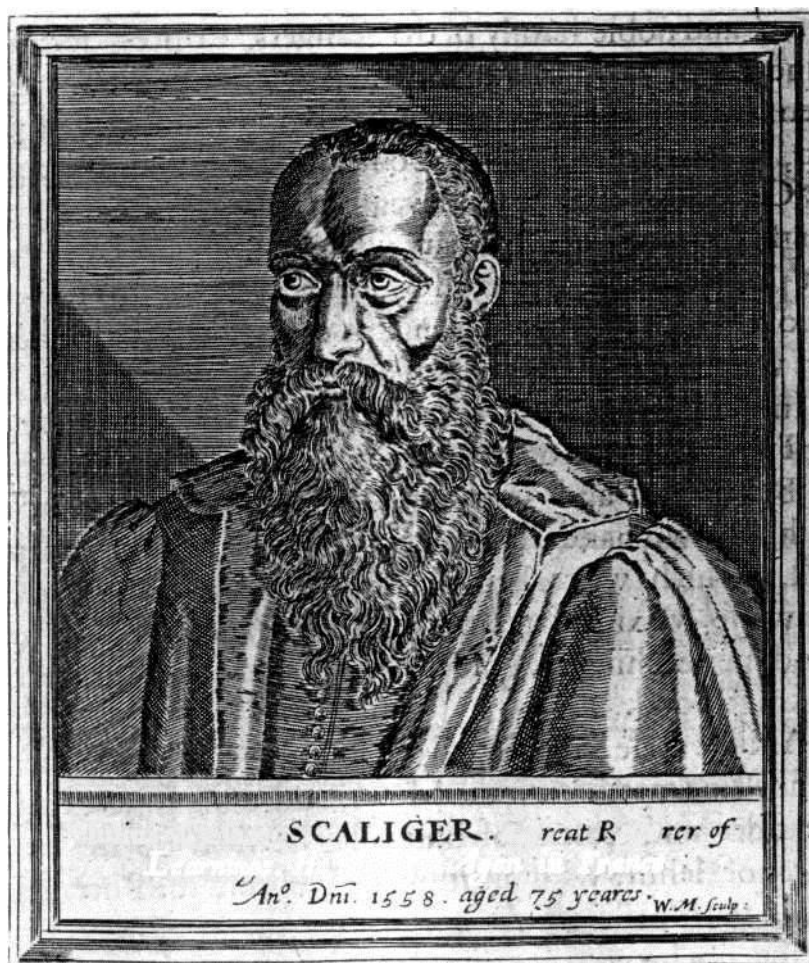
1. Начало истории
2. Платина Новой Гранады
3. Первые научные исследования свойств и природы платины
4. Первые попытки плавить и обрабатывать платину
5. Процесс с мышьяком и его использование французскими ювелирами
6. Платиновый век в Испании
7. Оживление интереса к платине и ее свойствам
8. Профессиональные ученые Лондона и их общества
9. Партнерство Смитсонна Теннанта и Вильяма Хайда Волластона
10. Отрасль платины во Франции после Революции
11. Прогресс в Англии после Волланда
12. Открытие и начало истории катализа
13. Образование российской отрасли платины
14. Платиновые металлы в химии начала девятнадцатого века
15. Плавка платины и новая металлургия Девила и Дебрея
16. Джордж Матти и создание британской отрасли платины
17. Развитие отрасли платины на Европейском континенте
18. Платиновые металлы в периодической системе
19. Использование платины в измерениях высоких температур
20. Извлечение платины и производство в Северной и Южной Америке
21. Расширение применения промышленного катализа с платиновыми металлами
22. Производство платиновых металлов в Советской России
23. Открытие самых больших в мире источников платины
24. История продолжается

Указатель имен

Предметный указатель

Джулиус Цезарь Скалиджер  
1484 – 1558

Первое известное упоминание платины в письменных источниках можно найти в *Exotericarum Exercitationum* Скалиджера, опубликованном в Париже в 1557 году. Во многом это был полемичный труд, критикующий великий труд другого итальянского ученого Хиронима Гардана, который дал определение, что металл - это “вещество, которое можно плавить и которое твердеет при остывании”



## Начало истории

*«Вещество, которое до сих пор не удалось расплавить огнем или любым другим испанским методом»*

Джулиус Цезарь Скалиджер

До настоящего века единственная форма, в которой самородную платину использовали для торговых целей – это крупинки, встречающиеся в воде аллювиальных месторождений, обычно вместе с золотом. Эти гранулы были металлическими и содержали примерно от 50 до 80 процентов платины, а оставшаяся часть состояла из других металлов платиновой группы: рутения, родия, палладия, осмия и иридия в различных соотношениях, вместе с определенным количеством железа, меди и других неблагородных металлов. В обоих случаях образцы содержали примеси тяжелых черных минеральных песков, таких как хромит и магнетит, полное отделение из которых произвести было трудно. Также присутствовало немного блестящих крупинок золота, а в первых образцах – всегда присутствовало несколько шариков ртути. Это был материал, с которым неизменно сталкивались первые мастера и ученые, и который ставил перед ними трудные задачи. Но скоро стало очевидным, что присутствие ртути было результатом попыток извлечь золото при помощи амальгамирования прямо на месте нахождения металла. Первые попытки обработки металла ограничивались отбором одиночных гранул, которые затем отбивали молотком или спаивали вместе. Все первые попытки расплавить материал всем объемом не увенчались успехом, и понадобились многие годы терпеливых исследований, а также и практические усилия череды блестящих ученых, прежде чем был получен ковкий металл.

## Египетские находки

Весьма сомнительно, что платину признавали отдельным минералом в древних цивилизациях. Случайные следы ее обнаруживаются среди артефактов Древнего Египта, а самым известным примером является небольшая полоска из природной платины на поверхности ящика среди многих иероглифических надписей, сделанных из золота с одной стороны и из серебра с другой. Его первоначальное происхождение – город Фивы, датированное ранее седьмого века до нашей эры. В 1900 году он был представлен на проверку Хранителю египетских памятников древности в Лувре французским ученым Марселин Бертлотом, который обнаружил, что один из знаков на той стороне, где расположены иероглифы из серебра, значительно отличается от других. Ряд тщательных анализов показали, что он почти не растворяется в царской водке – “очень необыкновенная стойкость к воздействию”, так он описал это свойство при составлении отчета в Академию наук (1) “превосходящая стойкость, свойственная золоту или чистой платине”. Он предположил, что, скорее всего, это сложный сплав, содержащий несколько металлов платиновой группы. Бертлот также не нашел доказательств, что египетский мастер заметил какое-либо различие между этим особенным металлом и серебром, которое он использовал для других знаков. Он был выбит таким же образом, и его появление среди других знаков, выполненных из серебра, было, вероятно, совершенно случайным – его просто приняли за серебро.

Со времени Бертлота было зарегистрировано много примеров присутствия платины в памятниках древних времен, и установлено, что они изготовлены в основном из россыпного золота, довольно часто из сложных сплавов осмия-иридия-рутения-платины или соединений. Их присутствие и состав были хорошо проверены Д. М. Огденом (2).

## Писатели-Классики

В течение ряда лет было сделано несколько попыток показать, что ссылки на платину можно обнаружить в литературных трудах древних греков и римлян. Первая из них – это диссертация итальянского ученого Дона Аджело Мария Кортиновиса под названием “Della

*Platina Conosciuta degli Antichi*”, написанная в 1778 и опубликованная в 1790 (3). В ней он попытался доказать, что слово “electrum” - природный сплав золота и серебра - часто применяемое в античные времена, также относилось и к платине.

В 1845 профессор Ж.С.К Швайгер (1779-1857) из города Галле, изобретатель гальванометра, после своей отставки написал большую работу “О платине старой и новой” (4), в которой он высказывает мнение, что предположение Кортиновиса поддержать невозможно, но описание, данное Плинием - “*plumbum album*” - белый свинец с таким же весом, как и у золота, в “Естественной истории”, книга XXXIV, глава 47, которое обычно относилось к олову, должно толковаться как платина. Он пошел еще дальше, предполагая, довольно подробно, что ссылка в “Путеводителе по Греции”, написанном путешественником и географом Паусанием во втором веке нашей эры, на *electrum*, “который встречается как природный продукт в песках Эридамос (Река По), и который чрезвычайно редкий и ценный”, обязательно должна истолковываться как “платина”. Швайгер также привлек цитату Гомера, который описывал, что дорогие доспехи Агамемнона в “Иллиаде” (Книга XI), были сделаны из полосок - “двенадцать из сверкающего золота и двадцать из олова”. Он считал, что олово – плохая защита от удара или копья и что они вполне могли быть изготовлены из платины.

Пять лет спустя французский химик по имени Паравей, в письме в Академию наук (5), снова утверждает, что “*Plumbum album*” Плиния, которую обнаруживали на золотых разработках Лузитании и Галиции в Испании, - это платина. Следуя этой теме много лет спустя, испанский физик Пина де Рубис (6) снова выдвигает точку зрения, что платина на самом деле стоит за словами Плиния “*Plumbum album*”, и что она была открыта в Испании до первого века нашей эры.

Более недавнее предположение о том, что “*adamas*” Плиния, описанный в его Книге XXXVII, Глава 15, в действительности был платиной, высказал Огден (2), и оно несколько больше соответствует действительности. Цитату читаем в переводе:

“*Adamas* – таково было название, данное сгустку золота, которое находили очень редко на копиях... твердость *adamas* неопишущая, как и его свойство побеждать огонь” (7)

Но последние слова по поводу этого весьма сомнительного аргумента в пользу гипотезы о том, что платины была известна в античные времена – это, вероятно, высказывание профессора Ж.Ф. Хили, который пишет в главе по природным металлам в своем последнем научном труде, посвященном этому предмету:

“Вторая группа: платина, иридий и осмий, не играют никакой роли в добыче или металлургии Древней Греции или Рима” (8)

## Первая европейская литература

Важно то, что в многочисленных книгах по металлургии, анализу и химии, написанными авторитетными и опытными аналитиками, которые начали появляться в Европе шестнадцатого века, когда это стало возможно благодаря изобретению книгопечатания, ссылок на платину нет. Например, в известных трудах Беренгуччо, Агрикола, Экера, Глаубера, Кункеля и Либавиуса нет даже намеков на такие ссылки, которые могли бы иметь хоть какое-то отношение к платине. Единственная возможная ссылка есть в многотомных трудах священника и историка из Богемии Богуслава Балбинуса (1621-1688), который в своей книге “*Mixcellanea Historica Regni Bohemia*”, опубликованной в Праге в 1679 году (9), сделал короткую ссылку:

“*Aurum album (argentum) asse jures, nisi pondus et quaedam tamen fulvedo per metallum fusa aliud svaderent) album aurum, induam, in montibus effosum, vidi non semel*”. (“Белое золото (которое, можно поклясться, является серебром, если бы не его вес и некоторый желтоватый оттенок, наполняющий металл, что убеждает в обратном) белое золото, я говорю, которое выкапывают в горах, я видел не раз”).

На этот абзац ссылается Мишель Бернхард Валентини (1657-1729), врач и ученый из Гиссена, Германия, который был избран членом Королевского Общества в 1717 году. В своей “*Historia Literaria Academie Naturae Curiosorum*”, опубликованной в 1708 году, он подчеркивает справедливость утверждения, сделанного Балбинусом:

“Кто бы поверил, что было открыто белое золото, полностью лишенное своего исконного цвета, но авторитетность этого доказывается репутацией отца-иезуита Балбинуса, который утверждает, что можно было бы поклясться, что это серебро, если бы не его свойства, присущие золоту, такие как его вес, ковкость, устойчивость к огню и азотной кислоте и его характеристика при растворении в царской водке”. (10)

Письмо по поводу образца белого золота от эрцгерцога Фердинанда Богемского, написанное в 1560 году Начальнику Монетного двора в Праге, приводится графом Каспаром Мария Штернберг (1761-1838) в его двухтомном труде по истории горного дела в Богемии, опубликованном в последние годы его жизни (11). Он предполагает, что замечания Балбинуса, возможно, и относились к этому образцу, но говорит, что золото никогда не добывали в горах Богемии.

---

#### EXERCITATIO LXXXVIII.

Quæ ad Metalla.

**M**ETALLVM, inquis, est quod liquefcere poteft: & cure-dit, durum manet. Obliroribi magni illius uicarij metal-lorum hæc exciderunt. Aurum metallorum rex est: Argentum uiuum tyrannus. Quod ex tua definitione metallum non erit. Est autem tyrannus. Quia cætera omnia abfumat. Plinius in uicefimo nono ita fcribit: Auro liquefcenti i Gallmæ carnes ad-miiceantur, abillis rapi. Itaque auri uenenum efle. Quod fi uerum est: fane fic prælentius atque commodius adipilcemur aurum e-fculentum, quam ex tua inani indicatine, aurum potabile. Præ-terea fcito, in Funduribus, qui tractus est inter Mexicum, & Da-riem, fodinas effe orichalci: quod nullo igni, nullis Hifpanicis ar-tibus hactenus liquefcere potuit. Adhæc non omnibus metallis uerbum, liquefcere, uidemus conuenire.

---

**Отрывок из комментария Скалиджера, имеющий отношение к природе металлов и отвергающее уверенность Кардана, с выводом о том, что в Южной Америке есть месторождения, содержащие “вещество, которое до сего времени невозможно расплавить огнем или практикой, применяемой в Испании”**

### Слухи из Нового Света

Таким образом, в то время как о платине в Старом Свете фактически можно сказать очень мало, слухи из Нового Света, по-видимому, начали доходить в Европу в течение шестнадцатого века. Самая первая из известных и твердо доказанных ссылок появляется в письменных трудах Джулиуса Цезаря Скалиджера, или Дела Скала, известного итальянского ученого и поэта. В 1551 году итальянский математик и философ Хиронимо Кардан опубликовал свой великий труд “De Subtilitate Rerum”, в котором объединил твердо установленные физические знания своего времени и некоторые прогрессивные гипотезы. В то время его современник Скалидджер имел самую высокую научную и литературную репутацию, которую можно было иметь в Европе, и написал ряд комментариев, включая комментарии на труд Кардана. Они – а именно, “Exercitationes” на книгу “De Subtilitate” – были опубликованы в Париже в 1557, и их отличительной чертой явились как энциклопедические знания, так и острополемический стиль (12).

Историческую ссылку на платину находим в главе 88. Кардан определил металл вообще как «вещество, которое можно расплавить и которое твердеет при остывании», и Скалидджер сделал все возможное, чтобы доказать его неправоту, сначала сославшись на ртуть, и затем на неплавкий металл – без сомнения, платину – о которой он слышал в Южной Америке. Далее приводится абзац, и важные части – первое и последнее предложение – даются в переводе:

“Вы говорите, что металл – это что-то, что можно расплавить, но когда он охлаждается, он остается твердым... Более того, я знаю, что в Гондурсе, районе между Мексикой и Дарьеном, есть копи, содержащие вещество, которое до сих пор невозможно



было расплавить огнем или каким-либо из Испанских способов. Таким образом, мы видим, что слово “расплавить” можно применять не ко всем металлам.”

Эта цитата вполне может иметь отношение к платине, хотя этот металл еще не был найден в природном виде в районах, упомянутых Скалиджером. Однако, вполне вероятно, что платиновые предметы перевозили по Испанской части Америки, и возможно, с ними были знакомы люди, живущие в стране между Мексикой и Дарьенским перешейком. С другой стороны, в период написания трудов Скалиджера, в Европе не было определенности по поводу географии этих регионов.

Следующий пример такой ссылки, связанной с Южной Америкой, встречается в главе о золоте и серебре в “*Historia Natural y Moral De Las Indias*”, опубликованной в Севилье в 1590 году иезуитским священником Хосе де Акоста (1539-1600), входившим в группу испанских миссионеров, отправленных в колонии в 1571 году. Вот как это звучит в современном переводе:

“Все же есть еще один вид, который индейцы называют *rapas de plata* и иногда они находят кусочки очень чистого материала, как маленькие округлые корешки, что столь редко в серебре, но обычно в золоте”.

Есть примечательная ссылка в книге Роберта Бойля “Химик-скептик”, которая была опубликована в Лондоне в 1661 году. Прочитывая абзац Акоста, он добавляет:

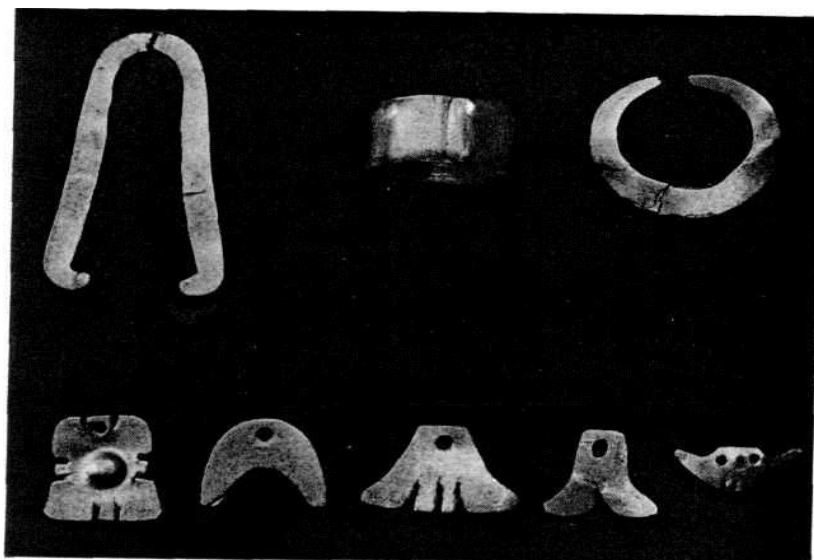
“Я сам видел комок материала, недавно вырытого, в каменистой части которого выросли, подобно деревьям, разные участки, но не золота, а (которому, возможно, минерологи поразились бы больше) другого металла, который казался очень чистым или не смешанным с какими-либо разнородными веществами, и некоторые были такие большие, как мой палец, если не больше. Но, сделав наблюдение такого вида, я в настоящее время не должен больше останавливаться на этом, хотя, возможно, стоило бы”.

Дальнейшее, и в равной степени неясное упоминание сделал Алонсо Барба, испанский священник, который, как и Акоста, провел много лет в Испанских Колониях. Он жил в известном районе добычи серебра Потоси и написал свою книгу “*Arte de los Metales*”, которая была опубликована в Мадриде в 1640 году на основании многолетних наблюдений и опыта. Он ссылается на “*Chumprí*”, называемый так из-за его серого цвета – это камень природы корунда с некоторыми свойствами железа. Он имеет довольно темный блеск; и его обработка трудна, поскольку он проявляет устойчивость к нагреванию. Его находят с черными сульфидами и рубинами-серебром в Потоси, Чоко и других местах.” (15)

Алхимик Иоганн Иоахим Бехер (1635-1682) в своей “*Physica Subterranea*”, опубликованной во Франкфурте в 1669, упоминает о фальсификации золота посредством “*smiridis hispanica*”, что позже прокомментировал Вильям Льюис в своем переводе «Химические труды Каспара Ньюманна», который был напечатан в Лондоне в 1759 году. В ходе значительных добавлений в оригинал работы Льюис написал о платине в сносках:

“Эти свойства, а также место, где ее находят, и запрет, который, как говорят, наложил на ее эксплуатацию король Испании, дают достаточно оснований предположить, что “*Smiris Hispanica*” у алхимиков, применяемая для увеличения золота, было не что иное, как платина или какой-то минерал, содержащий ее; более конкретно, как ясно заявил Бехер, это увеличение было действительно злоупотреблением; что золото, увеличенное таким образом, было бледным и хрупким; и что хотя оно выдержало все установленные анализы на настоящее золото, все же оно не выдерживало амальгамирования ртутью. Ртуть оставляла золото, но отвергала *Smiris* в форме красноватого порошка. Платина, смешанная с золотом, отбрасывалась таким же образом; хотя таким методом нелегко достичь идеального разделения” (16).

Этот *Smiris*, вполне возможно, представлял собой смесь необработанной платины и магнитного песка, но ко времени, когда Льюис сделал эти наблюдения, случаи находок этого необычного металла в Испанских Колониях становились все более известными. Однако задолго до этого индейские коренные жители северо-западной части Южной Америки интересовались этим новым минералом и использовали его свойства.



**Рисунок 1. Образцы ювелирных изделий из платинового сплава, найденные в районе Эмералдос в Эквадоре и находящиеся сейчас в Национальном музее в Копенгагене. Они насчитывают несколько веков до Испанского завоевания Южной Америки**

## **Индейцы Эквадора и Колумбии в доколумбовые времена**

Этот замечательный случай успешного применения платины в изолированной области Нового света в Северной и Южной Америке за много сотен лет до открытия этого континента стал известен в девятнадцатом веке после того, как Эквадор завоевал независимость от Испанского колониального правления. После нескольких лет внутренней вражды в 1865 году к власти пришел более способный и энергичный президент Габриель Морено и обратился за помощью в развитии страны к ряду ученых-иезуитов и преподавателей. Среди них был Теодор Вульф (1841-1924), немецкий геолог, привлеченный к написанию отчета о минеральных запасах страны, который остался там и стал профессором геологии в Кито. Исследуя береговой регион на северо-западе Эквадора, в департаменте Эсмеральдас и на участке, под названием Лагарто, Вульф выкопал из земли небольшие обработанные безделушки из золота и платины, которые, очевидно, были вымыты водой приливов из могильных курганов. Среди них был крошечный слиток из платины, который был взят на анализ; он содержал 84,95 процентов платины, 4,64 процента палладия, родия и иридия, 6,94 процента железа и немного больше одного процента меди. Другие образцы были из золотых сплавов, с содержанием лишь платины в небольших количествах.

Вульф, который опубликовал информацию о своих находках в 1879 году в последнем томе своего трехтомного труда, описывая свои путешествия (17), знал, что территория Эквадора раньше принадлежала Инкам на протяжении всего половины века до появления испанцев, и он сделал следующий вывод:

“Расу, которая знала, как получить сплавы, только что перечисленные мной, конечно, нельзя назвать нецивилизованной, и, по крайней мере, в металлургии эта раса была развита не ниже Инков, если мы предположим, что древние индейцы Лагарто сделали эту работу сами, а не приобрели эти предметы в процессе торговли. Присутствие платины в чистом виде и в сплаве с золотом — это твердое доказательство в поддержку первого предположения, то есть что это предметы местного изготовления”

Экспедиция в провинцию Эсмеральдос в Эквадоре в 1907 году, возглавляемая профессором Маршаллом Савиллом из Нью-Йорка, исследовала ряд больших могильных курганов на маленьком острове Ла Толита в устье реки Сантьяго. Здесь они раскопали

большое количество небольших ювелирных предметов, кольца, кулоны, крошечные маски филигранной работы, украшения для носа, ушей, губ и другое, некоторые из них были изготовлены в платине или из платины и золота, комбинированные друг с другом.

Профессор Савилл так докладывал об этом:

“Использование платины — это уникальная особенность жителей той части Южной Америки, которая простирается от этой провинции на север и углубляется в регион реки Чоко... На этом конкретном этапе древнего искусства люди провинции Эсмеральдос, кажется, стоят особняком“ (18)

Дальнейшие примеры искусства аборигенов в работе с золотом, а также и с платиной, были обнаружены на краю искусственно созданного кургана на острове Ла Толита в 1912 году и стали предметом более позднего отчета Вильяма Куртиса Фараби (1865-1925), выдающегося антрополога университета Пенсильванского музея, где хранится эта коллекция (19).

Описав огромное количество найденных там украшений бесконечно разнообразных форм и дизайнов он писал:

“Местные мастера-индейцы провинции Эсмеральдас были металлургами с выдающимися способностями, они были единственным народом, который изготавливал платиновые ювелирные украшения. В нашей коллекции вы увидите предметы из чистой платины, предметы с платиновой основой и с окладом из крошечных золотых шариков, вставленных так, чтобы образовать контур, и предметы, одна сторона которых была из платины, вторая — из золота”.

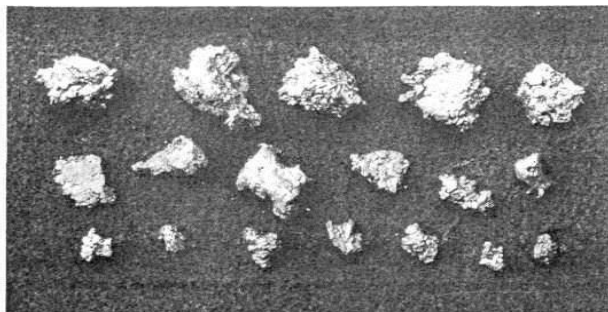
## **Первое применение порошковой металлургии**



**Рисунок 2. Доктор Паул Бергсу**

После того, как доктор Паул Бергсу отошел от руководства своим предприятием по вторичной переработке олова в Копенгагене, он сосредоточился на изучении многочисленных маленьких предметов из платины из Эквадора, которые были найдены во время промывки россыпного золота. Он не просто выполнял анализы этих украшений, но тщательным изучением кусочков металла на различных стадиях успешно установил, что метод их обработки - это искусный процесс спекания в присутствии жидкой фазы. Бергсу был также активным лектором и пропагандистом по научным тематикам и в 1959 году он был представлен к награде - Золотой медали Эрстеда Общества естественных наук Короля Дании.

Аналогичные предметы, найденные на побережье Эсмеральдос, в основном, у острова Ла Толита, активно изучал доктор Паул Бергсу, основатель завода плавки вторичного олова в Копенгагене, после того, как он отошел от управления своим предприятием в начале 1930-х годов. Бергсу не только провел ряд анализов многих небольших предметов, обнаружив, что содержание платины в них колебалось от 26 до 72 процентов с небольшим и количествами иридия и других платиновых металлов, небольшим количеством золота и серебра, но уделил большое внимание вероятному методу их изготовления.



**Рисунок 3. Гранулы платины. Датский национальный музей, Копенгаген**

**Несколько крошечных фрагментов платины, которые послужили Бергсу ключом к разгадке метода, применяемого коренными индейцами. Они были сначала покрыты золотым напылением и затем нагревались, при помощи трубки, на кусках древесного угля: расплавленное золото потом служило для их спекания, чтобы их можно было подвергать ковке.**

**Фотография любезно предоставлена Датским Национальным музеем, Копенгаген.**

Ключ к своему открытию он обнаружил в нескольких очень маленьких гранулах платины, которые были перемешаны с золотой пылью. Те гранулы, которые вы видите здесь, состоят из плоских кусочков весом от 1 до 20 граммов и явно видно, что они находятся в полуобработанном состоянии. Бергсу пришел к выводу, коренные индейцы применяли очень сложный прием порошковой металлургии – спекание в присутствии жидкой фазы – прием, который, как он признался, поразил его. Он написал предварительный отчет о своих находках в 1935 году в письме в Nature (20) и позже опубликовал монографию в Копенгагене, предоставив полное описание и приложив множество иллюстраций (21). Его коллекция образцов, включая полузаконченные гранулы, теперь находится в Датском Национальном музее. Он описал этот метод так, как представлял его сам:

“Небольшие крупинки платины смешивали с небольшим количеством золотой пыли, и маленькие части помещали на кусок древесного угля; когда золото течет, оно покрывает гранулы платины слоем золота... гранулы “просто

спекаются вместе”. Если кусок сейчас нагревать дальше при помощи трубки,... часть расплавленного золота проникает в платину, и одновременно с этим незначительная часть платины растворяется в расплавленном золоте.

Эта смесь золота и платины может выдержать легкий удар молотка, особенно в горячем состоянии. Чередую ковку и нагревание можно постепенно создать однородную структуру”.

Некоторые ювелирные предметы, изученные Бергсу, показывают следы платины, плакированной на золото либо с одной стороны, либо с двух сторон. И снова он считает, что небольшой кусок спеченного платинового сплава надо было поместить на шарик золота, нагреть и затем сплющить вместе, периодически отжигая. Полезные обзоры этой работы по металлургии платины доколумбового периода опубликовали Риве и один из его коллег в 1940-х годах. (22)

Более поздние исследования подтвердили концепции Бергсу и высокую степень мастерства коренных народов этой небольшой области Южной Америки при обработке природной платины. В недавно опубликованной работе Д.А. Скотта и В. Брея (23) авторы дают отчет об использовании современных приемов металлографии и аналитики для проверки образцов из Национального музея Дании и музея Museo del Oro в Боготе, Колумбия. Экспонаты из последнего источника - два кольца в нос, показанные здесь, состоят из природного сплава платины и железа (слева) и природного сплава меди, железа и платины с небольшими включениями осмиридия. Фотомикрограммы деталей некоторых образцов Берксу, как из первоначальных материалов, так и законченные изделия, ясно показывают присутствие частиц платины в золотой матрице.

К сожалению, лишь некоторые из находок платины из Эквадора или соседней Колумбии имеют установленный археологический контекст, большинство из них было найдено во время раскопок охотниками за сокровищами и грабителями захоронений. Есть также доказательство, что некоторые платиновые предметы были завезены из промышленных районов и перемещались либо в южном направлении вдоль побережья, либо вглубь к горам Анды. Поэтому датирование затруднено, но большинство экспонатов из платины, которые были привезены в музеи с участка острова Ла Толита, были подвергнуты анализу радиоактивным углеродом и датируются в пределах первого-четвертого веков нашей эры, в то время как платину отвергли, вероятно, в начале девятого века, хотя ювелирные украшения, которые продолжали изготавливать в этом районе вплоть до периода завоевания, предположительно включали и предметы из платины (23).

Но прошло много лет, прежде чем испанские поселенцы в Южной Америке снова открыли источник платины и еще больше лет, прежде чем европейским ученым удалось превратить ее в плавкий и полезный металл.



**Рисунок 4. Два платиновых украшения в нос, сделанные индейцами Колумбии. Слева – это природный сплав из железа и платины с небольшими включениями платины, видимыми на поверхности; справа – кольцо в нос, сделанное из природного сплава меди и платины с небольшими включениями осмиридия.**

## Библиография к главе 1

- 1 M. Berthelot, *Compt. rend.*, 1901, **132**, 729–734; *Ann. Chim.*, 1901, **23**, 5–32
- 2 J. M. Ogden, *J. Hist. Met. Soc.*, 1977, **11**, (2), 53–71
- 3 A. M. Cortinovis, *Opuscoli Scelti sulle Scienza e sulle Arte*, 1790, Tom XIII, (4), 217–242
- 4 J. S. C. Schweigger, *J. Prakt. Chem.*, 1845, **34**, 385–420
- 5 C. de Paravey, *Compt. rend.*, 1850, **31**, 179
- 6 P. de Rubies, *An. Soc. Espanola Fisica y Quimica*, 1915, 420–433
- 7 Pliny, *Natural History*, Book XXXVII, Chap. XV, 55–60; Loeb edition, 207–209
- 8 J. F. Healy, *Mining and Metallurgy in the Greek and Roman World*, London, 1978, 35
- 9 Bohuslav Balbinus, *Miscellanea Historica Regni Bohemiae*, Prague, 1679, Book I, Chap. XIV, 40
- 10 M. B. Valentini, *Historia Literarum S.R.I. Academiae Naturae Curiosorum*, Giessen, 1708, 12
- 11 Graf K. Sternberg, *Umriss einer Geschichte der Böhmischem Bergwerke*, Prague, 1837, Vol. I, Part 2, 38–41
- 12 J. C. Scaliger, *Exotericarum exercitationum liber quintus decimus de Subtilitate ad Hieronymum Cardanum*, Paris, 1557, 134–135
- 13 J. de Acosta, *Historia Natural y Moral De Las Indias*, Seville, 1590, Book 4, Chap. 4, 201; *The Naturall and Morall Historie of the East and West Indies*, Trans. E. Grimston, London 1604, 212
- 14 Robert Boyle, *The Sceptical Chymist*, London, 1661, 371–373; Everyman edition, London, 1964, 198
- 15 Alonso Barba, *El Arte de los Metales*, Madrid, 1640, Chap. XIII, 12
- 16 W. Lewis, *The Chemical Works of Caspar Neumann*, London, 1759, 43
- 17 T. Wolf, *Viajes Cientificos por la Republica del Ecuador*, Vol III, *Memoria Sobre la Geografia y Geologia de la Provincia de Esmeraldas*, con una Carta Geografica, Guayaquil, 1879
- 18 M. H. Saville, *Verhandlungen XVI Internat Amerikanisten Kongres*, Vienna, 1908, **2**, 331–345
- 19 W. C. Farabee, *Museum Journal, Univ. Pennsylvania*, 1921, **12**, 43–52
- 20 P. Bergsøe, *Nature*, 1936, **137**, (1), 29
- 21 P. Bergsøe, *The Metallurgy and Technology of Gold and Platinum among the Pre-Columbian Indians*, Ingenioervidensk. Skr. (A44), Copenhagen, 1937
- 22 P. Rivet, *Revista Inst. Etnologico Nacional*, 1943–4, **1**, 39–45; P. Rivet and H. Arsandaux, *Trav. et Mem. Inst. d'Ethnologie*, 1946, **39**, 113–115
- 23 D. A. Scott and W. Bray, *Platinum Metals Rev.*, 1980, **24**, (4), 147–157

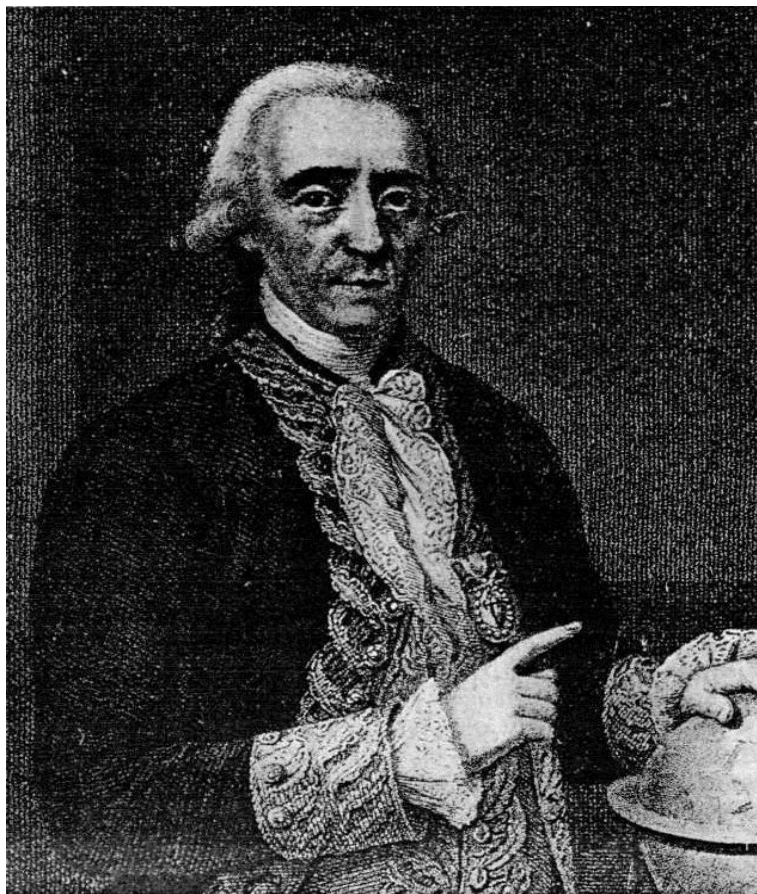


Рисунок 1. Дон Антонио де Уллоа (1716-1795)

Испанский морской офицер, астроном и математик, который был членом французской экспедиции в Эквадор в 1736-1743 годы. В журнале его путешествий, опубликованный в 1748 году в Мадриде и вскоре переведенный на другие языки, можно найти упоминание нового материала – платины, и это незамедлительно вызвало интерес ученых Европы.

## 2 Платина Новой Гранады

*“Эта платина - камень такой прочности, что с трудом раскалывается под ударами на наковальне. Он не поддается кальцинированию и трудно извлечь металл, который он содержит, даже ценой больших усилий и издержек”*

Антонио де Уллоа

Из предыдущей главы у нас казалось бы, нет сомнений в том, что платина, которая начала появляться в Европе из Испанских колоний Южной Африки в середине восемнадцатого века, во-первых, стала извлекаться хоть в каком-то количестве, и, во-вторых, привлекла внимание ученых. Источником ее была западная часть территории, которая сейчас известна под названием республика Колумбия, но прежде, чем приступить к изучению ее истории, читателю необходимо получить некоторые знания политической ситуации того времени. Вслед за открытием Колумбом Северной и Южной Америки испанцы в первые годы шестнадцатого века за сравнительно короткий период времени расселились на обширной территории и Северной и Южной Америки, а португальцы в то

же время колонизировали Бразилию. После нескольких стычек владения этих двух стран определялись по линии, которую обозначил Папа Борджии Александр VI/ в 1494, которая шла на север и юг вдоль более- менее сорок седьмого градуса долготы от устья Амазонки до южной Бразилии. Испанцы продолжали расширять свои владения к западу от этой линии и исключали поселение в них всех других народов, а также и торговлю с ними. Важно понять этот общий запрет на торговлю и экспорт, потому что позже в нашем повествовании мы обнаружим, что некоторые авторитетные источники говорят, что добыча и экспорт платины были запрещены определенными правительственными действиями, а другие источники с явно тем же статусом, отрицают, что с этой целью были выпущено какое-то специальное законодательство. Эти две точки зрения совместимы, если на самом деле этот запрет был действителен в отношении экспорта в неиспанские пункты назначения, но был лишь одним пунктом общей торговой исключительности.

Испанские территории к северу от Панамского перешейка образовывали вице-королевство Новая Испания, а территории на Перешейке и к югу от Перешейка – Вице-королевство Перу, столицей первого была Мехико, а последнего – Лима. В 1718 году по стратегическим причинам, вызванным нападениями других стран Карибского бассейна, из Перу было выделено вице-Королевство Новая Гранада, с центром в городе древних индейцев Санта Фе де Богота, теперь столица Республики Колумбии, сохранив в своем названии только последнее слово. Это Вице-Королевство было подавлено в 1722 году, но возродилось в 1740. В него входили Перешеек и области северо-запада Южной Америки, и там находились все области, имеющие отношение к месторождениям платины. Империей управлял из Испании Консул через Государственного секретаря. В этом органе управления накопились огромные архивы, которые сохранились до сих пор в Севилье, и в них можно обнаружить множество ссылок на платину.

Помимо разнообразных небольших и строго локальных находок, главные месторождения металла находятся в южной части района Чоко, который представляет собой узкую и длинную полосу территории страны между главными Кордильерами Андов и Тихим океаном. Довольно скоро в своих исследованиях побережья испанцы узнали, что в Чоко есть золото, но доступ вглубь этого района был трудным, вкуче с высокими температурами и очень сильными дождями в окружении непроходимых джунглей и болот, извилистых рек, не говоря уже о враждебно настроенных коренных жителях. К 1560-м годам несколько небольших экспедиций в бассейны рек Аtrato и Сан Хуан, где, в конце концов, были сделаны самые богатые находки платины, также сообщили о запасах золота, и без сомнения, слухи, дошедшие до Джулиуса Цезаря Скалиджера, о котором говорилось в предыдущей главе, имели свое начало в этих эскападах.

Но лишь примерно в 1690 году Чоко был по-настоящему обжит и усмирен, что произошло через два века после начала завоевания, почти немедленно началось исследование минеральных источников. В течение следующих двадцати лет число испанских эмигрантов увеличилось, как и ввоз рабов из Западной Африки для работы на россыпных месторождениях (1).

Эти месторождения золота - великая цель конкистадоров – входили в число богатейших в мире, известных в тот период, и их разрабатывали интенсивно, но неудобство, вызванное присутствием платины, очевидно, скоро стало очевидным. Она концентрировалась с золотом при промывке, в форме белых гранул, похожими на мелкую дробь, и содержала тяжелый черный магнитный песок, так что для ее отделения требовалось много труда, применяя либо продолжительное амальгамирование – дорогой и непопулярный метод, поскольку золотоискатели считали получение ртути тяжелым делом, а саму ртуть малоэффективной, – либо кропотливым и трудоемким отделением вручную. Она встречалась в россыпных месторождениях в различных количествах, и чем больше было соотношение платины к золоту, тем меньше было желания разрабатывать месторождение, и в некоторых случаях по этой причине от разработки отказывались.



Испанцы называли этот белый металл “Platina”, уничижительно-уменьшительное от “plata”, так они называли серебро, и этот металл стал известен как Platina del Pinto, небольшая речка возле Попаяна в Новой Гранаде, название, которого больше нет. Он также был известен как “oro blanco” – белое золото, или “juan blanco”. В местных архивах есть первое упоминание платины в 1707 году, к этому времени она применялась для фальсификации золота, и был издан указ, запрещающий эту практику (1). Несмотря на это ограничение и другие законы, влекущее за собой конфискацию и штрафы для того, кто будет уличен в применении этой практики, такая практика подмешивания к золоту продолжалось много лет, но вплоть до 1780-х считалось, что сама платина не имеет ценности, и от нее избавлялись, выбрасывая обратно в реки или рассыпая на землю. Некоторые считали, что этот досадный металл является своего рода несозревшим золотом, и что он лежал в земле недостаточно долго, чтобы созреть и приобрести желтый цвет.

Однако, думается, что, по крайней мере, незначительное количество платины все же находило полезное применение, весьма вероятно, методом, первоначально изобретенным коренными индейцами, как было описано в главе 1. По-видимому, инки, которые занимали территории, сейчас известные как Колумбия, задолго до испанских завоевателей приняли эти методы, чтобы изготовить разного рода украшения, и что несколько предметов было изготовлено аналогичным образом испанскими мастерами. По словам алхимика Хуана Фагеса и Вирджилия, в неких записках Маркиза де лос Кастиллио содержится упоминание о подарке, сделанном примерно в 1730 Дону Жоргу де Виллалонга, Вице-королю Новой Гранады “о щите против ударов рапиры и комплекте пряжек из платины, хотя утверждают, что в ней не было достаточного сцепления и что он хрупкий, но тяжелее золота, с которым ее смешивали в качестве шлака на коях в провинции Читаро в районе Чоко”.

Еще одно доказательство можно найти в одном из писем Королевского общества, написанным в 1750 году доктором Вильямом Браунриггом, о котором мы подробно расскажем в главе 3. Здесь он упоминает:

“Испанцы имеют способ его плавки либо в отдельном виде, либо при помощи флюса, и отливают его в форме эфесов, застежек, табакерок и других полезных вещей” (3).

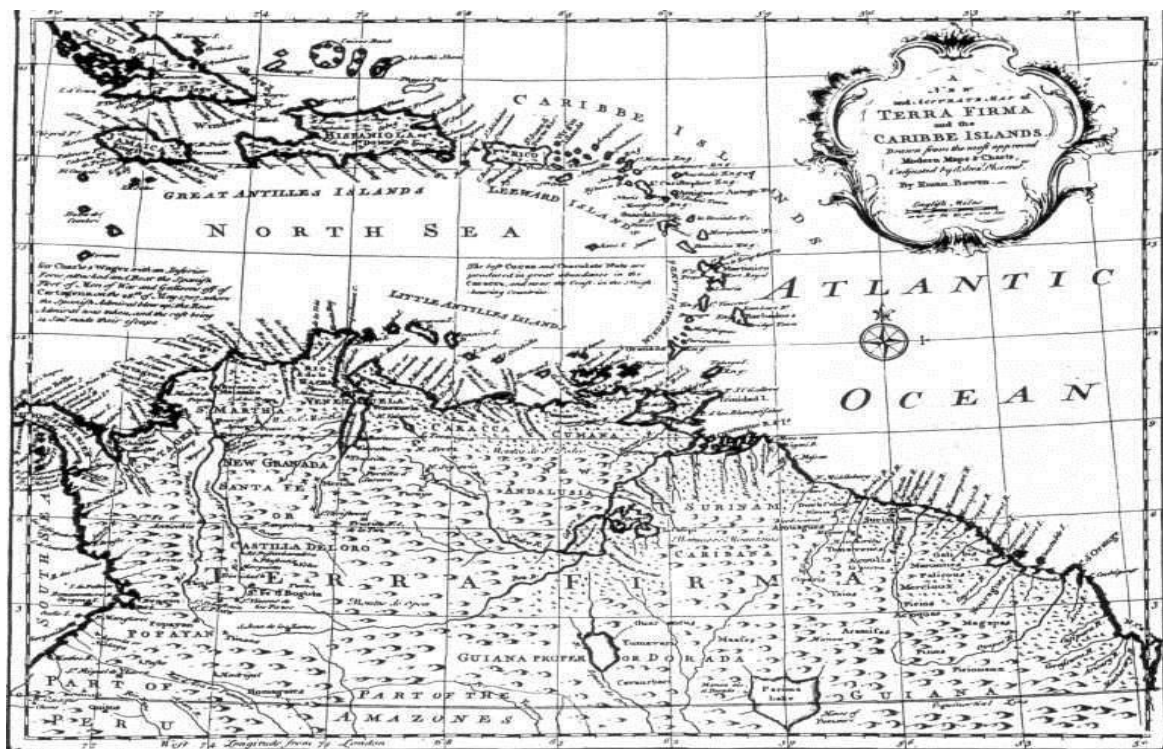


Рисунок 2. Карта Новой Гранады

Карта, датированная примерно 1730 годом, показывающая территорию Новой Гранады в северо-западной части Испанских колоний Южной Америки. Платина из района Чоко вблизи Тихоокеанского побережья контрабандой вывозилась из порта Картагена, в основном на Ямайку, контролируемую Британией.

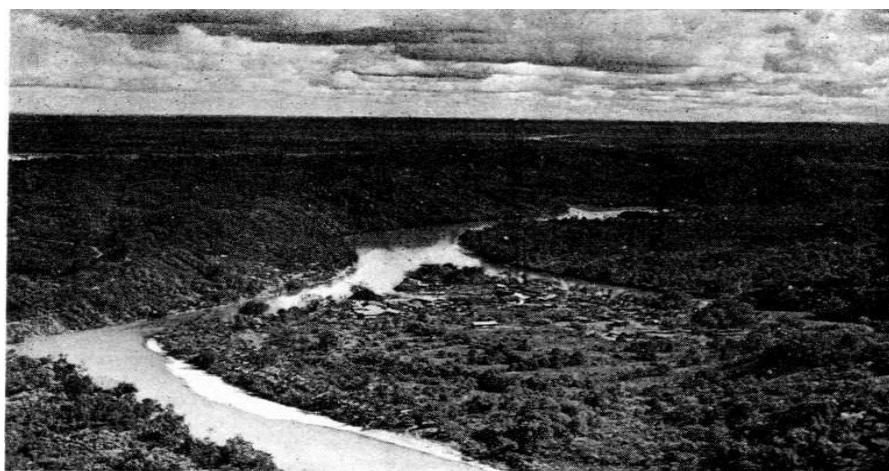


Рисунок 3. Малодоступный район Чоко

Малодоступный район Чоко в Новой Гранаде, в которой испанскими конкистадорами были открыты месторождения платины в конце семнадцатого века. Здесь можно видеть слияние рек Сан Хуан и Кондото, где в аллювиальном золоте встречалась платина с очень разнообразным, иногда очень высоким содержанием.

## 2.1 Путешествия и открытия Антонио де Улоя

Однако первым человеком, познакомившим Европу со словом “Платина”, был молодой испанский морской офицер по имени Антонио де Улоя, и это произошло самым косвенным образом. В 1730-х годах одним из вопросов, которые обсуждали астрономы, был вопрос о том, была ли земля сплюснутым сфероидом, как предсказывал Ньютон, или вытянутым сфероидом; иначе говоря: была ли она сплюснутой или заостренной на

полюсах. Чтобы это решить, необходимо было измерить длину градуса долготы на экваторе и еще раз где-нибудь как можно ближе к полюсам. Академия наук в Париже взяла это дело в свои руки и организовала одну экспедицию в Лапландию, что на севере Швеции, возглавляемую известным математиком Маупертиусом, а Людовик XV, со своей стороны, просил разрешения у своего дяди короля Испании Филиппа V отправить другую миссию для в Кито. Запрет на присутствие иностранцев в Испанских колониях был ослаблен в период правления Бурбонских королей Испании, и такое разрешение было получено с оговоркой, что в делегацию следует включить двух морских офицеров с научной подготовкой. Следовательно, экспедицию, возглавляемую французскими географами и Шарлем Марией де ла Кондамином (1701-1774) и Пьером Бугаром (1698-1758), должны были сопровождать Дон Жорж Жуан и Дон Антонио де Улоя, в тот период им было соответственно двадцать один и девятнадцать лет, оба получили звание лейтенантов. Они покинули Испанию в мае 1735 года и подождали своих французских коллег в Картагене. Вся группа прибыла в Кито в мае следующего года. Проведя многочисленные наблюдения в очень трудных условиях, Улоя провел много времени, исследуя территорию перед тем, как отправиться в обратный путь, обогнув мыс Горн. К северу от Азорских островов их корабль был захвачен английскими каперами, им удалось ускользнуть, однако они были вновь захвачены, на сей раз британским военным судном, когда они достигли Луизбурга в Новой Шотландии в августе 1745 года. Улоя и его товарищи были арестованы и конвоированы в Лондон, где Адмиралтейство конфисковало все его бумаги. Однако ему помогли Мартин Фолкс, бывший в то время Президентом Королевского общества, и Вильям Ватсон, которому позднее суждено играть одну из главных ролей в открытии платины. Улоя был избран Членом Королевского научного общества в 1746 году, все бумаги были ему возвращены, и в том же году ему разрешили вернуться в Испанию. Здесь он составил отчет об экспедиции, опубликовал его в Испании в 1748 году (4) и вскоре перевел на несколько других языков. Десяток экземпляров были отправлены членам Королевского общества в Лондон, и, несомненно, также ученым других европейских стран.

*Lib. VI. 606 RELACION DE VIAGE*  
*Cap. X.* regularmente mientras los unos estàn lavando se emplean los otros en cortar Material; y así no tienen lugar de parar los Lavaderos. La Ley de este Oro es por lo regular de 22. Quilates; alguno passa de ella, y llega hasta 23; y por el contrario baxa tambien, aunque no es comun que sea menos de 21. Quilates. En el Partido del Chocò, haviendo muchas Minas de Lavadero, como las que se acaban de explicar, se encuentran tambien algunas, donde por estar disfrazado, y envuelto el Oro con otros Cuerpos Metalicos, Jugos, y Piedras, necesita para su beneficio del auxilio del Azogue; y tal vez se hallan Minerales; donde la Platina (Piedra de tanta resistencia, que no es facil romperla, ni desmenuzarla con la fuerza del golpe sobre el Yunque de Acero) es causa de que se abandonen; porque ni la calcinacion la vence, ni hay arbitrio para extraer el Metal, que encierra, sino à expensas de mucho trabajo, y costo. Tam-

Рисунок 4. Отрывок из книги Дона Антонио де Улоя с описанием обнаружения платины в разработках аллювиального золота в районе Чоко.

Именно в этой книге была сделана ссылка на платину и перевод соответствующего абзаца, которым начинается эта глава, был зачитан Ватсоном Королевскому Обществу в 1750 году. В более современном варианте читаем:

“В районе Чоко есть много копей “lavadero” или промывного золота, подобные тем, которые мы только что описали. Есть также несколько таких копей, где надо использовать ртуть, золото покрыто другими металлическими веществами, камнями и битумом. Несколько копей было брошено по причине присутствия платины, вещества такой стойкости, что, когда его помещают на стальную наковальню и ударяют, его отделить непросто; не поддается оно и отжигу; поэтому металл, находящийся внутри этого неподатливого материала, можно отделить только ценой бесконечных усилий и нагрузки”.

Общий руководитель экспедиции Пьер Богур также кратко упомянул платину в своем собственном отчете “La Figure de la Terre”, опубликованном в Париже 1749 году. Описывая процесс отделения золота от песчаного материала применением экстрактов некоторых растений, он писал:

“Иногда они также прибегают к совершенно иному ингредиенту: они используют ртуть, и также они часто должны делать это в Чоко, когда этот металл смешан с платиной, своего рода это пириты, характерные для этого района”. (5)

## **2.2 Ирландский натуралист Вильям Баулз**

Часто утверждается, что Уллоя привез образец платины домой в Мадрид, но реальных доказательств этому факту нет. Однако его книга и дальнейшие путешествия оказали значительное влияние на первые научные труды по платине. После возвращения в Мадрид Уллоя, теперь произведенный в лейтенант-генералы Испанского флота, получил заказ от короля Испании Фердинанда VI предпринять обширное путешествие по Европе для изучения научного прогресса, и за период с 1750 по 1752 он посетил Францию, Голландию, Данию и Швецию. Возвращаясь через Париж, он познакомился с ирландским натуралистом Вильямом Баулзом, (1705-1780) и предложил ему войти в Испанское правительство. Баулз оставил свою родную страну в 1740 году, проведя все годы до этой встречи в изучении минеральных и растительных источников Франции, и Уллоя понимал потенциальную ценность его опыта для руководства рудниками Испании. Баулз принял это предложение и провел оставшуюся часть жизни на своей новой родине.

В 1753 году в начале своей работы в Испании он получил от Министра колоний в Мадриде небольшой сверток с платиной, а также и записку следующего содержания:

“В епархии Попаян, Епископа Лимы, есть несколько золотых месторождений, среди них есть один под названием Чоко. В той части гор, где этот район расположен, есть в больших количествах своего рода песок, который жители страны называют платиной или белым золотом”.

Первая страница диссертации по платине ирландского натуралиста Вильяма Баулза, приглашенного Доном Антонио Улоя для руководства испанскими месторождениями. Перед тем как описать свои эксперименты, которые он провел в 1753 году, он предупреждал против мошеннического использования платины и “проникания ее в торговлю”. Позже он проявлял больше энтузиазма по поводу потенциальной ценности и областей применения платины. Книга была посвящена королю Карлосу III.

155

DISERTACION SOBRE LA PLATINA Y LOS  
ANTIGUOS VOLCANES DE ESPAÑA.

En 1753 el Ministerio me hizo entregar una porcion suficiente de Platina con orden de hacer mis experiencias, y decir mi parecer acerca del uso bueno ó malo que podía tener. El saquillo de Platina venia acompañado de la nota siguiente. *En el Obispado de Popayan, sufraganeo de Lima, hai muchas minas de Oro, y entre ellas una que se llama Chocó. En una porcion de la montaña en que está hai gran cantidad de una especie de arena que los del país llaman Platina, y Oro blanco.*

En mi vida había oído hablar de tal arena, y comenzando á exâminarla hallé que era una materia muy pesada, y que tenía mezclados varios granos de oro de color de hollin. Separados éstos quedaban los granos de la Platina como municion menuda ó perdigones de plomo, y con mas propiedad se parecía en el color á aquel semimetal que los Alemanes llaman *Speis*, el qual es un régulo de Cobalto que se halla muchas veces enclavado en el *Safre* <sup>1</sup>. El peso de la Platina me sorprendió, por que efectivamente es mas pesada que el oro de veinte quilates. Puse algunos granos sobre un yunque, y batiéndolos con un mar-

V 2

tí-

(1) Quando se trate del Cobalto de Aragon se verá lo que es *Safre*.

Рисунок 5. Первая страница диссертации по платине ирландского натуралиста Вильяма Баулза

Министр попросил Баулза дать ему совет об ее использовании – хорошем и плохом – где ее можно было бы применить, и, проведя ряд опытов с этим новым минералом, включая определение его высокой плотности, его нерастворимости в простых кислотах и его смешиваемости с золотом, он дал отчет:

“Платина – это металлический песок, который своеобразен, и который может быть вредным для мира, поскольку он легко смешивается с золотом, и хотя при помощи химии легко найти средство определения факта мошенничества и разделить эти два материала, поскольку такое средство находится в руках лишь немногих людей, и так как алчность – это всеобщее зло, соблазн велик, а средство обмана простое и легкодоступное, может возникнуть великая опасность при попадании платины в торговлю.” (6)

## 2.3 Фальсификация и контрабанда



Рисунок 6. Образец поддельной монеты

**Предупреждение, выраженное Вильямом Баулзом, не было лишено оснований. Уже с 1763 года нечестные работники монетных дворов в Боготе и Попаяне начали подделывать золотые монеты, применяя платину и последующее ее золочение. Это - образец поддельной монеты в 8 эскудо, датированный 1778 годом, с бюстом короля Карлоса III.**

Правительство обратило внимание на этот отчет и подтвердило запрет на экспорт платины из Новой Гранады в Европу, но было слишком поздно предотвратить мошенническое использование или остановить оживленную контрабандную торговлю, которая простиралась от Картегана до Ямайки, главным образом с британскими купцами. Один пример тому можно найти в письме видного лондонского минеролога Эммануэля Мендеса да Коста, которое было зачитано в Королевском обществе в декабре 1750 года:

“В январе 1742-3 года в военном корабле из Ямайки были привезены несколько слитков (как полагали) золота, переданного от различных купцов этого острова своим различным адресатам здесь, как слитки золота. Эти слитки имели тот же удельный вес, или скорее, немного больше чем у золота, и были аналогичны этому металлу по цвету, гранулам и т.д. Часть одного из этих поддельных слитков была отправлена на монетный двор для проверки, и было обнаружено, что он на двадцать один карат три грана хуже Стандарта.” (7)

Другими словами, эти слитки содержали некий материал, который был лишь на 10 процентов золотом, а остальная часть предположительно была платиной.

Подобный же случай был описан в отчете Вильяма Браунригга, о котором будет рассказано гораздо подробнее в следующей главе, в одном из его писем Королевскому обществу в 1750 году:

“Мне рассказывают, что некий господин Орд, представитель Компании Южных морей, взял в уплату от нескольких испанцев золото ценностью 500 1 фунт стерлингов, которое, будучи смешанным с платиной, было таким хрупким, что он не мог от него избавиться, также не мог он его рафинировать в Лондоне, поэтому для него оно был совершенно бесполезным.” (3)

Другой формой мошенничества было использование платины в чеканке монет. Были обнаружены образцы колониальных эскудо и знаменитых дублонов, изготовленных из платины с последующим золочением, чтобы придать вид подлинного золота, которые датированы 1763 годом и позже, и эта практика также применялась в Испании, начиная с конца 1770. Эти подделки изготавливались нечестными рабочими монетных дворов в Попаяне и Санта Фе де Богота и позднее, естественно, в Мадриде и Севилье, применяя подлинные штампы для чеканки золотых монет.

## 2.4 Ученые записки Леблонда



Рисунок 7.

Лучшее описание тех мест, где находили платину и истории ее открытия, появилось только спустя несколько лет, когда в Академии наук в Париже был зачитан доклад. Это было в июне 1785 года, и когда через несколько месяцев ученые записки были опубликованы в *Observation sur la Physique* Розьера (9), автор указывался инициалами “M.L.” и эта анонимность сохранялась многие годы. Однако в 1969 году доктор В.А. Смитону удалось идентифицировать имя автора – это москвич Жан Баптист Леблонд (1747-1815), который провел несколько лет в Южной Америке и привез домой в Париж не меньше 200 фунтов платины, почти наверняка, нелегально (10), которые он затем пытался продать в Англии, воспользовавшись услугами сэра Джозефа Банка, Президента Королевского научного общества.

Леблонд написал в своих записках, что единственные расположенные в тех в окрестностях участки, где платина встречалась в значительных количествах, были две провинции Новита и Читара в районе Чоко. Золото и платина встречались в смешанном виде в аллювиальных месторождениях, и гранулы того и другого были примерно одного размера. Соотношение этих двух металлов в разных местах было разным, и, по словам Леблонда, на фунт золота второй металл мог составлять одну, два, три, четыре и даже больше унций. Чем больше пропорция платины к золоту, тем меньше было намерения разрабатывать месторождение, от него могли даже отказаться, поскольку чем больше было платины, тем меньше золота можно было получить, затратив одинаковое количество усилий и средств. Золото и платину получали вместе, промывая их, и затем отделяли гранулу за гранулой, пользуясь лезвием ножа или другими аналогичными средствами на очень гладкой доске, а последние стадии достигались с помощью амальгамирования ртутью. Весь выпуск золота, как утверждал Леблонд, шел на два монетных двора в Санта Фе де Богота и Попайян, где происходило еще одно, очень тщательное отделение оставшейся платины:

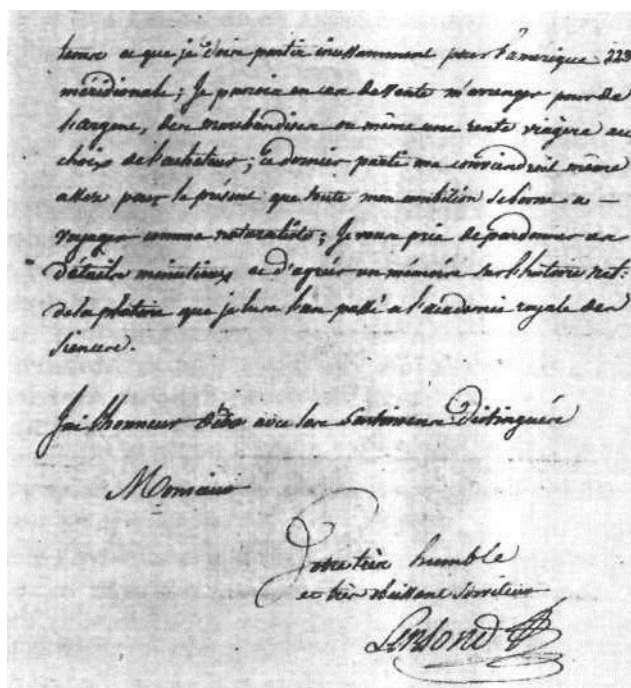


Рисунок 8. Заключительная часть письма от Жана Батиста Леблонда от 30 июля 1780 сэру Джозефу Банксу.

Заключительная часть письма от Жана Батиста Леблонда от 30 июля 1780 сэру Джозефу Банксу, который вскоре стал Президентом Королевского научного общества. В нем он пытается избавиться от 200 фунтов платины, которые он привез в Париж, и просит Банкса “принять записки по естественной истории платины, которые я читал в прошлом году в Академии наук”

**Фотография предоставлена попечителями Британского музея.**

“Королевские чиновники хранят его, и когда у них набирается достаточное количество, они едут в сопровождении свидетелей, выбрасывать его в реку Богота в двух лигах от Санта Фе, или в Кауку, которая в одной лиге от Попаяны; это было благоразумным и целесообразным решением правительства, которое вдобавок, запрещает ее экспорт, чтобы предотвратить мошенничество, возникающее от плавки его с золотом; думается, что сегодня его отправляют в Испанию. Раньше делали сплав с различными металлами, таким как медь, сурьма и т.д. но сейчас это больше не делают из-за трудовых затрат, всегда дорогих в Америке, что значительно повышает стоимость, фактически не улучшая практичности”

Леблонд полагал, что платина рождается в горах, поскольку он говорит:

“Чем больший размер имеет золото и платина, тем ближе они, как кажется, расположены к месту своего происхождения; и наоборот, чем они меньше, тем они располагаются дальше от него; и рельеф страны подтверждает это, ибо большие гранулы платины редко находят на равнинах в некоторой удаленности от гор”.





Рисунок 9. Жан Баптист Боссинольт (1802-1887)

После образования Республики Колумбия из бывшей испанской колонии Новая Гранада, была приглашена небольшая группа ученых для изучения экономического потенциала страны. Боссинольт, француз, который получил образование в области горного дела и металлургии, и позже стал основателем агрохимии, был участником группы, и в его обязанности входило определение месторасположения рифа, который был источником месторождений россыпной платины в районе Чоко.

## **2.5 Источник россыпной платины**

Минерализированный источник фактически был открыт лишь спустя сорок лет после того, как Леблонд прочитал свои записки. Он было обнаружено Жаном Батистом Боссинольтом, французским металлургом и горным инженером, приглашенным Александром Гумбольдтом в 1822 году, по просьбе Симона Боливара, войти в состав группы ученых, к которым обратились за помощью в изучении минерального и сельскохозяйственного потенциала новой независимой Республики Колумбия. Он первым из всех был назначен профессором Escuelz Nacional de Mineros в Боготе, но, как и другим членам группы, ему давали задания, для выполнения которых он ездил в различные части страны инспектором рудников, изыскателем, аналитиком и геодезистом (11). Во время одной из этих миссий в 1826 году он поднялся на высокогорное плато на высоту 9000 футов к деревне Санта Роза де Осос возле Меделлин в провинции Антиока, где был действующий золотой прииск. Там он нашел округлые гранулы платины, смешанные с оксидами или железом в сиенитных жилах, которые разрабатывались для добычи золота. Эти гранулы были полностью аналогичны по форме и внешнему виду гранулам, которые добывались в долинах Чоко. Боссинольт сообщил о своем обнаружении источника платины в письме своему другу и патрону Гумбольдту, который немедленно опубликовал его в *Annales de Chimie et de Physique*. (12)

В литературе можно обнаружить постоянные заявления о том, что испанское правительство запретило добычу и извлечение платины, но Леблонд отрицал это категорически:

“Те, кто полагает, что Министр Испании был причиной того, что прииски платины закрывались, естественно, неправильно информированы, поскольку нет чисто платиновых приисков. Все, что он сделал, это запретил ее ввоз в Европу, из-за неудобства, которое, возможно, сложилось бы вследствие ее сплава с золотом, факт чего в то время

было непросто определить; это мудрая предосторожность, благодаря которой удалось предотвратить большое количество подделок в торговле золотом”.

Далее он указывает, что этот вопрос решается сам собой, поскольку в то время не считалось прибыльной собирать платину, единственные сферы применения, где ее можно было бы использовать примерно в 1740 году – это в виде мелкой дроби или как гири для часов. Ее выбрасывали везде и всюду, и две уже упомянутые реки попали в историю, без сомнения, исключительно благодаря практике, сложившейся на двух монетных дворах, описанных выше. Из-за такого способа избавления от платины впоследствии, когда платина превратилась в ценный товар, иногда происходили курьезные сцены, и есть история о том, как приисковая деревня Квибдо была совершенно разрушена в результате энергичных поисков металла, выброшенного раньше среди фундаментов ее строений. (13).

## **2.6 Образцы платины, отправленные в Европу**

Небольшие образцы попадали в Лондон, Париж и Стокгольм в течение 1740-х годов, как будет видно в следующей главе, и до Испанских властей начали доходить слухи об интенсивном научном интересе, вызванном этим вновь открытым металлом. В 1759 году Вице-король Новой Гранады получил приказ собрать большое количество платины из дамб вокруг монетных дворов Попаяна и Боготы и отправить ее в Испанию (14); из этой партии в течение следующих примерно тридцати лет довольно значительные количества охотно отправляли по просьбе и бесплатно химикам и научным институтам всей Европы, часто в обмен на минералогические образцы для Королевского кабинета естественной истории в Мадриде.

Такие образцы были отправлены, в числе многих других, Макверу, графу де Милли, графу де Буффону, Гайтону де Морво, Жану Дарсету во Францию, и Вильяму Льюису в Англию, вклад в историю платины которых будет описан в главах 3 и 4, но по мере оживления интереса и расширения практического применения платины увеличивался и спрос как на законные поставки, так и на интенсивный контрабандный вывоз из Картагена на Ямайку.

Группа из Франции, под руководством прославленного натуралиста Жозефа Домби (1742-1794) прибыла в 1777 году, официально с ботаническими намерениями, но перед отплытием Домби получил инструкции от известного государственного деятеля Анна Роберта Жака Тюрго, который был в то время Генералом-казначеем при Людовике XVI,

“не жалеть усилий и добыть для ученых такое количество платины, какое им может потребоваться для исследований”

Домби успешно выполнил эту часть миссии, как это видно из его письма Кондорсету в Академию наук:

“Я поместил на борт судна *Bueno Consejo*, который отправляется 3-его апреля из Каллао в Кадис, семь ящиков для Королевского кабинета естественной истории. Граф де Буффон, на которого я адресовал их, отправит вам 11 ливров из платины, которые я маркирую пометкой для Королевской академии наук, чтобы можно было провести эксперименты с металлом - объектом любопытства ученых мужей. Я отправляю такое же количество М. Тюрго, и еще одиннадцать ливров графу де Буффону, чтобы тот поместил их в Королевском Кабинете. Однако если все эти тридцать три ливра требуются для крупномасштабного эксперимента, у меня исчезнут все сомнения по поводу энтузиазма, который вдохновляет этих двух великих мужей.” (16).



Рисунок 10. Дон Хосе Селестино Мутис (1732-1808)

**Отправившись в Новую Гранаду в качестве врача Вице-короля, Мутис совершил ряд научных экспедиций для изучения флоры и минеральных запасов этой области. После его смерти его записи вернулись в Мадрид и послужили ценным источником информации для первых исследований по платине.**

Испанцы также отправляли своих собственных ученых для изучения естественной истории этих колоний. Самым первым и известным из них был Дон Хосе Селестино Мутис (1732-1808), который сначала отправился туда в качестве врача Вице-короля Педро Мессиа де ла Сердиа примерно в 1760 году, но позднее совершил много научных экспедиций для изучения флоры и минеральных месторождений. Мутис включил в свои длительные и интенсивные исследования аспекты истории, рассмотрев также опасные возможности применения платины, и в письме в 1774 году он ссылается на два медальона с портретами короля Чарльза III, которые были сделаны Франческо Бенито, испанцем, работающим гравировщиком на монетном дворе в Боготе (17). Мы еще услышим о Мутисе и Бенито позже в данной книге, когда будем обсуждать отрасль платины в Испании.

В 1777 году пытаясь уменьшить или остановить контрабандную торговлю золотом и платиной, испанские власти приказали построить аффинажную фабрику на Новито в Чоко, решив, что когда завод будет пущен в эксплуатацию, будет разрешено экспортировать золото только в виде литых слитков (18). Этот шаг встретил сильное недовольство и противостояние со стороны собственников приисков, когда аффинажный завод был открыт в 1782 году, особенно по причине высоких тарифов за потери металла и за “displatinar” – извлечение платины из поступающего золота. Они также жаловались на неэффективность этой операции. Фактически этот шаг способствовал незаконному перевозу обоих металлов вместо того, чтобы свернуть его.

## **2.7 Платина в период после завоевание независимости от Испании**

В 1810 году в колониях началось революционное движение против продолжающегося господства Испании. Период мятежей продолжался многие годы, и кульминационным моментом стало образование Симоном Боливаром Республики Колумбия в 1820 году, но с заметными неблагоприятными последствиями для экономики и особенно для отрасли полезных ископаемых.

Едкий комментарий по поводу отношения администрации новой республики к ее минеральным богатствам высказал английский морской офицер капитан Чарльз Стюарт Кочран, который обратился к Адмиралтейству с просьбой по поводу двухлетнего отпуска, чтобы посетить Колумбию в 1823 и 1824 годах. После описания методов отделения платины от золота и сказав, что рудник считается подходящим для разработки в целях получения платины, если соотношение платина к золоту составляет два фунта к шести, он продолжает:

“Правительство сейчас прилагает усилия скупить всю платину, а после этого отправить ее в Боготу, чтобы, как говорится в сообщении, выпустить из нее монеты. Но поскольку британские купцы здесь предлагают восемь или десять долларов за фунт платины, примерно пять шестых уходит к ним и контрабандой вывозится на Ямайку. То, что Конгресс не до конца покончил с испанской системой монополии, является неразумной политикой; если бы они ввели скромные таможенные пошлины и разрешили экспорт золота и платины, они бы тем самым обеспечили приличный доход; но поскольку они полностью запрещают экспорт этих металлов, то все контрабандой и достаточно дешево вывозится на Ямайку. И как следствие, едва ли хоть фунт золотой пыли остается в Колумбии, и вряд ли хотя бы шиллинг извлекается из рудников Чоко на нужды государства. Какая недалёковидная политика.”(19)

Несколько раз, начиная с 1821 года, новое правительство выступало с намерением выпускать платиновые монеты, и в 1825 году к Лондонскому торговому дому Томсон Бонар и Компания обратились с просьбой организовать чеканку монет-образцов на Королевском монетном дворе в Лондоне (20). На эту необычную просьбу ответили согласием, и было выпущено несколько монет, но больше об этом деле ничего не было слышно.

Есть другая история, относящаяся к платине в новой республике. В 1825 году Конгресс проголосовал за возведение конной статуи, отлитой из платины, своему национальному герою Боливару, которую планировали установить в центре Боготы. Боссингольт, как раз перед этим открывший платиножелезный риф, был назначен надзирать за его отливкой и установкой. Смущенный ученый сообщил Министру финансов, что, вероятно, он не сможет взять на себя эту работу, поскольку нужное количество платины так велико, что все рудники Колумбии не могут произвести такой объем металла за целый век, и что, поскольку платина не плавится обычными процессами, в любом случае невозможно отлить такую статую. Боссингольт записал, что Министр сказал ему, что хотя это все правильно, но показать невежественность Конгресса было бы непростительно, поэтому ему следует лишь написать в том смысле, что он не пожалеет усилий, чтобы обеспечить успех этой важной работы; таким образом, никто не будет обижен, и об этом деле скоро забудут. Так и случилось - Боссингольт получил только два килограмма платины, которые он использовал, для изготовления нескольких предметов лабораторной аппаратуры (11).

Тем временем россыпные месторождения платины продолжали время от времени разрабатывать случайные старатели. Рабочих рук не хватало, поскольку новый режим освободил чернокожих рабов, а более доступные месторождения были истощены. Но к этому времени стали появляться источники платины в России, которые могли обеспечивать европейские аффинажные заводы, и лишь много времени спустя Колумбия снова стала крупным поставщиком платины.

## 2.8 Библиография к главе 2

- 1 R. C. West, Colonial Place Mining in Colombia, Baton Rouge, 1952, 63–64
- 2 J. Fages y Virgili, *Los Quimicos de Vergara, Discursos leidos ante la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales*, 27 Junio 1909, 41
- 3 W. Brownrigg, *Phil. Trans.*, 1749/50, **46**, 587
- 4 J. Juan and A. de Ulloa, *Relacion historica del viaje a la America Meridional hecho de order de S. Mag.*, Madrid, 1748, **2**, Book 6, Chap. 10, 606
- 5 P. Bouguer, *La Figure de la Terre*, Paris, 1749, lxii
- 6 W. Bowles, *Disertacion sobre la platina, Introduccion a la Historia Natural y de La Geografia fisica de Espana*, Madrid, 1775, 155–167
- 7 E. M. da Costa, *Phil. Trans.*, 1749/50, **46**, 589
- 8 W. Fuchs, *Platinmünzen und Medaillen*, Walldorf, Hessen, 1975, 26–27; 38–39
- 9 M. L. (J. B. Leblond), *Obsns. Physique (Rozier)*, 1785, **27**, 362–373
- 10 W. A. Smeaton, *Platinum Metals Rev.*, 1969, **13**, 111–113
- 11 F. W. J. McCosh, *Platinum Metals Rev.*, 1977, **21**, 97–99
- 12 J. B. Boussingault, *Ann. Chim.*, 1826, **32**, 204–212
- 13 *Enciclopedia Universal Ilustrada Europeo-Americana*, Barcelona, 1907, **45**, 559
- 14 *Archivo General de Indias*, Santa Fé, 835
- 15 A. M. Rochon, *Phil. Mag.*, 1798/9, **2**, 21
- 16 A. Lacroix, *Figures des Savants*, Paris, 1938, **3**, 131
- 17 A. F. Gredilla, *Biografia de José Celestino Mutis*, Madrid, 1911, 157–163
- 18 W. F. Sharp, *Slavery on the Spanish Frontier*, Norman, Oklahoma, 1976, 54–60
- 19 C. S. Cochrane, *Journal of a Residence and Travels in Colombia*, London, 1825, **2**, 421–422
- 20 Public Record Office, Mint 1/24

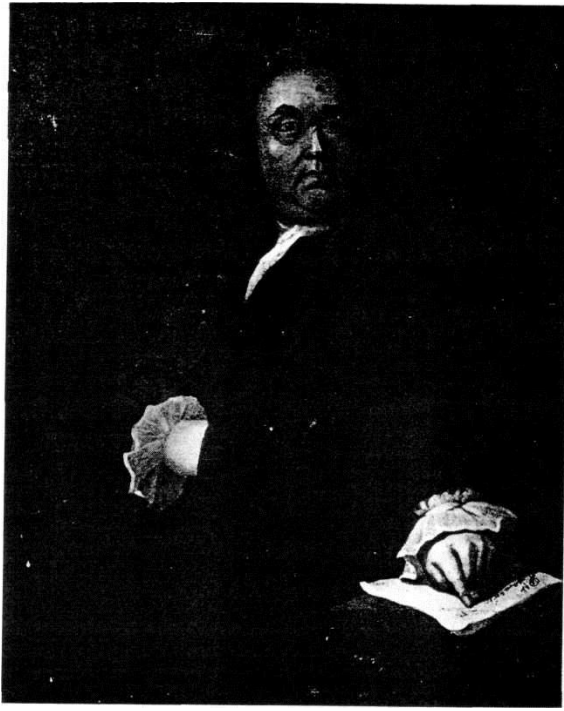


Рисунок 1. Чарльз Вуд (1702-1774)

Родился в Волвергемптоне и был шестым сыном знаменитого Вильяма Вуда, фабриканта железных изделий и производителя знаменитых медных монет по полпени. Чарльз провел некоторое время на Ямайке, после того, как провалилась схема, предложенная его отцом, для плавки железа с углем на северо-западе Англии. В 1741 году он вернулся в Англию и привез с собой первые образцы самородной платины, которые таким образом оказались в Европе и которые стали материалом для научного изучения.

### 3 Первые научные изучения свойств и природы платины

*“В целом этот полуметалл кажется исключительным материалом, который заслуживает более точного исследования его природы, чем было сделано до сего времени”*

**Вильям Браунригг**

Первая платина, которую стала предметом исследования европейских ученых, появилась в Англии, и привез ее в 1741 году из Ямайки в свою родную страну Чарльз Вуд. В Европе тем или иным путем появлялись более ранние образцы, особенно через Испанию, но этот материал считали только любопытным веществом с некоторыми примечательными свойствами, и никаких публикаций, связанных с ее изучением, не было. Таким образом, приоритет должен принадлежать Чарльзу Вуду, поскольку на основе его

образцов были проведено полное научное изучение, идентификация, и в связи с этим появились публикации.

Когда его книга впервые была опубликована, о Вуде было известно очень немного, но в результате тщательнейших генеалогических исследований, предпринятых его праправнуком господином М.Х. Вудом, в 1965 году автору стали известны некоторые подробности его жизни и деятельности, которые стали темой опубликованного труда (1). Чарльз родился в Волвергемптоне, будучи шестым сыном знаменитого Вильяма Вуда, фабриканта железных изделий и предприимчивого человека, которому в числе прочих дел принадлежит изготовление медных монет для Ирландии и американских колоний, за что он подвергался язвительным атакам Свифта.

В 1729 году Вильям Вуд под патронажем Премьер-министра Роберта Волпола, вместе с двумя своими сыновьями Фрэнсисом и Чарльзом, начали компанию, финансируемую по общественной подписке, для создания металлургического завода в Фрисингтоне недалеко от Уайтхейвена в Кумберленде, и там плавкой с углем стали производить ковкий чугун. Вильям умер на следующий год, и к 1733 году предприятие пришло в упадок, а два его сына оказались банкротами. Сокрушенный и разочарованный Чарльз уехал на время в Каролину, вернулся в Кумберленд, где женился в 1735 году, затем поселился на Ямайке, и в этом браке в 1739 году родился первый ребенок. Здесь он, по-видимому, занимался добычей какого-то металла, и определенно, анализами. Ряд авторов называют его пробирщиком Ямайского правительства того времени, но фактически эта должность появилась только в 1747 году. Однако более недавние исследования, проведенные господином Робертом Баркером на Ямайке (2), установили, что Вуд снова провел некоторое время там и что был назначен Первым пробирщиком в том году, поскольку несколько предметов столового серебра, изготовленные в период с 1747 по 1749, имеют его клеймо C.W.

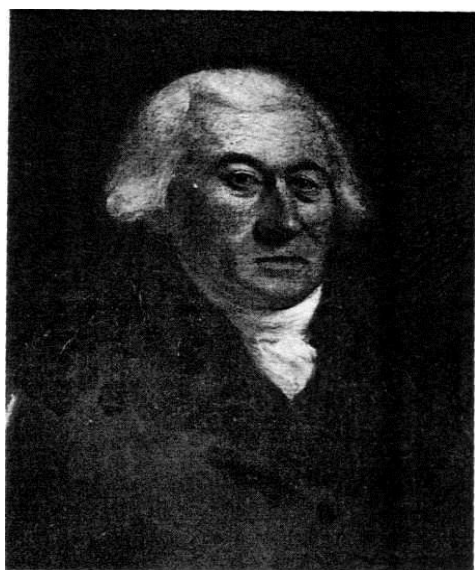


Рисунок 2. Вильям Браунригг (1711 – 1800)

Уроженец Кумберленда Браунригг сделал исключительную научную карьеру, оставаясь при этом по натуре скромным и застенчивым человеком. Получив диплом врача в Лейдене, он открыл медицинскую практику в Уайтхейвене и был избран Членом Королевского научного общества в 1742 году. Он подружился с Чарльзом Вудом, который передал ему образцы платины, но хотя Браунригг позднее провел

один или два эксперимента, он передал их Королевскому научному обществу для дальнейшего изучения.

**Портрет, написанный примерно в 1790 году, первоначально в Зале заседаний больницы Уайтхейвена**

В период своего первого пребывания там Вуд получил несколько образцов самородной платины из Картагены, без сомнения, от контрабандиста, и по возвращению в Англию в 1741 году он передал их Вильяму Браунриггу, доктору, практикующему в Уайтхейвене, который к тому времени опубликовал результаты исследований по разным предметам, начиная от газов, обнаруженных в минеральных водах, и проблем “рудничного газа” и кончая очисткой обычной соли; его друзья в Лондоне представили его работы в Королевское научное общество. Очевидно, с этими образцами не работали до окончательного возвращения Вуда в Англию после его ухода с должности в 1749 году, когда он вместе с другими основал кузнечную мастерскую Лоу Милл, возле Уайтхейвена. Возобновив свою дружбу с Браунригом, зятя которого входили в число инвесторов предприятия в Лоу Милл, Вуд теперь убедил его изучить эти образцы платины и провести несколько экспериментов с ними.

Тем временем предположительно еще в своей лаборатории в Кингстоне на Ямайке Вуд выполнил ряд исследований самостоятельно, обнаружив, что этот металл присутствует в небольших белых, похожих на дробь шариках среди магнитного песка, и что его можно расплавить, смешав с более плавким металлами, такими как медь, серебро и олово. Он подверг самородный металл купелированию со свинцом и не обнаружил изменений ни в поведении, ни в его весе, когда его разваривают в течение 24 часов в азотной кислоте.

Образцы, которые Вуд привез домой, были выбраны для того, чтобы продемонстрировать важные факты о металле. Они состояли в следующем:

- 1) Гранулы платины перемешаны с черным песком (магнетитом)
- 2) Гранулы самородной платины отделены от песка
- 3) Платина расплавленная (после легирования)
- 4) Частям такого расплавленного металла придали форму фрагмента эфеса шпаги.



XII. Several Papers concerning a new Semi-Metal, called Platina; communicated to the Royal Society by Mr. Wm. Watson F. R. S.

I.

Extract of a Letter from William Brownrigg M. D. F. R. S. to Wm. Watson F. R. S.

Dear Sir, Whitehaven, Dec. 5, 1750.

Read Dec. 13. 1750. I TAKE the Freedom to inclose to you an Account of a Semi-metal call'd *Platina di Pinto*; which, so far as I know, hath not been taken notice of by any Writer on Minerals. Mr. Hill, who is one of the most modern, makes no mention of it. Presuming therefore that the Subject is new, I request the Favour of you to lay this Account before the *Royal Society*, to be by them read and published, if they think it deserving those Honours. I should sooner have published this Account, but waited, in hopes of finding Leisure to make further Experiments on this Body with sulphureous and other Cements; also with Mercury, and several corrosive *Mensstrua*. But these Experiments I shall now defer, until I learn how the above is receiv'd. The Experiments which I have related were several of them made by a Friend, whose Exactness in performing them, and Veracity in relating them, I can rely on: However, for greater Certainty, I shall myself repeat them I am, dear Sir,

Your most obedient Servant,  
W. Brownrigg.

Рисунок 3

Сопроводительное письмо от доктора Вильяма Браунригга в Королевское научное общество, прочитанное Вильямом Ватсоном 13 декабря 1750. Вместе с ним он отправил ряд образцов самородной платины, “впервые предоставленные мне девять лет назад”, и отчет о предварительных экспериментах, выполненных самим Чарльзом Вудом. В своем втором письме Браунригг характеризует Вуда как “умелого и пытливого металлурга, который не имеет стремления появиться в печати”

Браунригг провел несколько предварительных опытов с самородной платиной, включая безуспешные попытки провести либо ее плавку, либо ее купелирование со свинцом, и затем решил передать образцы в Королевское научное общество вместе с отчетом об экспериментах, проведенных Вудом, и собственными рассуждениями об этом металле и его распространенности. Его друг Вильям Ватсон, выдающийся физик и член Королевского общества, обратился с просьбой выступить с сообщением, и сделал это 13 декабря 1700 года, добавив в работу Браунригга несколько комментарием от себя (2).

В первом письме Браунригг описывал, как он получил эти образцы платины, и продолжал:

“Ее находят в больших количествах в Испанской Вест-Индии (я не смог узнать, из какой части) и там ее называют *Platina di Pinto*. Испанцы, вероятно, называют ее “платина” из-за сходства по цвету с серебром. Она яркая и блестящая, а структура однородная; она прекрасно полируется, а после этого не тускнеет и не окисляется”.

Описав несколько своих опытов, он продолжает:

“Оказывается, ни одно известное вещество не подходит так близко к природе золота по его самым важным свойствам постоянства и плотности, как этот полуметалл, о котором здесь идет речь; и он также имеет большое сходство с золотом в других отношениях”

Первая жена Вуда умерла, и в феврале 1756 года он женился на вдовой сестре Браунригга Джемиме и затем в 1765 году переехал из Кумберленда в Южный Уэльс, где построил металлургический завод в Карфарфе возле Мертир Тидфила. Он набрал мощьность и стал самым большим заводом своего времени в Уэльсе, и здесь Вуд провел последние годы жизни и умер в 1774 году.

Однако перед тем как мы оставим Чарльза Вуда, необходимо сообщить об отдельном любопытном эпизоде, который стал известным из совершенно неожиданных источников, а именно, из Мемуаров Казановы. Ссылка опичывает визит Казановы в Париже в 1757 году к богатой женщине маркизе д'Урф, которая интересовалась алхимией и оккультизмом и выражала желание познакомиться с ним. В ходе этого визита она повела его в алхимическую лабораторию и показала ему сосуд с небольшим количеством platine del pinto, которое она намеревалась превратить в золото...

“C’était M.Vood en personne qui lui en avait fait présent l’année 1742.”

Ему продемонстрировали стойкость платины к действию серной, азотной и хлористоводородной кислоты отдельно, но которая поддается действию царской водки. Она плавил металл при помощи выжигательного зеркала, сказав, что отдельно его иначе не расплавить, что оно превосходит золото. Она также показала ему, как оно выпадает в осадок под действием нашатыря, “который никогда не мог вызвать осаждение золота”. До сих пор не появилось больше никаких объяснений этим утверждениям, но не надо забывать, что Казанова написал свои мемуары не лишь в 1792 году, а к этому времени большинство этих фактов о платине было известно и широко опубликовано в печати. (4).

### 3.1 Вклад Вильяма Ватсона

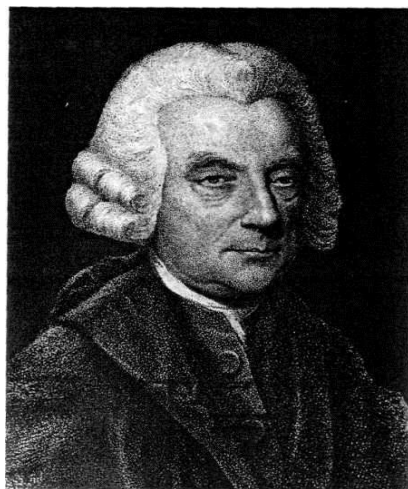


Рисунок 4

После прочтения письма Браунригга Королевскому научному обществу со всеми подробностями экспериментов Вуда, Ватсон далее прочитал собственные комментарии, цитируя, как было упомянуто в предыдущей главе, важный абзац из журнала Уллоя. Кресло Президента все еще занимал Мартин Фолкс, который вместе с Ватсоном поддерживал дружеские связи с Уллоем во время его заточения в Лондоне в 1746 году. Затем в следующем феврале его попросили прочитать Королевскому научному обществу еще одно письмо от Браунригга (3), в котором автор в первый раз открывает имя Чарльза Вуда и продолжает описывать его эксперимент, чтобы показать, что платина не устойчива к действию свинца в купелировании, как он думал первоначально.

Как писал один из его биографов (5), хотя истинный вклад Браунригга в наши знания о свойствах платины, может быть, и не было столь важен, все же он сыграл крайне необходимую роль в том, чтобы публикация его результатов попала в поле зрения ученых всей Англии и Европы. Его, возможно, самое важное замечание приводится в начале данной главы.

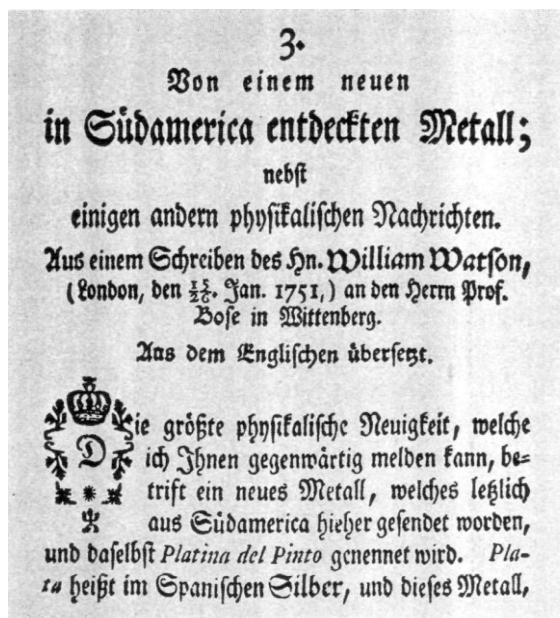


Рисунок 5

Вскоре после прочтения писем Браунригга собственного доклада Королевскому научному обществу Ватсон написал два письма своему другу профессору Боузу в Виттенберг, дав объяснение по этим первым исследованиям по платине. Боуз немедленно опубликовал их в Германии под заголовком “Вновь открытый в Южной Америке металл”, и они способствовали значительному возрастанию интереса среди химиков Европы. Здесь можно видеть первую страницу первого письма Ватсона от января 1751 года.

Вильям Ватсон сыграл важную роль в распространении этих знаний. В январе 1751 года он написал информативное письмо своему другу Георгу Матиасу Боузу (1710-1761), профессору натурфилософии университета Виттенберга, с которым он находился в постоянной переписке касательно нового предмета - статического электричества. Боуз немедленно опубликовал письмо на немецком языке в первом номере журнала популярной науки *Physikalische Belustigungen*, только что учрежденном Кристофером Милиусом в Берлине (6). Второе письмо от Ватсона последовало в мае того же года, в котором Ватсон извинялся за задержку с ответом на признательное письмо Боуза от 20 февраля, вызванное смертью Принца Уэльского, (Фредерик, старший сын Георга II, очень популярный принц, умер от пневмонии 31 марта в сорок четыре года), в котором он давал дополнительные подробности по платине и ссылаясь на опубликованную работу Уллоя. Он также упомянул, что платина превосходно полируется, и предлагал использовать ее для изготовления зеркал телескопов.

Эти два письма вызвали значительный интерес среди химиков всей Европы, насколько это подтверждают многочисленные комментарии в литературе на эту тему.

Типичным будет один пример: высказывание, сделанное много лет спустя великим французским химиком Антуаном Франсуа де Форкром:

“Эти первые попытки, которые заявили об очень необычных свойствах, в Европе вызвали большие волнения в то время, когда открытие такого исключительного металла оказалось событием совершенно неожиданным. Тогда великие химики Европы начали работать с платиной и ее свойствами.”(7)

### **3.2 Исследования Шеффера в Швеции**

В середине восемнадцатого века интерес к наукам в Швеции был живой.

Богатая минералами страна дала ряд выдающихся химиков и металлургов, проявляющих стремление изучать месторождения и идентифицировать элементы-металлы, которые они содержали. Начиная с Георга Брандта, в список вошли Иоганн Готтшалк Валериус, Хенрик Теофил Шеффер, Аксель Фредрик Гронштедт, Торнберн Олоф Бергман, Карл Вилгельм Шиль, Иоганн Готлиб Ганн – все они очень хорошо известны за свой вклад на начальном этапе металлургической науки.

В 1733 году Брандт открыл кобальт и провел систематическое исследование мышьяка и его соединений; в 1751 году Гронштедт открыл никель в минерале кобальтового рудника, а Шеффер, в том же году внес крупный вклад в наши начальные знания о платине.

Х.Т. Шеффер учился в Университете Упсала, где он изучал математику у Андерса Цельсия, но поскольку в то время курса химии не было, он поступил в Горный колледж, где его отец был секретарем, в возрасте двадцати одного года и стал одним из самых пытливых учеников Брандта. Он также основал частную библиотеку для аналитической работы. За десять лет с 1739 года он управлял рудником и металлургическим заводом, производящим медь и золото в небольших количествах, но завод не приносил дохода, и в 1749 году он вернулся в Стокгольм работать в Горном Колледже, а также пробирщиком на Монетном дворе, кроме того, он читал лекции по химии. Он был избран членом Королевской шведской академии наук в 1746 году и опубликовал ряд статей. Однако до сих пор самым выдающимся результатом всей его работы является его вклад в открытие платины в 1751 году.

В главе 2 уже было упомянуто, что Дон Антонио Уллоа после его приключений и возвращения в Мадрид получил задание от короля Фердинанда VI отправиться с миссией в Европу для изучения научных достижений, и осенью 1751 года он провел несколько недель в Стокгольме. Здесь его тепло встречали шведские ученые и на заседании Академии 12 октября секретарь, а также астроном и математик Пер Вилгельм Варгентин, который знал работы Уллоа и выдвинул его на членство в Академии, куда он был соответственно избран.

Неизвестно, встречался ли он с Шеффером и обсуждал ли с ним вопрос платины, но весьма вероятно, что в своих стремлениях познакомиться со всеми из небольшой группы ученых в Стокгольме, кто мог дать ему советы по науке и производству, такая встреча могла состояться.

Однако могло быть так, что Шеффер, несомненно, под влиянием Уллоа или писем от Ватсона к Боузу, или возможно, того и другого вместе, очень скоро написал работу для Академии, представленную 19 ноября и прочитанную 28-го, под названием “Белое золото или седьмой металл, который назывался в Испании ‘Platina del pinto’, -Маленькое Серебро из Пинто, с описанием его природы” (9). В ней он записал, что в июне 1750 он получил песчаный образец, содержащий “плоские треугольные чешуйки, белые как серебро”, которые не притягивал магнит, что образец был получен из Испании и что, как он понимает, он прибыл из Вест-Индии. Он получил металл от Ульрика Руденскелда, тогдашнего Президента Шведской Академии наук, который провел 1740 -1744 годы в Посольстве Швеции в Мадриде, и определенно, был знаком со многим людьми,

занимавшими влиятельные посты. После удаления песчаного содержания у него осталось только сорок граммов металлического вещества; он обнаружил, что его можно плавить с медью, на него не действует серная и азотная кислоты, но он растворяется в царской водке, а с добавкой небольшого количества мышьяка материал плавился легко. (Его выбор в пользу мышьяка, вероятнее всего, был подсказан работой его руководителя Георга Брандта, посвященной этому элементу). Он пришел к заключению:

“1. Что это металл твердый, но плавкий, равный твердости плавкого железа.

2. Что это драгоценный металл, такой же долговечный, как и золото.

3. Что это ни один из шести старых металлов; поскольку, во-первых, это целиком и полностью драгоценный металл, не содержащий ничего похожего на медь, олово, железо, потому что не позволяет ничего отнять от себя. Это не серебро, и не золото; но это еще один, седьмой металл среди тех, которые на данное время известны во всех землях”.

Наконец, он рекомендует, что:

“Этот металл больше всего подходит для изготовления зеркал телескопов, потому что противостоит, как и золото, воздушным испарениям, он очень тяжелый, очень плотный, бесцветный и гораздо тяжелее обычного золота, которое не пригодно для упомянутого использования, поскольку не имеет этих двух последних свойств. Остается только найти способ добиться у белого золота единства и нужного состояния и найти смесь, которая может помочь расплавить его и добиться его способности к полированию.

Это было первое точное изучение платины, выполненное на чрезвычайно малых количествах, но сразу же после этого, также 28 ноября 1751 года Шеффер читает короткий доклад в Академии “Дополнение по тому же металлу” (10), в котором он ссылается на другой образец материала, полученный от Брандта, также полученный от Руденскелда. В своем дополнении он говорит, что этот металл, в отличие от золота, не выпадает в осадок из раствора в царской водке под действием железистого сульфата, но что он выпадает в осадок под действием щелочей и аммиака, в форме красного порошка. Это последнее наблюдение, как будет видно, было очень существенным и привело к появлению других важных исследований.



Рисунок 6

Первая страница статьи Хенрика Теофила Шеффера, прочитанной в Королевской шведской академии наук 28 ноября 1751 года. Название звучит так: "Белое золото или седьмой металл, который назывался в Испании 'Platina del pinto', маленькое Серебро из Пинто, с описанием его природы" (9). На этой странице записано, что в июне 1750 он получил образец самородной платины от Ульрика Руденскелда, Президента Шведской Академии наук. После удаления песчаного содержания осталось только сорок граммов, но, тем не менее, Шеффер сумел провести тщательный анализ нового металла.

### 3.3 Вильям Льюис из Лондона

До того, как Королевским научным обществом были опубликованы письма Вильяма Ватсона, и задолго до того, как Шеффер начал свою работу, некий лондонский врач и лектор приступил к большой серии экспериментов с платиной. Это был доктор Вильям Льюис (1708-1781) из Кингстона-на-Темзе, но поскольку он опубликовал свои результаты лишь в 1754 году, приоритет первого последователя Ватсона с точки зрения публикаций необходимо отдать Шефферу.



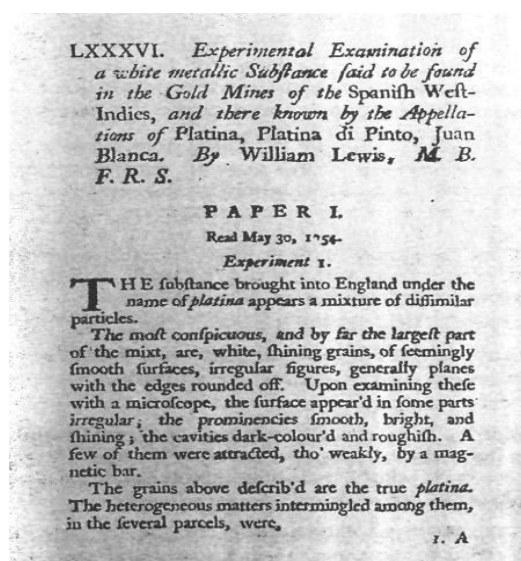


Рисунок 7

До того, как Вильям Льюис узнал об исследованиях Шеффера, он начал длинный ряд исследований с платиной. За пять недель от конца мая до начала июля в 1754 году он прочитал четыре доклада Королевскому научному обществу, и еще два в 1757 году. Это первая страница его первого доклада из *Philosophical Transactions*.

Льюис был умелым экспериментатором, также как и плодотворным автором и редактором, и во время своей жизни он был неоспоримым авторитетом по тем предметам, о которых он писал. Действительно он оказал значительное влияние на химическую технологию Промышленной революции. Льюис изучал медицину сначала в Оксфордском колледже Церкви Христа, а позднее в Колледже Эммануэля в Кембридже. Затем он поселился в Лондоне и скоро стал признанным публичным лектором по химии и новым достижениям в фармакологии и способам получения. В 1745 году он был избран членом Королевского научного общества и спустя два года переехал в Кингстон, где оборудовал большую лабораторию. Отличный рассказ о жизни и деятельности Вильяма Льюиса, до этого практически забытого человека, предоставил покойный Ф.В. Гиббс в 1952 году (12).

Льюис познакомился с Браунриггом и получил разрешение выбрать небольшой образец из тех, которые были подарены Королевскому научному обществу. Он провел предварительные наблюдения, но лишь в начале 1754 года он получил количество, достаточное для проведения своего широкого исследования. Он приобрел это количество от генерала Ричарда Уолла (1694-1778), римско-католического ирландца, который, не имея возможности занимать государственные посты из-за своей веры, служил до этого испанскому королю Фердинанду VI, занимая ряд должностей, в том числе и в Южноамериканских колониях. В 1747 году он был назначен испанским послом в Лондон и был выбран членом Королевского общества в 1753 году, совершенно очевидно, познакомившись в это время с Льюисом. Благодаря влиянию Уолла, Льюису было отправлено сто унций платины из Испании, затем еще некоторое количество через год или два.

О результатах длительных и исчерпывающих экспериментов было доложено Королевскому научному обществу в 1754 году в четырех длинных сообщениях в течение

всего лишь пяти недель (13). О своей работе и результатах он доложил так логично и ясно и по характеру в таком в современном виде, что его труды представляют первый авторитетный и исчерпывающий отчет о свойствах платины.

В первом докладе Льюис суммирует свои заключения:

“То, что чистая платина - это белое металлическое вещество, растворимое до небольшой степени; что она почти такая же тяжелая, как и золото, такая же твердая и постоянная в огне, так же не разрушается селитрой, устойчивая к сере. Что она не плавится в самом высокотемпературном пламени, которое можно получить в обычных печах, независимо от того, находится ли она во время воздействия в закрытом сосуде или в контакте с горючим; сама по себе или с добавкой горючих, соляных, стекловидных или землистых флюсов”.

Второй доклад описывал воздействие кислот на платину, очищенную от примеси порошка, ртути и золота. Была отмечена ее нерастворимость в серной, хлористоводородной и азотной кислотах и конечно, ее растворимость в царской водке; его самым важным открытием было то, что:

“спирты нашатыря, добавленные в раствор платины (в царской водке), растворенный дистиллированной водой, вызвали выпадение в осадок красного блестящего порошка, который приобрел черноватый оттенок под действием огня, находясь в железном ковше, не приобретя никаких гремучих свойств; в таком случае подготовленные аналогичным образом золы золота реагируют бурно.”

В докладе III и IV описывается длинная серия экспериментов по плавке платины, в сплаве с практически каждым из металлов, известных тогда, и с несколькими их сплавами, но любопытно отметить, что он тогда не пытался проверить действие мышьяка. Его идеей было довести платину до плавкого состояния, создавая сплав с другим металлом, но эти эксперименты были не слишком успешными, за исключением вывода о том, что если сплав олова и платины тщательно окислить при высокой температуре, то можно получить губчатую массу, которая поддается ковке.

После опубликования четырех докладов Льюис получил копию сообщения Шеффера в Шведскую академию, в которой он нашел

“замечательный эксперимент, который, видимо, показывает, что платина и мышьяк имеют тенденцию объединяться”.

И он сразу же взялся за повторение этого опыта несколькими разными способами, не без особого успеха. Он пришел к выводу, что:

“В целом оказывается, что платина все же плавится с мышьяком, но не так идеально, как в случае других металлов. И что было бы очень трудно, если вообще возможно, довести ее, на этой основе, до достаточно расплавленного состояния, чтобы можно было вылить ее в изложницу.” (14)

Расплавив платину вместе с равным количеством золота, Льюис получил хрупкий сплав, хотя после обжига его можно было обрабатывать, и этот результат описан в письме от Браунригга к Ватсону, которое было заслушано Королевским научным обществом в следующем декабре и в котором он писал:

“Доктор Льюис найдет, что платина, смешанная с золотом, разрушает ковкость этого металла. Я не знаю, как на золото воздействуют очень маленькие пропорции платины, но мой знакомый господин Чарльз Вуд (который был пробирщиком на Ямайке), очень любознательный человек, хотя он мог и ошибаться в некоторых вещах, показал мне вещество весом примерно в одну драхму, которое, как он говорил, является платиной и золотом, смешанными им в равных количествах. Эта смесь была чрезвычайно хрупкой.” (15)

Льюис щедро использовал платину в своих экспериментах, поскольку в большинстве из них он брал не менее одной унции, а иногда и три или четыре унции в



качестве начального материала. Еще одним аспектом его работы, который подчеркнул профессор Сайрел Стэнли Смит (16), было то, что он провел одно из самых первых наблюдений за микроструктурой сплава как за средством объяснения его строения, когда заметил комплексную структуру не полностью расплавленного сплава платины и золота:

«Оказалось, что некоторые не претерпели изменений; другие проявились как бесконечное количество крошечных сферических выпуклостей, которые только начали плавиться».

За эту выдающуюся работу в 1754 году Льюис был награжден Королевским научным обществом Медалью Копли, но он продолжал свои эксперименты, с подсказки Браунригга, по сплавам платины с золотом, пытаясь выяснить:

“есть ли причина верить сообщению о том, что смешивание их вместе является совершением акта мошенничества; насколько достижимо такое злоупотребление; и что, более важно, найти средства для раскрытия такого мошенничества.”

Поэтому доклады V и VI, заслушанные в Королевском обществе в марте 1757, (17) в основном рассматривали методы пробирного анализа и отделения этих металлов.

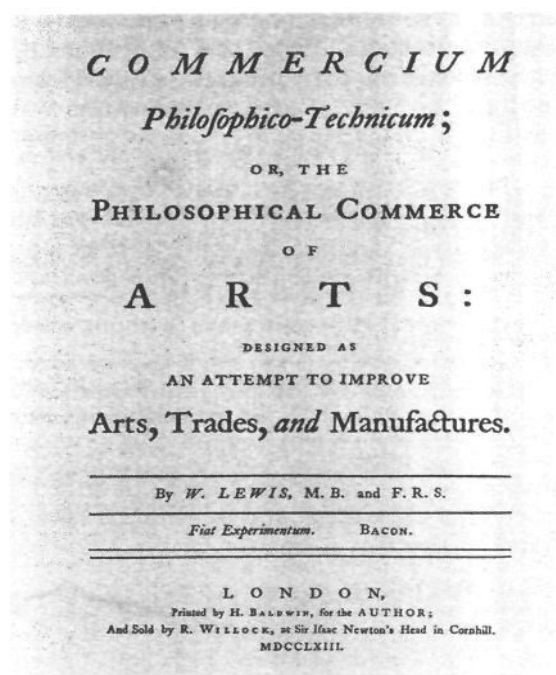


Рисунок 8

В 1763 году Вильям Льюис опубликовал свою классическую работу, посвященную Георгу III, которого он обучал частным образом в то время, когда он был Принцем Уэльским. В работу входит длинный раздел протяженностью 170 страниц, который представляет собой первый авторитетный и исчерпывающий труд по истории и свойствам платины. К этой работе часто обращались за справками в течение следующих трех четвертей века, и даже еще в 1880 году Джон Перси, профессор металлургии Королевской горной школы в Лондоне, ссылаясь на него как на “том, который оценивают не настолько высоко, как должно... в нем содержится много информации, представляющей научный интерес и практическую ценность”.

Но на этом список трудов Вильяма Льюиса не заканчивался. Начиная с 1763 года, он публикует частями массивный том “Commercium Philosophico-Technicum”. Длинный раздел был посвящен химии и применению золота, затем шла еще одна часть, в которой рассматривались краски и пигменты, затем появился раздел “История платины” (14). Льюис писал в ее вводной части:

“Более всего сейчас нужна систематическая история того, что уже сделано, или связный обзор экспериментов, которые уже были проведены с ней.”

Именно этим он и занялся. Он включил, конечно, свои собственные работы, а также вклад ведущих химиков Швеции, Германии и Франции, работа которых в большой степени проистекала из его собственных трудов.

### **3.4 Вильям Боулз и его исследования в Испании**

В последней главе было упомянуто, что в 1753 году ирландский натуралист Вильям Боулз по просьбе Испанского министра Вест Индии проверил образец самородной платины из Южной Америки, и что он издал предупреждение об опасности попадания этого металла в торговлю. Его отчет об экспериментах описывает, как, после отделения золота и песка черноватого оттенка:

“крупинки платины напоминали свинцовую дробь, еще более полуметалл, который немцы называли spreiss, и который является штейном кобальта. Вес платины удивил меня, поскольку он превышал вес 200 карат золота. Я положил несколько частиц ее на наковальню и ударил по ним молотком. Я увидел, что они стали больше в диаметре в пять или шесть раз, оставаясь белыми, как будто серебро. Я решил отправить их на отбиватель для золота для определения размеров их ковкости, но когда их испытывали отбивателем, они сразу же раскололись. Отметив, что песок имеет ковкость только до определенной степени, я захотел сделать попытку расплавить его в печи, которую некий очень умный швед использовал для отделения золота сухим образом. Пламя было таким бурным, что оно расплавilo часть тигля, а крупинки платины собрались в кучу, не потеряв цвета или без признаков настоящего расплава спустя два часа при самом сильном огне. Увидев, что все крупинки собрались вместе, я подумал, что платина, возможно, содержит части настоящего песка и что произойдет остекловывание флогистонем металла. Чтобы убедиться в этом, я промыл немного платины, положил ее в другой тигель, глазурованный обычным расплавленным песком. Спустя три часа ничего не расплавилось, но крупинки очень прочно объединились вместе, несколько крупинки даже остались отдельными.”

Затем он обнаружил, что платина не поддается действию серной и азотной кислоты, но было очевидно некоторое действие хлористоводородной кислоты (возможно, на песчинки). Платина растворилась после того, как “я применил с кислотами большую дозу нашатыря”. Он отметил, что крупинки платины, которые объединились под действием теплоты, раскололись под очень легким ударом молотка. Он проверил действие серы, свинца и купелирования; он отметил, что растворимость в золоте носит ограниченный характер, и что сплав со свинцом можно расплавить и разделить в азотной кислоте, при этом остается неплавкий черный порошок. (18)

В течение четверти века в Испании исследовательская работа по платине не проводилась, и объяснение этому вы найдете во главе 6.

### **3.5 Работа Маргграфа в Берлинской академии наук**

Вскоре после своего восхождения на трон Пруссии в 1740 году Фридрих Великий, среди многих других дел возродил клонящуюся к упадку Прусскую академию наук, которая была основана в 1700 году его дедом Фридрихом I, по убеждению Лейбница, для того, чтобы соперничать с Лондонским Королевским научным обществом и Французской академией наук. Для этого он пригласил в Берлин Леонгарда Эйлера, шведского математика, и позже Пьера Луи Моперти из Французской академии наук. Эйлеру был

отправлен образец платины из Лондона примерно в 1754 году, и он передал его своему главному помощнику Андреа Сигизмунду Маргграфу, который изучал медицину в городе Галле, а затем металлургию во Фрайберге, и который возглавлял химическую лабораторию в Берлинской академии в 1753 году.

Маргграф провел ряд длительных экспериментов, ставших темой его доклада в Академии в 1757 году (хотя опубликовал только в 1759 году) написанный по- французски, который по настоянию Фридриха был официальным языком, но позже они были опубликованы на немецком языке в сборнике его трудов (19).



Рисунок 9. Андреас Сигизмунд Маргграф (1709-1782)

Уроженец Берлина, Маргграф был учеником своего отца - Дворцового аптекаря - и затем изучал медицину в городе Галле, а металлургию во Фрайберге. После возвращения в Берлин он был избран членом Академии в 1738 году. Он был выбран лучшим химиком, и в 1759 году ему доверили руководить химической лабораторией в Академии, а в 1766 году он сменил Эйлера на посту директора. Он первым открыл, что осадок, полученный из раствора платины использованием хлорида аммония, при нагревании возвращается в металлическое состояние.

Маргграф применил во многом те же самые процедуры, что и другие исследователи, работы которых были уже зарегистрированы. Он снова наблюдал, что при очень высокой температуре гранулы платины отчасти спеклись вместе, но что они не расплавились и что их легко расколоть молотком. Он также отметил следы ртути среди самородной платины и пришел к выводу, что это остатки процесса амальгамирования. Он нашел, что хлористоводородная кислота растворяет железо из минерала и что царская водка растворяет платину. Из этого раствора был образован осадок медью, железом, оловом, свинцом, ртутью, цинком и сурьмой, а в отношении осадка, образованного цинком, Маргграф замечает, что "судя по всему, выпала в осадок платина". Осадок не образовывался растворами минеральной фиксированной щелочи (сода); а соль винного камня (поташ) дала осадок желтого цвета. Он купелировал некоторое количество этого последнего со свинцом и получил "шероховатый, сероватый и очень хрупкий королек, который точно напоминал королек, полученный в том случае, когда обычную платину купелировали со свинцом". Он повторил эксперимент, применяя нашатырь в качестве осаждающего вещества, и получил точно такой же результат. То же самое произошло, когда он выпаривал свой раствор платины в царской водке до сухого состояния,



По-видимому, к этому не было проявлено никакого интереса, а следующее упоминание в том же журнале в 1755 году, относящееся к мошенническому применению платины для примешивания к золоту, а также в связи с работой Шеффера, привлекло очень мало внимания (21).

Но в январе 1758 появилось длинное письмо редактору *Journal des Sçavans*, первого научного периодического журнала, который начал публиковаться с 1665 года, по теме “Новый металл, называемый Платина”, от “M. Delalande de l’ Académie Royal Des Scienes”. Автором был Жозеф Жером Франсуа де Лаланд (1732-1807), который позже стал ведущим астрономом своей страны, но который был также и плодовитым писателем по многим научным предметам. Его письмо открывается ссылкой на исследования, выполненные по платине в Англии и Германии, и продолжается оправданием своего появления в печати:

“Поскольку ничего не было опубликовано на нашем языке по данному предмету, за исключением очень маленького отрывка в *Journal Oeconomique*, я предлагаю вашему вниманию краткий обзор этих экспериментов и сравнение того, какие результаты между платиной и другими металлами уже известны”.

Лаланд, в возрасте всего девятнадцати лет, был отправлен в Берлин в 1751 году проводить наблюдения за параллаксом луны и здесь, во время своего почти двухлетнего пребывания он произвел впечатление и на Фридриха, и на Эйлера, и был избран в Академию. Нет сомнения, он встречался с Марграффом во время своего визита, но в его письме есть только короткое упоминание на работу последнего по платине, однако есть подробный отчет о “глубоких исследованиях” Вильяма Льюиса.

Позднее в 1758 году в Париже была опубликована небольшая книжка под заголовком “*La Platina, l’Or Blanc, ou le Huitième Metal*”, которая состояла из короткого предисловия автора, двух писем от Вильяма Ватсона профессору Боузу, отчета об экспериментах Чарльза Вуда и комментариев Браунригга к ним, докладов Шеффера в Королевской академии наук Швеции, трудов Льюиса от 1754 года и отчасти алхимического письма с комментариями ко всему этому анонимного итальянца, живущего в Венеции (23). Фактически книга состояла из очень хорошего краткого обзора работ, выполненных по платине в других странах по 1755 год включительно. Она была напечатана анонимно, но Маке, к которому рукопись была направлена на одобрение в 1766 году, в своем Химическом словаре (*Dictionnaire de Chimie*), опубликованном в 1766 году, дал автору имя М. Морин, “человека усердного в научном процессе и ученого мужа”, Однако подлинная личность этого человека остается до сих пор под сомнением. Книгу часто приписывали Клоду Морину, юристу из Дижона, но он не был ученым, гораздо вероятнее, что эта работа принадлежит Жану Морину (1705-1764), канонику и профессору философии в Шартре, который был членом-корреспондентом Академии наук с 1736 года и который написал две или три научные работы, в основном по предмету электричество.

# LA PLATINE, L'OR BLANC,

O U

## LE HUITIEME MÉTAL;

RECUEIL d'Expériences faites dans les  
Académies Royales de Londres, de Suede,  
Et sur une nouvelle Substance métallique  
tirée des Mines du Pérou, qui a le poids  
de la moitié de l'Or.

Curieux intéressant pour les Amateurs de l'Histoire  
naturelle, de la Physique & de la Chymie.

Nécessaire aux Orfèvres & Affineurs, pour n'être  
point trompés sur des Alliages qui résistent aux  
épreuves de l'Or.

Util dans les Arts, qui peuvent employer cette Substance  
à fabriquer des Miroirs qui ne se ternissent point à l'Air,  
Et à donner au Cuivre la facilité à contracter le Vert-de-gris.

A PARIS,

Chez { LE BRETON, Imprimeur ordinaire  
du ROI, rue de la Harpe.  
DURAND, rue du Foin.  
PISSOT, quai de Costy.  
LAMBERT, rue de la Comédie  
Françoise.

M. DCC. LVIII.

Avec Approbation & Permission du Roi;

Рисунок 11

Титульный лист небольшой книги, опубликованной анонимно в Париже в 1758 году, включая французские переводы всех трудов, которые к этому времени появились по платине, с “размышлениями о природе и сущности этого необыкновенного вещества”. Make назвал автора Морин, и от него потребовали одобрения этой рукописи перед тем, как опубликовать ее, и весьма вероятно, что это был Жан Морин, священник и ученый из Шартре, который был членом-корреспондентом Академии наук. Эта небольшая книжка, а также статья, опубликованная Лаландом несколько месяцев до этого, наконец, разбудили интерес ученых Парижа к платине.

По этой книге вышел длинный и живой обзор в июньском выпуске Journal des Sçavans, и эффект, который эти публикации произвели на ученых Парижа, не заставил себя ждать, особенно это касается самого Make. Его коллега Антуан Баум получил в конце лета 1757 года около фунта платины, который подарил ему Жозе Аркадио Ортега, секретарь Медицинской академии Мадрида, и вместе они взялись за повторение некоторых из экспериментов, выполненных их предшественниками, установив, к своему удовлетворению, что этот новое вещество является действительно новым элементом. (Работа Марграффа еще не появилась в печати в это время). Их работа была заслушана в Академии в ноябре 1758 года и опубликована в Записках за этот год, хотя опубликованы эти Записки были только в 1763 году (24).

В начале работы автор говорит о

“смелости в публикации в настоящее время работы, выполненной за очень короткий промежуток времени и в которой всего лишь повторяется часть исследований М. Льюиса”

но также подчеркивает важный момент, осознанный учеными того времени:

“Поскольку невозможно изучить существенные свойства металла, то есть того, что помогло бы определить полезность, которую можно было бы ожидать от этого металла, например, его ковкость и твердость при плавке еще с чем-либо, чтобы получить слиток определенного размера, мы сначала решили удостовериться, есть ли какая-нибудь надежда расплавить этот металл”.

В это время Маке,, помимо чтения лекций по химии, только что был назначен ассистентом Жана Хеллота, директора по науке фарфоровой фабрики в Севре, и после бесплодной попытки, которая продолжалась пятнадцать часов, расплавить платину на пламени, сжигая дрова, он применил нагревание небольшого количества металла в тигле в печи для фарфора “огнем с самой большой температурой”. Спустя пятеро суток видимых изменений платины не произошло, но тигель раскололся.

После еще нескольких безуспешных попыток Маке и Баум решили определить, насколько неплавкой является платина, воздействуя теплотой, полученной от большого вогнутого зеркала для выжигания, то есть прибором, который в то время считался более мощным, чем огонь. При помощи этого зеркала, изготовленного из стекла с ртутным покрытием и диаметром 22 дюйма, они быстро расплавили железо и несколько минеральных веществ. Затем 16 октября 1758 года когда “солнце было совершенно ясное и воздух очень чистый” они поместили на фокусный отрезок зеркала маленький кусочек платины, которая уже прошла обработку пламенем в печи для фарфора и была достаточно агломерирована, чтобы ее можно было взять пинцетом. На этот раз они достигли частичного успеха : на некоторых участках маленькой массы материала начали появляться блестящие округлые частицы бело-серебристого металла. Отделив самые большие из них от нерасплавленного остатка пальцами, они обнаружили, что те с легкостью поддаются ковке, и смогли молотком придать им форму фольги, без признаков растрескивания. Но надежды Маке получить небольшой слиток платины, при помощи которого можно было бы определить ее свойства, не оправдались.

Они подтвердили растворимость платины в царской водке и ее выпадение в осадок нашатырем, и попытались расплавить осадок под флюсом и обнаружили, что результат, который на первый взгляд выглядел как расплав, на самом деле был не чем иным, как агглютинацией частиц, и этот продукт был достаточно хрупкий. В ходе образования осадков платины посредством растительной нелетучей щелочи (поташа) и летучей щелочи (аммиака) они обнаружили, что цвет осадков менялся от случая к случаю, от ярко красного и всех оттенков оранжевого до чисто желтого. Маке считал, что это зависит от концентрации раствора, а Баум приписывал это слишком большому или слишком маленькому количеству осадителя. Льюис уже давал комментарии по поводу этих выводов, но не развивал этот аспект, и ответ был получен только почти полвека спустя с открытием иридия. Полный отчет обо всей этой работе можно найти в Словаре по химии (25) Маке, но очень важный вывод появился на свет только тогда, когда Баум опубликовал свой трехтомный учебник *Chymie Experimentale et Raisonnée* в 1773 году (26). Здесь он говорит о платине:

“Она включает в число своих восхитительных свойств качество, которое является еще более драгоценным и которое отсутствует у золота - твердость. Она подходит близко к твердости железа. Такое большое количество отличных свойств, объединившихся в одном единственном металле, приводит к желанию ввести его в торговлю. Есть все основания полагать, что из этого металла можно извлечь очень большую выгоду от ее применения в изготовлении бесконечного числа предметов утвари, которые будут стойкими к воздействию всякого рода коррозии. Например, я заметил, что она поддается

ковке и сварке, подобно железу, не применяя никакой другой металл. Я взял два куска платины, купелированные в печи фабрики Севра; я довел их до белого каления в хорошем горне, поместив их один на другой и резко ударяя их молотом, и они приварились друг к другу, так же хорошо и прочно, как и два куска железа при такой же обработке. Это свойство платины поддаваться ковке в горячем состоянии и свариваться в этом состоянии позволяет надеяться на огромное превосходство, которое можно получить, обрабатывая ее таким способом, если нельзя довести до конца операцию плавки. С платиной можно было бы обращаться таким же образом, как и с железом, с которым можно провести все виды обработки без обязательного проведения плавки. Достаточно будет провести одну плавку этого нового материала, взяв либо один этот металл, либо с висмутом или свинцом, и затем разрушать эти металлы способом, который мы описали выше.“

Это наблюдение Баума и вывод, который он сделал из него, привели к началу производства платины для коммерческих целей, и они лежат в основе этой отрасли производства, постепенно развивающейся на протяжении следующей сотни лет. Право первенства в этом открытии было отдано Бауму его современниками без всяких колебаний, и типичный пример такой непоколебимости можно найти в “Lecture on Platina or Platinum”, профессора Джозефа Блэка, которую он читал студентам Эдинбургского университета в течение 1780-х. (27)

“Этот метод уплотнения платины и соединения ее частей ударами при сильном нагревании был впервые предложен господином Баумом; и его надо применять в каждом случае, когда этот металл аффинируют. Мы не можем соединять ее отдельные части, плавя ее при любой из температур, на которую печь способна.”

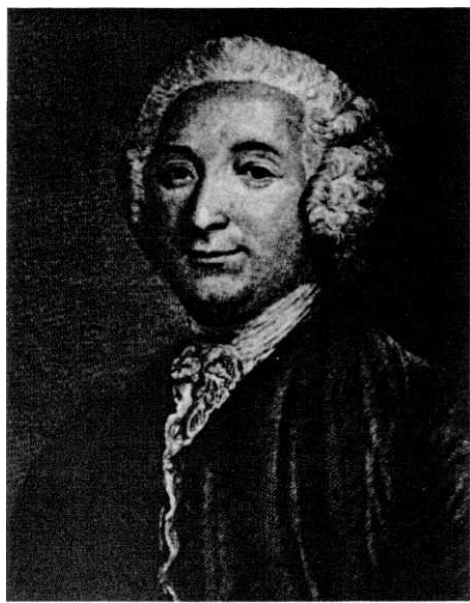


Рисунок 12. Пьер Жозеф Маке (1718-1784)

Начав свою карьеру в качестве врача, Маке тем не менее особенно интересовался химией, и в 1745 году он был выбран членом Академии наук. С этого же времени он начал публиковать свои работы, и в 1757 году в сотрудничестве с Антуаном Баумом начал курс лекций по химии в своей лаборатории. На следующий год они приступили к изучению платины, но хотя их попытки довести ее до плавкого состояния не принесли успеха, они удовлетворились выводом о том, что это -



отдельный металл. Позже Маке стал профессором Химии в Жардин ду Рой и главным французским авторитетом по данному предмету.



Рисунок 13. Антуан Баум (1728-1804)

Искусный фармацевт Баум открыл аптеку в Париже в 1753 году и изготавливал лекарства в значительном количестве. В 1757 году он в сотрудничестве с Маке начал проводить курсы по химии и фармацевтике, которые шли на протяжении шестнадцать лет. Баум оборудовал лабораторию и готовил опыты. Он первый предположил, что платину можно укрепить, прибегая к высокой температуре и ковке.

### 3.7 Теория смеси железа и золота

Хотя Маке и Баум, а также профессора Браунригг, Шеффер и Льюис были полностью удовлетворены тем выводом, что платина – это отдельный металл, во Франции неожиданно появилось противоположное мнение. В июле 1773 года по приглашению де Морво, великий натуралист George le Clerc, граф де Буффон, посетил Дижонскую Академию наук, образованную в 1740 году, чтобы прочитать научный доклад о платине, взятый из своего первого дополнительного тома к *Histoire Naturelle*, в которую он включил открытия, сделанные де Милли и де Мовро, к их величайшему удовлетворению (28). В ходе этой работы он утверждал:

”Неправильно то, что химики рассматривают ее новым металлом, идеальным, отдельным и отличающимся от других...сомнительно, чтобы можно было включать в класс металлов вещество, которое не является ни ковким, ни плавким ... Это вовсе не новый металл, это смесь, сплав железа и золота, образованный природой.”

Далее он цитирует работу графа Буффона, которому удалось извлечь некоторое количество железа из самородной платины и который также придерживался точки зрения, что это природный сплав железа и золота. Буффон далее утверждал, что те, кто продает платину, виновны в жульничестве.

Теперь Буффон, Интендант Jardin du Roi, был человеком, высоко уважаемым за свои исследования по многим предметам и за его массивный труд “*Histoire Naturelle*”, который, в конце концов, вырос до сорока четырех томов, и его взгляды, естественно, имели большое влияние, хотя он был склонен позволять себе довольно поспешные обобщения. Во время своего визита в Дижон он подарил небольшое количество

самородной платины Гайтону де Морво и просил его продолжать эксперименты и искать метод ее плавки, подчеркивая, что ее можно разделить магнитом на две части, в одной из которых будет железо, в другой – золото. Гайтон подтвердил эти наблюдения и сначала поддерживал точку зрения Буффона. В следующем июле появилось письмо профессора Блонде из Морской академии в Бресте (29), ставящее под сомнение и выводы Буффона, и причину, по которой де Милли поддерживает их. И Гайтон, и Милли начали испытывать сомнения, и теория сплава железа и золота была окончательно отброшена Бергманом в 1777.



Рисунок 14. Граф де Буффон (1707-1788)

Известный натуралист George Louis le Clerc граф Буффон, автор сорокачетырехтомного труда *Histoire Naturelle* и Суперинтендант *Jardin du Roi* с 1739 года, а также казначей Академии наук, в 1773 году объявил, что платина – это не отдельный металл, а всего лишь природный сплав железа и золота. Его огромная репутация убедила графа де Милли и Гайтона де Морво поддержать эту точку зрения, но только на короткое время.



Рисунок 15. Тоберн Олоф Бергман (1735-1784)

Профессор химии, работающий в университете Упсала с 1767 года до своей смерти, Бергман разработал количественный анализ и написал трактат о химическом сродстве. В 1777 году он представил статью по платине в Шведскую академию наук, начав ее словами: “нам до сих пор не хватает точной информации о многих из ее давно известных свойствах”, но он отбросил раз и навсегда мнение Буффона о том, что платина не является отдельным металлом.

Иллюстрация портрета работы Лоренса Паша младшего 1778 года, который находится в Университете Упсала.

### 3.8 Работа Бергмана

Работа Тоберна Олофа Бергмана (1735-1784) была написана значительно позже, чем работа, о которой шла речь в этой главе, но она связана с ней, поскольку подводит итоги и дает объяснение тому, что происходило прежде. По мере нашего путешествия по истории платины мы обнаружим, что в нескольких случаях после того, как был проведен определенный объем несистематической работы, появляется человек более выдающегося научного ума, который берет разбросанные результаты и координирует и дополняет их: Бергман был первый из них; за ним в тридцатых годах девятнадцатого века последовал Берцелиус, что весьма любопытно, тоже швед, в пятидесятых годах того же века французы Девилль и Дебрей; поэтому место Бергмана, хотя он и публиковался позже, безусловно, в этой главе.

В 1777 году он представил статью в Шведскую академию. Затем она была опубликована на латинском языке в сборнике трудов Бергмана “Opuscula” в 1779 году, на французском в 1780 и на английском языке в 1784 (30). Бергман получил определенное количество платины от своего друга ботаника Клода Алстрема, который провел некоторое время в Испании по предложению Линнея, и который был сыном создателя Шведской академии наук.

У первых исследователей были некоторые сомнения относительно того, способствует ли минеральная нелетучая щелочь (сода) выпадению платины в осадок в царской водке. Бергман показал, что если поташ и аммиак даже в малых количествах дают осадок с раствором кислоты, сода дает его, если только присутствует в больших количествах, нейтрализацией всей присутствующей свободной кислоты или непосредственным добавлением. Он отметил, что известь также дает выпадение платины в осадок из ее раствора, но не понял, что эта реакция требует воздействия дневного света,

в темноте же идет очень медленно, если вообще идет. Он изучил осадок, полученный нашатырем в растворе платины, и решил, что это двойная соль, содержащая части нашатыря и платину, и это наблюдение было вполне правильным. Он отметил, что кристаллический осадок, полученный добавлением к раствору кислоты небольших количеств поташа или карбонатов аммония, имеет красный цвет, если раствор концентрированный, и желтый, если раствор разбавлен, и это наблюдение оставалось без объяснения в течение двадцати пяти лет, пока не был открыт иридий. Он также экспериментировал с плавкой платины и обнаружил, что осадок нашатыря, оказывается, плавится легче, чем самородный металл.

### 3.9 Платина – отдельный металл

Заключительная часть статьи Бергмана рассматривает вопрос о том, является ли платина на самом деле отдельным металлом. Здесь он констатирует, вопреки идеям Буффона и навсегда уничтожая его аргумент как экспериментально, так и дедуктивно:

“Поскольку платина превосходит по весу все металлы, за исключением золота, и всегда встречается с примесями железа, некоторые ученые полагают, что его нельзя удалить из нее, что платина есть нечто иное, как смесь золота и железа. Однако доктор Льюис по нескольким причинам опровергает это мнение. Сплавив вместе золото и железо в любой пропорции, невозможно получить такой сплав, который хоть в малейшей степени напоминал бы платину по своему удельному весу или другим свойствам. Далее, количество железа в самородной платине, может быть таким небольшим, что его едва можно обнаружить. Мы не знаем такие природные металлы, которые встречались бы в совершенно чистом виде. .. Когда мы добавим к этому факту то, что последние следы посторонней примеси бесконечно трудно удалить, поскольку они представляют лишь мельчайшую часть целой массы, неудивительно поэтому, что железо прилипает к платине так упорно, и скорее, трудность в плавке платины до сих пор является особым препятствием для их разделения”.

В последнем абзаце Бергман выражает свое сожаление относительно того, что в Европе в наличии так мало платины, что невозможно провести плавку платины в более существенном количестве, и что в тех количествах металла, которые все же доходят в Европу, так много примесей, поиск которых надо проводить очень тщательно, чтобы затем отделить их.

Работа Бергмана по классификации и номенклатуре хорошо известна. Он продолжал использовать многие старые химические символы и добавил новые, включив еще один для платины, как можно видеть здесь, комбинируя старые символы для обозначения золота и серебра. Он также предложил использовать слово “platinum” вместо старого “platina” по аналогии с рядом других металлов, для которых он уже принял латинское окончание “um”.

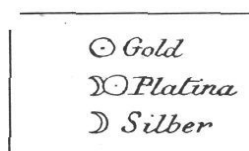


Рисунок 16

Бергман продолжал пользоваться алхимическими символами для обозначения элементов и придумал еще один для обозначения металла платины, взяв в основу комбинацию символов для золота и серебра. Он также предложил название platinum вместо platina, который использовался прежде.

### **3.10 Заключение**

Из результатов всей этой замечательной работы, выполненной в пяти странах, иногда за довольно короткий период времени, появилось несколько фактов, огромная важность которых заключалась в том, что они проложили дорогу к конечному получению платины в форме проволоки и листов. Таковыми были:

- 1) что платина, как заявил Маке, - это особый металл, такой же устойчивый, неразрушаемый и неизменяемый, как и золото, и серебро, и отличающийся от всех других известных металлов.
- 2) определение Льюисом осадка платины из раствора нашатырем, что привело к ее отделению от железа и золота.
- 3) наблюдения Шеффером того факта, что добавление небольшого количества мышьяка к гораздо большему количеству платины приводит к полному расплаву платины при сравнительно низкой температуре.
- 4) открытие Марграффа того факта, что осадок, полученный из раствора платины при помощи хлористого аммония, при нагревании возвращается в металл, а также что металл выбрасывается из раствора при использовании металлического цинка
- 5) явление, наблюдаемое несколькими экспериментаторами, но конкретно изученное Маке и Баумом, того, что крупинки самородной платины и губка, полученная обжиганием осадка хлористого аммония, агглютинируют или спекаются вместе при действии самых высоких из возможных температур.
- 6) открытие сначала Маке, затем Баумом, а впоследствии Бергманом того факта, что платину можно, по крайней мере, частично расплавить, и затем она превращается в немагнитный и ковкий материал.
- 7) предположение, выдвинутое Баумом, о том, что платину можно уплотнить под действием теплоты и нанесения ударов.

Как будет видно из последующих глав, все существенные составляющие, необходимые для достижения прогресса на пути к производству, были представлены в этих семи пунктах.

### 3.11 Библиография к главе 3

- 1 D. McDonald, *Platinum Metals Rev.*, 1965, **9**, 20–25
- 2 Mr. Robert Barker, private communication, August 1981
- 3 W. Watson, *Phil. Trans.*, 1749–50, **46**, 584–596 (The pagination of these contributions is greatly in error)
- 4 L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 1962, **6**, 28–30
- 5 J. Russell-Wood, *Platinum Metals Rev.*, 1961, **5**, 66–69; *Ann. Science*, 1950, **7**, 199–202
- 6 W. Watson, Two letters to Bose, *Physikalische Belustigungen*, 1751, (1), 107–108; (4), 285–287
- 7 A. F. Fourcroy, *Système des Connaissances Chimiques*, Paris, 1800, **6**, 402–403
- 8 L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 1980, **24**, 31–39
- 9 H. T. Scheffer, *Kungl. Vetensk. Akad. Handl.*, 1752, **13**, 269–275
- 10 H. T. Scheffer, *ibid.*, 1752, **13**, 276–278
- 11 A. F. Cronstedt, “*Aminnelse-tal öfver Framledne Directeuren Och Kongl. Vetensk. Acad. Ledamot, Valborne Herr Henric Theoph. Scheffer*”, Stockholm, 1760
- 12 F. W. Gibbs, *Ann. Science*, 1952, **8**, 122–151; *Platinum Metals Rev.*, 1963, **7**, 66–69
- 13 W. Lewis, *Phil. Trans.*, 1755, **48**, 638–689
- 14 W. Lewis, *Commercium Philosophico-Technicum*, London, 1763
- 15 W. Brownrigg, Letter to W. Watson, Royal Society Archives 1754, II, 547
- 16 C. S. Smith, in *Powder Metallurgy*, ed. J. Wolff, Cleveland, 1942, 66
- 17 W. Lewis, *Phil Trans.*, 1757, **50**, 148–166
- 18 W. Bowles, *Disertación sobre la platina, Introduccion a la Historia Natural y de la Geografia fisica de España*, Madrid, 1775, 155–167
- 19 A. S. Marggraf, *Nouvelle Mem. Acad. Roy. Sci.*, Berlin, 1757, 31–60; *Chemische Schrifter*, Berlin, 1768, **1**, 1–42
- 20 *J. Oeconomique*, 1751, May, 93–94
- 21 *J. Oeconomique*, 1755, July, 148–149
- 22 Delalande, *J. des Sçavans*, 1758, January, 46–59
- 23 Morin, *La Platine, l'Or Blanc ou le Huitième Metal*, Paris, 1758
- 24 P. J. Macquer, *Mem. Acad. Roy. Sci. Paris*, 1758, 119–133
- 25 P. J. Macquer, *Dictionnaire de Chimie*, Paris, 1766, **2**, 248–263
- 26 A. Baumé, *Chymie Experimentale et Raisonnée*, Paris, 1773, **3**, 193
- 27 J. Black, *Platinum or Platina, Lectures on the Elements of Chemistry*, ed. J. Robison, Philadelphia, 1806, **3**, 388–395
- 28 G. L. Buffon, *Obsns. Physique (Rozier)*, 1774, **3**, 324–328; *Histoire Naturelle*, Paris, 1774, Suppl. **1**, 301–339
- 29 L. Blondeau, *Obsns. Physique (Rozier)*, 1774, **4**, 154
- 30 T. O. Bergman, *Kungl. Vetensk. Akad. Handl.*, 1777, **38**, 317–328; *Opusc. Phys. Chem.*, 1779, **2**, 166–183 (in Latin); *Obs. sur la Physique*, 1780, **XV**, 38–45; *Physical and Chemical Essays*, trans. Edmund Cullen, London, 1784, 166–183

Formatted



## 4 Первые попытки плавить и обрабатывать платину

*“И если бы свойства платины были исследованы в более полной мере, то можно было бы открыть методы ее простой обработки для изготовления предметов обихода, а тогда ее можно было бы считать одним из самых полезных металлических веществ.”*

*Джозеф Блэк*

После того, как в последней главе были описаны эксперименты ряда ученых по установлению поразительных свойств платины, они начали обращаться мыслями к проблеме их применения, но прежде, чем это можно было сделать, необходимо было превратить гранулированную самородную платину в ковкую пластину.

Огромная трудность на пути реализации этого заключалась в присутствии железа и меди, которые представляли собой самый прочный сплав с платиной в гранулах природного материала. Большинство из первых исследователей платины делали попытки расплавить эти гранулы и обнаружили, что при обычных условиях они могут лишь более или менее агглютинировать их вместе, а полной плавке мешали пленки окиси железа и меди, образовавшиеся на поверхности от высокой температуры, при которой предпринимались эти попытки. Необходимо было удалить железо перед тем, как воспользоваться благоприятной возможностью самосваривания при высоких температурах, которым, как им казалось, металл обладал, и это стало задачей исследователей работающих с платиной в семнадцатом веке.

Как мы видели, Баум первым продемонстрировал, что платину можно сварить, проводя ковку при высоких температурах после удаления железа и меди, что ему удалось сделать купелированием самородного металла со свинцом или висмутом при очень высокой температуре (1). Следуя Вуду, Браунриггу и Льюису, он подтвердил их наблюдения того факта, что этот процесс никогда не идет до конца при обычных в то время условиях, платина остается твердой массой, сохраняющей определенное количество добавленного неблагородного металла. Количество последнего зависит от достигнутой температуры, и если приложенная температура очень высокая и продолжительная, то это количество можно уменьшить практически до нуля. Это, несомненно, объясняет разницу в результатах, полученных предыдущими экспериментаторами. Льюис, к примеру, не смог удалить весь свой свинец, поскольку его печь была недостаточно жаркой, но, несмотря на это, он первым заметил, что продукт поддается ковке. Маке и Баум выполнили купелирование в печи на Севрском фарфоровом заводе, где можно было получить очень высокую температуру, и в результате свинец или висмут, который они добавляли, был полностью извлечен, и оказалось, что оставшаяся платина, потеряв шестнадцатую часть своего веса, стала достаточно ковкой (2). Химически было доказано, что она не содержала неблагородных металлов, и именно этот

металл Баум смог сварить, применяя ковку. Нет доказательства, что он продолжал применять это открытие на практике, и это не удивительно. Полученный продукт представлял собой полурасплавленный кусок, имеющий множество раковин.

Гайтон де Морво (17337-1816), который имел честь сотрудничать с Буффоном, человеком уже известным и старше его на тридцать лет, при подготовке труда Буффона “Histoire Naturelle des Mineraux”, а также в соответствии с его просьбой найти метод расплавить немного платины, которую он предоставил, изучил процесс Баума и нашел, что массу можно измельчить в порошок и что, тем не менее, в ней содержится железо; она была немного магнитной, и удалось практически удалить железо при плавке с селитрой и нагревании с серной кислотой.

Итак, процесс Баума, хоть и оказался ценным, поскольку проявилась способность к сварке, продолжения не получил, и чтобы увидеть, можно ли провести более удовлетворительную сварку, мысли ученых обратились к металлу, не содержащему железа, полученному при обжиге осадка, образовавшегося в результате добавления аммония или хлористого калия к раствору самородной платины в царской водке.

Перед тем, как рассмотреть дальнейшие попытки расплавить платину, мы должны, следовательно, обратиться к примерам ранней порошковой металлургии.

## ***Введение порошковой металлургии де Л'Ислем***

Помимо примеров элементарного использования порошковой металлургии коренными жителями Колумбии, описанными в главе 1, первым, кто достиг некоторого успеха в этом направлении, был Николас Энн де л'Исл. (1723-1780). (Имя встречается в различной орфографии, например, Делисл и де Лисл). О нем или его интересах в научных областях известно немного, за исключением того, что он интересовался минералогией, и что он собрал значительную коллекцию минералов. В первом издании данной книги его называют, вслед за некоторыми более ранними авторитетными именами, выдающимся кристаллографом и минерологом Жаном Батистом Луи де Ром де л'Ислом, но позже на это имя обратил внимание доктор У.А. Смитен в обзоре работы Гайтона де Морво по платине (4) и дальнейшее исследование, предпринятое самим автором работы, подтвердило и показало, что человек, носящий такое имя и которому воздаются почести, действительно именно тот, кто был ранее упомянут (5). (Эта путаница возникла, конечно, от досадной привычки французов не ставить инициалы авторов статей). Этот де л'Исл служил у Королевских мушкетеров с 1739 по 1743 год и затем был переведен в службу армейского обеспечения Франции и служил в Германии, Фландрии, Италии, на островах Менорка и Корсика до 1769 года. Затем он был переведен обратно в Военное ведомство в Париже и в ранге “premier commis”, отвечая за обеспечение войск на Корсике, вышел в отставку в 1776 году.

Именно в августе 1775 года Лавуазье объявил Академии наук, что

“M Delisle, Premier commis du bureau de la guerre, avait trouvé un moyen trs simple de fondre le platine, il a répété ses experiences avec beaucoup de success et qu ‘il a obtenu un metal blanc, tres-dur, et en peu malleable”. (6)



Де л'Исл полностью сознавал необходимость удалить песок и примесь железа из платины прежде ее обработки, и он взялся достичь этого растворением в царской водке и осаждением нашатырем. Более подробное описание этой процедуры дает минеролог и пробирщик Балтазар Жорж Саг (1740-1824), основатель *École des Mines*, в своей работе “*Éléments de Minéralogie*” опубликованной в Париже в 1777 году:

“Нашатырь, растворенный в холодной и дистиллированной воде, выливают в раствор платины с царской водкой; появляется красноватый осадок, состоящий из платины и нашатыря;... этот осадок платины под воздействием сильного пламени, расплавляется и получается королек ковкой платины беловато-серого цвета, напоминающего по цвету серебро, и который не меняется воздухе.” (7)

Де л'Исл свободно обсуждал свою процедуру среди своих современников, которым он отправил ряд своих небольших дисков определенно из ковкой платины, но нет доказательства, что он изготовил какие-либо изделия из своего продукта или обрабатывал их в каком-либо другом масштабе, за исключением лабораторного.

Однако есть еще одна ссылка на эту работу, которую следует процитировать, что любопытно, у другого де д'Исла, который был автором четырехтомного трактата по кристаллографии, опубликованном в Париже в 1783 году, после смерти Николаса Энн де л'Исла. В сноске (8) он писал:

“Месье де Буффон предположил, что платина может быть только железистым веществом, более плотным и с большим удельным весом, чем обычное железо, тесно объединенное с большим количеством золота. Но эту теорию разрушает тот факт, что у меня есть королек платины, расплавленной покойным месье де л'Ислом, и несколько тонких пластин той же платины, расплющенной молотком, которые не проявляют ни малейшей реакции, находясь вблизи магнитной иглы; и это доказывает, что все железо, которое перемешано с природной платиной, когда она в крупинках, можно отделить при помощи нашатыря, как это делал мосье де л'Исл...”

Другие ученые, включая Гайтона де Морво, графа фон Зикингена и графа де Милли, как написано ниже, продолжали его работу и укрепляли его результаты, но совершенно очевидно, что именно этому довольно таинственному мосье де л'Ислу принадлежит честь первенства в изобретении процесса, который по-прежнему лежит в основе современного аффинажа платины.

## Исследования Гайтона де Морво

Перед тем, как отправить статью де л'Исла в академию наук, Лавуазье написал Гайтону де Морво в Дижон, описав не только этот новый метод, но и сообщив, что он сам повторил этот эксперимент. Он обработал осадок флюсом и получил красивый королек платины, который можно было обрабатывать напильником и полировать, но ковким он не был. Немного позднее сам де л'Исл написал Гайтону, что:

“ Он не применял никаких флюсов, но он просто обработал платину в двойном тигле гессияна в пламени горна, с потоком воздуха из двух воздуходувок, и что он получил очень компактный и блестящий королек, которому можно было придать плоскую

форму и обработать напильником, и более того, он был достаточно ковкий; две маленькие пластинки, которые он приложил к этому письму, служат полным доказательством вышесказанного.” (9)

Эти два письма побудили Гайтона де Морво приступить к воспроизведению этого метода, поскольку он явно представлял собой шаг вперед по сравнению с приемом купелирования Баума. Он сначала исследовал различие, которое Лавуазье обнаружил при использовании флюса на стадии тепловой обработки, и нашел, что восстановительные флюсы (стекло, бура и древесный уголь) никогда не дают ковкий металл, но что с их применением часто идет настоящая плавка с образованием корольков (несомненно, из-за восстановления небольших количеств фосфора, кремния и т.д. из флюсов и золы древесного угля, которые снижают точку плавления платины и в то же время разрушают ее ковкость). Но когда осадок с нашатырем достаточно нагрелся в тигле исключительно сам, как изначально рекомендовал де л'Исл, был получен лучший результат. Объем материала значительно уменьшился, а красный осадок превратился в кусок серого металла, который выглядел скорее как плохо расплавленное серебро, с грубой и гранулированной структурой.

Он сообщил свои результаты Буффону в длинном письме, опубликованном в *Observations sur la Physique* за июль 1775 года (9), докладывая, среди других результатов, что:

“не было следов солей, с которыми платина была связана в осадке; тигель был чистый, и оказалось, что вместо малейшего налипания, металлическое вещество приняло форму сосуда; исходя из первичного осмотра, я сделал вывод, что платина просто восстановилась, но что она не расплавилась до конца, без сомнения, потому что огонь не был достаточно интенсивным или продолжался недостаточно долго: но каково было мое удивление, когда, положив этот материал на наковальню, я увидел, что он расплющивается почти с такой же легкостью, что и серебро, и что напильник и нож оставляют на нем следы точно так же; более того, магнит больше действует на эти кусочки не сильнее чем на те, которые мосье де л'Исл прислал мне ранее”.

Определение удельного веса материала показало, что перед ковкой он составил только 10,045, а в состоянии после полной проковки он составил 20,170. Следовательно, было очевидно, что продукт горячей обработки уплотнился не полностью и требовал последующейковки для завершения процесса. Маке не имел иллюзий по поводу того, что на самом деле происходит во время процесса де л'Исла, и в своем Химическом словаре (1) он делает заявление:

“Именно мосье де л'Исл сделал это открытие, а я проверил его. Эксперимент состоит в использовании обычной хорошейковки или пламени печи для платины, осажденной нашатырем из ее раствора с царской водкой. Оказывается, что этот осадок плавится так же легко, как и обычный металл, превращаясь в металлическую массу, достаточно компактную и плотную, но ему совершенно недостаетковкости, если его подвергли тепловой обработке с умеренной температурой, и только предполагает ковкость, хотя и далекую от идеальной, если ее в последующем подвергли тепловой обработке с гораздо большей температурой нагревания. Поскольку частицы платины в осадке делятся бесконечно, неудивительно, что тепло проникает в такие крошечные молекулы гораздо эффективнее, чем с обычными гранулами платины, которые огромны в сравнении; и поскольку их размягчение происходит пропорционально, они должны проявлять необычный эффект на агглютинирование пропорционально их точкам контакта; более того, поскольку количество этих точек более бесконечно, чем у более крупных молекул, результатом являются твердые массы, которые внешне полностью

напоминают совершенно плотный металл, расплавленный и отвердевший при остывании, но в действительности они являются ничем иным, как простой агглютинацией среди бесконечного числа бесконечно малых частиц, а не результатом идеальной плавки, как в случае с другими металлами”.

Вышеописанное похоже на первый научный вклад в изучение порошковой металлургии.

В ходе своего исследования де Морво не только попробовал эффект осадка с непосредственными восстановительными флюсами, но также с флюсом, содержащим мышьяк на самородной платине. Он сообщил Буффону (9):

“Я поместил в тигель 1 gros ( 72 грана) смеси сырой платины, 2 gros порошкообразной нейтральной мышьяковой соли, 1 gros порошка древесного угля и 2 gros порошка животного угля, сожженного в закрытых сосудах, все покрыл двумя grosами порошкообразного белого стекла».

Он нагрел все это при самой высокой температуре, какую мог получить в специальной домне, сконструированной Маке, и под прозрачным шлаком зеленого цвета обнаружил три белых металлических королька хорошей формы весом всего 74 грана. Эти корольки были хрупкие, но не проявляли заметных магнитных свойств, следовательно, железа было извлечено, но очевидно “металлическая земля, содержащаяся в нейтральной мышьяковой соли, стала активной в контакте с углеродистым веществом и образовала сплав с платиной.” Это наблюдение привело к важным результатам, которые будут описаны в следующей главе.

Гайтон также подчеркнул, что чем большую ковкость имеет металл, тем меньше он притягивается магнитом, но все же он не мог согласиться с большинством своих современников, что магнетизм некоторых образцов объясняется примесями.

## **Работа графа Карла фон Зикингена**

Практически в то же время, когда де л'Исл совершенствовал свой процесс порошковой металлургии в Париже, другой исследователь был активно занят попытками получить ковкую платину методом применения царской водки. Это был граф Карл фон Зикинген, который занимал должность посла Германского княжества палатината при дворе Людовика XV. Его длительная серия экспериментов, согласно записям, количеством не менее девяноста семи, выполненных в его частной лаборатории, иногда с помощью своих знатных друзей, среди них были государственный деятель Тюрго и герцог Ларошфуко Данвиль, оба активные покровители науки, часто прерывалась из-за его дипломатических обязанностей. И хотя они начались с 1772 года, доложено о них в Академии наук было только в 1778 году. Однако его две необыкновенно длинные научные статьи не были опубликованы Академией, и, несмотря на то, что многие современники Зикингена были знакомы с его работой, лишь в 1782 году профессор Георг Зуков из Гейдельберга, заинтересованный в том, чтобы ценные труды Зикингена были представлены в его родной Германии, сделал перевод, который идет под заголовком “Versuche über die Platina” (11). В то же время Лоренц Крелл, известный издатель и редактор, включил краткий обзор работы, а также и обзор перевода, сделанного Зуковым,

в свой “Neueste Entdeckungen in der Chemie (12). Дальнейшую публикацию работы Зикингена организовал Жан Инген-хоц, о котором речь пойдет дальше, как на немецком, так и на французском. Для полного изучения этих результатов следует сделать ссылку на эти первоисточники, поскольку в более поздние краткие описания в учебниках вкралось многочисленное количество ошибок и опечаток. Это все не удивительно, поскольку описание графом этой работы очень сложное и пространное, и здесь можно коротко суммировать только его существенные результаты. Он в полной мере признавал необходимость удалить песок из природного материала растворением в царской водке, а также необходимость избавиться от связанного железа, которое вошло в раствор. Он выполнил это, добавив раствор blutlauge, активным составляющим которого была желтая кровяная соль. Этим сначала было переведено в осадок железо в виде берлинской лазури, но далее начала переходить в осадок платина в виде хлороплатината калия. Он провел фильтрацию на этом этапе и затем перевел в осадок большую часть остальной своей платины из раствора, прибавив значительное количество масла соли винной кислоты (сжиженный виннокислый калий, или в немецком оригинале, zerflossenes Weinstein Salz). Таким образом, фон Зикинген использовал в качестве осадителя соли калия, а не хлорид аммония. Из этого металла он смог получить платину в форме пластины, и, по словам одного из его современников, “он получил кусок платиновой пластины размером более одного квадратного фута, который был похож на серебро и был вполне податливый”(14). Красный осадок хлороплатината калия, полученный таким способом, был отфильтрован, помещен в тигель и нагрет до температуры белого каления, пока весь хлорид калия и другие газы не исчезли. Осталось

“своего рода металлическая чешуйка серебристо-белого цвета, которую, в нагретом до белого каления состоянии, можно было сваривать при помощи молотка и ковать. В этом состоянии платина обладает идеальной ковкостью и поддается почти всем операциям, не заметно, чтобы она реагировала на магнитную иглу.”

Для получения лучших результатов Фон Зикинген считал необходимым чередовать ковку металла с нагреванием до самой высокой возможной температуры, а ковку проводить на хорошо отполированном куске стали.



**Граф Карл Гейнрих фон Зикинген**  
**1737-1791**

**Граф фон Зикинген, последний отпрыск в длинном ряду аристократов и сын алхимика, провел длинную серию экспериментов на платине в своей лаборатории в Париже, служа при этом послом палатината при Французском дворе. Среди его выдающихся друзей, помогавших ему время от времени, были государственный деятель Тюрго, герцог де Ларошфуко Данвиль и Этьен Мино де Монтини, Президент Академии наук, который также сотрудничал с Лавуазье. Хотя его процедура была сложной и дорогой, он первым получил платину в форме проволоки и пластины.**

## L E T T R E

DE M. B E M O R V E A U A M.

LE COMTE DE BUFFON,

Šat Lt fsjhtliii , 'i ■-v'.,;:;:;: , U magnát/ine . la .anfit, ta eiyýai-tifiion dt U  
?,-■:.-■:, & foi aii'vgt avte tacitr.

Jvl<sup>11</sup>n\*\*^iu^> TOI" ct que voas nunieiprend une nonycUeface, tC grodmtni  
pútivel iméril, Voire Mémoift fur la Plañne a cweille lei Fhyficiens f; Es Cij  
nnf-ti: iU ont poſic Leuci r\*chcif heŠ t'fir ce^e mtiic ti finguiicic , h ^ignf d  
'::: obfeivé? , " . . ■■■; .icz fñj doaic LHit pjrlr .-In prnéclq qui a áre  
dfeaiiveri depu pen pjr M, Del i H o po'ir li foindre : ce qje j'en ai -E<sup>nd</sup> ' > ■  
& q'a il a bien voillu me Lonñimti lui-entuie, tn'a engagé i pcoGier de quilquei  
momens de loilic p--i.ii :épJter fes e'péiencet, &: repreadre cellfi que  
'hV.iis néglí^é de poucfujvre depuis o'.ni d'un au; i'ai recom-m?nce i traitei ce  
nuisír. il dojr > g>ce i volte génétomí > il me lefiou encore une JICI grandi  
qiiinncc, & je me perfu^dt que VOJS vutT. avec plaifa le iccit exaá dí ious k-l  
pŠfnoiciei cui'eut Ói iníéteflits que m'i piéienré ce núnveau icavn, qLioiqL'il  
nt i'ou pn encore pú^libEe de tom les coütlier.

La pjeiencie nouvUe de U drcoa^etre de M. Delifle m'roii cié doiince fir M.  
LavoíHee , & ce favanr m'n.vr ^erir qu'il en avoii fair l'épreavr avec iV.c, -  
v qu'jyanr dirtoui : pktme daní l'eau realt , Juyanr LfiU.ije pcccipkie  
patuee díloimati lTc^iútiieimc de fel amroniac , cc |>rtípicc rraicc ivec mon  
Fi y i l' i . 'n , ■ i i avo« danne ati boui d'niie hcie, un beaii :>■-■ i. \i.  
Epubl de fe polir « de fc limCE, n . i, non . . s m.illfible ^ [le flui dom  
paile ainfi M. Livotfici , eft celui que f'ii public, tomme devant rem-placer  
cmjnfimfiic le procède feciet de M- Boutliu pour l'ellai de» Lnin-. i de ter). M.  
Delifle in'avoií LnacqLié poſſciifufimcni , qu'il n ivol: Cmplnyc .- i i i  
fondanr , qu'il avoit /impltuient tíjnf d pbiine cliiii un double ereufet de  
licir^ au feu d'une foije anmxc

■ai l? verir de dcu\* lojflen , & qu'il avoit en ujn bontón tířš'bien ié, b'ltljni ,  
qji s'cioit JailTé pilk & limcr, & de pluí , fuAifam-meiLt malk-ible ; let deti  
pentei piiquei qu'il avoit joitii i fa let-nc \* eji ^ . i ■ . i t i : la pietive ta r'ni  
- T , :L,-.

Первая страница пространного письма от Гайтона де Морво графу де Буффону в 1775 году с сообщением о своих экспериментах со свойствами платины, ее плавкости, ковкости, магнетизме и плотности. Практическое применение химии всегда интересовало Гайтона, и в письме он делает заключение:

“Если платина однажды станет более привычной, как можно надеяться и желать, я не сомневаюсь, что искусство извлечет свои плоды из этих исследований; прежде всего, этим они будут обязаны мосье Делислу, поскольку именно он установил своим методом, что она восприимчива обработке молотком, напильником и режущими инструментами

В своей первой работе он использовал четыре унции самородной платины, которую он получил от барона Гольбаха, но Лавуазье так заинтересовался результатами, что подарил ему еще восемь унций. Работая с более значительным количеством металла, он обнаружил, что выгоднее обжечь осадок в металлическое состояние перед тем, как поместить его в тигель для тепловой обработки. Это дало ему возможность получить небольшой слиток, из которого он смог получить проволоку, протягивая его ”через отверстия волоочильной машины, где наименьшее отверстие имело диаметр 19/140 линий (0,0125 дюймов). Это, бесспорно, был первый случай, когда из платины успешно изготовили проволоку волочением.

“Сопротивление платины этой обработке оказалось не более чем у золота, как и золото, она стала более хрупкой при волочении, и необходимо было отжигать ее тем чаще, чем тоньше и чем более хрупкой становилась проволока. Хорошо известно, что все металлы, за очень небольшим исключением, ведут себя подобным образом... один кусок платиновой проволоки разрушился в первый раз в фильере 54, диаметр которой был равен половине линии (0,040 дюймов).”

Но было замечено, что разлом произошел в месте, где слиток был сварен не полностью. Обсуждая этот факт, Зикинген подчеркнул, что в случае с железом необходимо, чтобы куски после сварки держали тепло все время, пока идетковка. В случае с платиной обрабатываемые куски были такими маленькими, что это было невозможно, и отсюда опасность неполной сварки была значительной. Несмотря на это фон Зикинген продолжал волочение проволоки до получения диаметра 1/16 линии (0,0055 дюймов) и обнаружил, что проволоку можно волочить до тонкого диаметра, и она не проявляет тенденции к порывам.

Позже он работал с восьмью фунтами платины и с этим большим количеством он обнаружил, что необходимо кипятить отожженную платину в дистиллированной воде, чтобы удалить остатки хлорида перед сваркой. Из партии в шести унций он получил слиток весом более  $3\frac{1}{2}$  унции, который совершенно не имел трещин. Интересно, что после растворения этих значительных количеств платины он собрал вместе нерастворимое вещество и попытался расплавить его под бурой. Он получил грубую нерасплавленную массу, но изучить ее ему помешала поездка, иначе он мог бы ускорить открытие иридия на тридцать лет. Однако невольно фон Зикинген стал первым человеком, которому удалось получить платину, сравнительно чистую от иридия. Добавив ферроцианид калия, сильный восстановительный реактив, к своему первоначальному раствору платины, он провел восстановление присутствующих солей иридия в трехвалентный иридий и тем самым предотвратил осаждение солями калия. Поэтому его платина содержала меньше иридия, чем платина всех его предшественников, и этим объясняется тот факт, что он смог получить проволоку волочением до таких тонких размеров, применив технологию, которую его последователи не смогли повторить на протяжении многих лет.

Однако он по-прежнему был довольно неуверен в важности своей работы. В письме к Креллу он пишет:

“То, что платина сама по себе не плавкая и не ковкая, но становится таковой при обработке ее кислотами - это странное явление, как вы заметили. Я настаиваю на моей точке зрения в своей работе, я не дружу с гипотезами, и здесь для них я не нахожу оснований.” (15)



Две длинные научные статьи Зикингена по платине, прочитанные в Академии наук в 1778 году, так и не были напечатаны, но четыре года спустя профессор Георг Адольф Зуков из Гейдельбергского университета, понимая, что эта важная работа должна быть доступной на родном языке Зикингена, опубликовал немецкий перевод, последняя страница которого представлена здесь. Лоренц Крелл также опубликовал большую часть этой работы в своем издании *Neueste Entdeckungen in der Chemie*, и, знакомя с автором, он писал:

“до сих пор у нашего народа были редкими примеры личности благородного происхождения, с огромным состоянием, занимающей высокий пост, который смог найти в химических исследованиях такое же восхитительное развлечение, как и в обычных сверкающих забавах огромного мира.”

## Николас Кристиерн де Тай, граф де Милли

Другой французский аристократ, который проявлял глубокий интерес к платине в тот же период времени, был граф де Милли. Он служил в армии драгунским полковником-комендантом, но после битвы под Минденом в 1759 году вышел в отставку и поступил на службу к Герцогу Вюттенбергу, вернувшись в Париж после завершения Семилетней войны в 1763 году. Здесь он занялся изучением химии, оборудовав лабораторию в Шало, и подобно многим своим современникам, его привлекала вновь созданная отрасль – производство фарфора, а также платина, некоторое количество которой он получил от Испанского правительства. Как мы видели, определенное время он поддерживал Буффона в его мнении о том, что платина состоит просто из сплава золота и железа, но работа де л'Исла убедила его, что эта теория несостоятельна, и затем он начал несколько собственных исследований в продолжение этой работы, а также повторил работы фон Зикингена с намерением упростить его процедуру.

Как и в случае с научными записками де л'Исла и Зикингена для Академии наук, отчет о работе Милли не был напечатан, но можно установить примерную дату из других источников - это около 1778 года или раньше.

В докладе по пробирному анализу сплава золота и платины, который был прочитан в Академии в ноябре 1778 года (16), Мэтью Тиле (1714-1791), Королевский представитель по анализу и аффинажу Монетного двора в Париже, отметил, что:

“Я уже прочитал эти записки для Академии, когда мосье граф де Милли дал мне кусок ковкой платины, которую он получил в результате своих опытов с этим металлом и который он успешно использовал для изготовления различных ювелирных украшений”.

Последняя ссылка на публикацию де Милли была причиной несколько саркастического замечания Зикингена в предисловии к его *"Versuche über die Platina"*. Написав, что некоторые из его современников, которые знают о его работе, не колеблясь, заявляют о своем участии в этом открытии, он продолжал:

“Граф де Милли, вслед за предыдущим открытием, которые сделали два отличных аффинера Льюис и Баум, о том, что нашатырь способствует выпадению в осадок платины из ее раствора, использовал эту информацию и применил его в методе, описанном в данной работе, получив после обжигания обрабатываемую и ковкую



платину. Он немедленно отправил описание этого процесса в Испанскую академию наук. Еще нет достаточно практического опыта, чтобы можно было сделать вывод, так ли хорош описанный метод очищения платины от содержащегося в ней железа; автор сомневается в этом, только практика может разрешить это сомнение.”

Записей о связи Милли и Испанской Академии в то время не было, но без сомнения, он чувствовал себя обязанным сообщить о своих результатах на ранней стадии исследования той стране, которая предоставила ему сырой материал. Во всяком случае, его деятельность послужила стимулом для химиков Испании, чтобы предпринять весьма успешную работу, о чем будет описано в главе 6.

К счастью у нас есть отчет о процедуре де Милля практически из первых рук, предоставленный неким довольно любопытным индивидуумом, который выступал как активный корреспондент и посредник между учеными того времени в Европе. Это был Жоа Жацинто де Магелэн (1722-1790), более известный как Магеллан, португалец, который посвятил себя науке, начав свою деятельность монахом, и который был в дружеских отношениях среди многих других с Пристли, Лавуазье, Ватсоном, Ингенхоцом и Банком. Среди многих своих дел он редактировал, добавляя собственные, весьма пространные рассуждения, английский перевод “Эссе к системе минералогии” А.Ф. Кронштедта, и в этом тексте он дает следующий отчет:

“Платину можно восстановить до металлического состояния иначе. Метод, который применил в Париже покойный граф де Милли и который был так любезен, что сделал это в моем присутствии и по моей просьбе, состоит в следующем:

“Сначала он отделил весь песок и другие разнородные частицы воздуходувкой, а гранулы платины пересыпали с одного листа бумаги на другой. Он поместил металл в колбе с длинным горлом в царскую водку, объем которой был в двадцать раз больше веса платины при сильном нагревании; на следующее утро он декантировал осадок, состоящий из беловатых частиц металлического вида, смешанный с черным веществом, которое являлось, по его словам, молибденовым веществом. Затем он смешал ее с равным количеством дистиллированной воды; провел осаждение платины раствором аммиачной соли и профильтровал жидкость через фильтровальную бумагу; все это и остаток было высушено на пластине над огнем и помещено в тигель гессиана, который он установил внутри другого большого тигля. Все это было накрыто и поставлено на доменную печь, и нагревалось докрасна, даже до белого каления в течение получаса; затем он открыл тигель, где я увидел металлическое вещество, похожее на волокнистую массу; затем он сжал его железным прутом, конец которого был в виде плоской шишечки; он накрыл его снова и продолжал нагревать еще десять или двадцать минут; когда тигель был вынут, на дне собралась твердая масса; ее можно было ковать и отбивать, подобно железу, молотком на наковальне, придавая любую форму.” (17)

Работа трех экспериментаторов, которую мы описали, представляет собой значительный шаг вперед в применении порошковой металлургии для обработки платины, поскольку было продемонстрировано, что при наилучших условиях платиновый осадок нашатыря или хлорида калия можно соединить при высокой температуре и применить ковку, чтобы получить полностью ковкий металл. И фон Зикинген, и де Милли предпочитали применять хлористый аммоний в качестве осаждающего вещества, а не соли калия, несмотря на его более высокую стоимость, из-за того, что осадок в таком случае можно было легче прокалить и превратить в металл. Фон Зикинген и де Милли разбавляли свой раствор платины перед осаждением и снижали неблагоприятную возможность захвата примесей неблагородных металлов. Фон Зикинген

в своих более поздних экспериментах обнаружил, что является полезным проклатить осадок отдельно и затем тщательно промыть его водой, чтобы удалить последние следы неразложившихся хлоридов перед тем, как поместить его в тигель для тепловой обработки.

По мере того, как будет разворачиваться наша история, окажется, что эти приспособления позже стали частью стандартной практики аффинажа платины. Но никто не последовал методу фон Зикингена и не использовал добавку восстанавливающего вещества к первоначальному раствору, что предотвратило бы осаждение иридия вместе с платиной. Все другие работали с красным осадком именно хлориридата аммония, который придает такой цвет желтому хлороплатинату аммония. Это стало известно, когда Теннант открыл иридий в 1804 году, и такую тонкую проволоку, какую получил фон Зикинген, больше не смогли получить на протяжении целого поколения. Фактически никто не повторил работу фон Зикингена; его процесс был слишком сложным и трудным, и неудивительно, что Лавуазье в 1790 году отверг его как *très pénible*, но он эффективно показал, какими на самом деле могут быть возможности нового материала.

Де Милли упростил процесс, вернувшись к варианту с хлористым аммонием де л'Исла, но потерял возможность удалить иридий. Он внес новое в процедуру, способствуя спайке порошка, уплотняя его железным пестом - еще одним приспособлением, который тоже станет частью стандартной практики. Таким образом, объединив работу двух своих предшественников и добавив одно или два собственных усовершенствования, де Милли смог обработать более масштабный объем платины и получить металл хорошего качества в количествах, достаточных для изготовления ювелирного изделия. Кроме того, как уже было отмечено, он проложил дорогу к созданию производства платины в Испании, но теперь мы должны рассмотреть многочисленные попытки провести успешную плавку платины.



**Николас Кристиерн де Тай, граф де Милли**  
**1728-1784**

Сделав успешную карьеру во Французской армии и затем на службе герцога Вюттенбергского, граф де Милли вернулся в Париж в 1763 году и принялся за изучение химии, особенно заинтересовавшись платиной. Некоторое время он поддерживал точку зрения Буффона о том, что этот материал представляет собой сплав золота и железа, но затем провел свое собственное исследование, продолжая работу де л'Исла и графа Зикингена по осаждению хлоридом аммония. Его работа во Франции опубликована не была, но в 1778 году он передал свои результаты ученым Испании, и именно в этой стране его работа имела важные последствия.

#### Большие зажигательные стекла

После отчасти успешных попыток Маке и Баума в 1758 году провести плавку самородной платины при помощи вогнутых зажигательных зеркал, ничего значительного не было сделано в этом направлении до 1772 года, когда началась новая фаза исследовательской работы под патронажем Королевской академии наук.

Снова по указанию Маке, который был к этому времени профессором химии в Жардин ду Рой и пользовался репутацией главным химиком того времени, и с помощью фармацевта Луи Клода Каде (1731-1799) и Антуана Лорена Лавуазье (1743-1794), который тогда был только младшим членом этого учреждения, были проведены некоторые неубедительные эксперименты на результатах нагревания алмазов как с использованием воздуха, так и без него. Чтобы провести дальнейшие испытания, было решено просить разрешения у Академии воспользоваться большим зажигательным стеклом, которое в течение пятидесяти лет хранилось там как редкая антикварная вещь.

Пионером работы с зажигательным стеклом был богатый немецкий аристократ граф Эрэнффрид Вальтер фон Тширнхаус (1651-1708), химик и математик, который потратил часть своего состояния на создание стекольного завода в своем поместье. Тширнхаус был частым гостем в Париже и в 1682 году был избран членом Академии

наук, и одно из зажигательных стекол было куплено в 1702 году Филиппом Герцогом Орлеанским (племянником Людовика XIV, а после смерти последнего регентом молодого Людовика XV). Оно предназначалось для его протеже, химика Гилльяма Хомберга (1652-1715), которому он оборудовал великолепную лабораторию в Пале Рояль. Позже она стала музеем Академии.

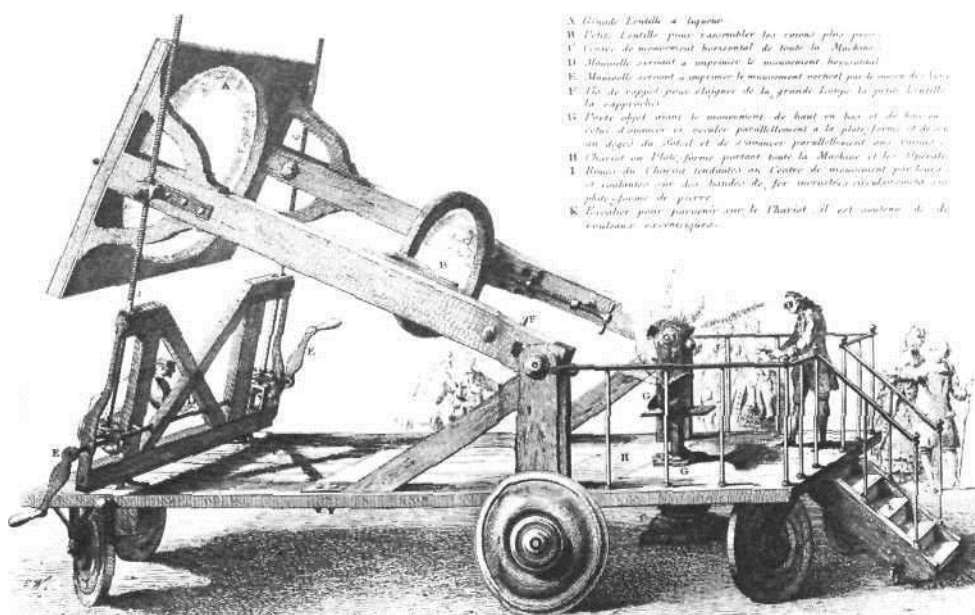
В июле 1772 года Каде, с поддержкой физика Жаком Бриссоном (1723-1806), попросил разрешение использовать эту большую линзу. Разрешение Академии тотчас же было получено, и к Маке и Лавуазье обратились с просьбой войти в комитет, чтобы принять участие в предполагаемых экспериментах. Аппарат был изъят и, вместе с еще одной линзой Тширнхауса, которая принадлежала графу де ла Тур д'Авергне, был установлен в Жардин де л'Инфант, на террасе возле Лувра, где Академия занимала помещения, выделенные ей Людовиком XIV в 1699 году, и в середине августа исследование началось.

Все вещества подвергались этому методу нагревания, и затем 14 августа нагреванию линзой Тур д'Авергне был подвергнут небольшой кусочек платины. Лавуазье так описывал результат:

“Небольшую массу платины, сильно агглютимированную, которую до этого уже дважды подвергали воздействию огня, в течение 22 минут держали на сильном солнечном свете, но она едва изменилась.”

Отчет об этих экспериментах был зачитан Маке в Академии 14 ноября и немедленно опубликован в новом журнале, основанном аббатом Розье, *Observation sur la Physique*. (19)

В конце лета 1773 года были выполнены еще несколько экспериментов, но две линзы Тширнхауса оказались неудовлетворительными. Они содержали пузырьки, бороздчатость и другие дефекты, и комитет решил, что можно достичь большего эффекта, если аппарат будет состоять из двух больших кусков стекла с кривизной, образующей часть сферы, соединенных у своих окружностей и затем наполненных спиртом. Это предложение было принято Генеральным управляющим по финансам Жаном Чарльзом Филибертом Труданом де Монтигни (1733-1777), старшим другом Лавуазье. За его счет такой аппарат был построен инженером де Бернье, и огромные фрагменты стекла были изготовлены в новой печи на парижском заводе Сант Гобейн, и затем подарены Академии.



После успешных экспериментов с двумя более старыми зажигательными стеклами этот огромный фрагмент оборудования был построен для Королевской Академии наук за счет друга Лавуазье Жана Чарльза Филиберта де Монтигни. Установленное возле Лувра в 1774 году, это оборудование использовал комитет, состоящий из выдающихся ученых, возглавляемый Макуром, и включающий Лавуазье, но оно не помогло достичь успеха в плавке платины.

Громоздкий аппарат, который вы видите здесь, был установлен в Жардин де л'Инфант и готов к работе в начале октября 1744 года. Большая линза составляла в диаметре четыре фута по сравнению с диаметром три фута на линзах Тширнхауза, и она была укреплена на тележке, которую можно было передвигать в соответствии с движением солнца. Длина фокуса составляла десять футов, и солнце на этом отрезке было таким сильным, что наблюдатель мог повредить глаза, а малая линза стояла так, чтобы концентрировать солнечные лучи еще больше. Железо быстро плавилось с помощью этой установки, с но платиной снова с успеха достигнуто не было.

Отчет об этих экспериментах Трудана де Монтигни, Маке, Каде, Лавуазье и Бриссона был представлен в Академии 12 ноября 1774 года Бриссоном и напечатан в Mémoires Академии за тот год, а они были опубликованы лишь в 1778 году. Там был следующий абзац:

“Гранулы платины, расположенные в полый части угля были подвергнуты действию огня, и оказалось, что они собрались вместе, уменьшились в объеме и начали плавиться. Немного позже началось образование пузырьков и газов, и все гранулы объединились в одну массу, но не образовали сферической гранулы, в отличие от других металлов. После такой наполовину выполненной плавки платина больше не притягивалась магнитом, как это происходило перед тем, как ее нагревали на солнце. ”

Таким образом, платину по-прежнему расплавить не удалось, по крайней мере, это произошло не полностью, по причине смеси ее в природной форме с железом и песком и последующим образованием огнеупорной окиси железа.

Но граф фон Зикинген, который был приглашен принять участие в этих экспериментах, добился успеха со своим осадком платины. Отчет продолжился так:

“Барон Зикинген, министр пфальцграфства, который с таким успехом и проницательностью занимается науками, нагревал до такой же температуры части платины, из которой он удалил железо особым процессом, и она не притягивалась магнитом; эта платина уменьшилась в объеме, выделяла дым и затем объединилась в одну массу, которую можно было расплющить молотком. ”

## **Лавуазье плавит платину с применением кислорода**

Как раз к этому времени Джозеф Пристли открыл кислород – или “дефлогистированный воздух”, как он его назвал – и, как это хорошо известно, во время своего пребывания в Париже в октябре 1774 года он познакомил Лавуазье со своими открытиями во время обеда в его честь, объявление о которых вызвало изрядное удивление. Думается, что мысль об использовании этого нового вида воздуха для плавки огнеупорных металлов, у Пристли не возникла, но его друг и сосед известный астроном и геолог его преподобие Джон Мичел (1724-1794), узнав об открытии “заметил, что, возможно, платину можно было бы расплавить с его помощью”, и этот комментарий Пристли включил в свою работу “Эксперименты и наблюдения за различными видами воздуха”, который был опубликован в 1775 году (21).



**Антуан Лорен Лавуазье  
1743-1794**

**Поняв важность открытия кислорода, сделанное Пристли, Лавуазье подтвердил и расширил изучение составной части воздуха, которая поддерживает и принимает участие в процессе обжига и горения. Он сначала назвал его “живой воздух” - чистейшая часть воздуха. В 1782 году при помощи массивного приспособления, которое он сконструировал для подачи постоянного потока кислорода, он первым успешно провел настоящую плавку платины, хотя в очень небольшом количестве.**

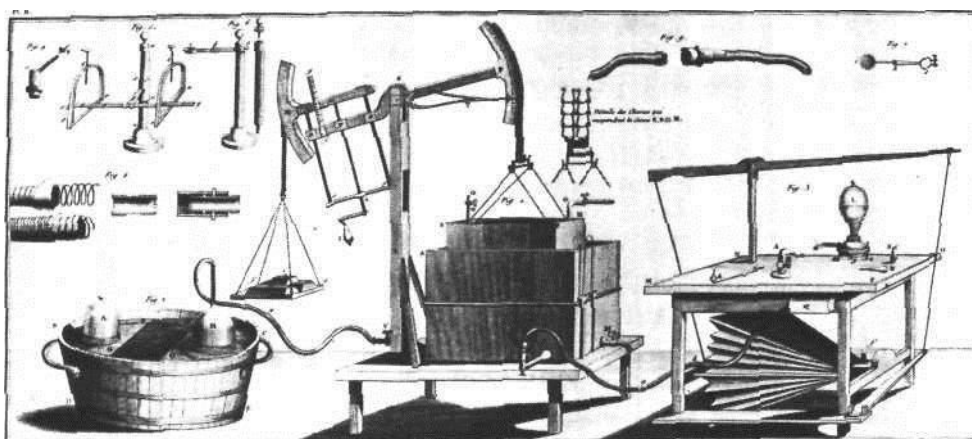
Эта публикация, как и многие другие, была отправлена Магелланом в адрес Лавуазье, который теперь все более и более задумывался о роли воздуха, или какой-то его составной части, в комбинации с металлами во время обжига. Несколько лет спустя, что тоже хорошо известно всем химикам, он объявил, что назовет “эту самую целительную и чистую часть воздуха” “кислородом”.

Тем временем Франц Карл Ахард в Берлине применил “дефлогистированный воздух” для получения более высоких температур, чем это было возможно прежде, направляя струю кислорода на кусок угля. Затем он сделал сообщение Королевской Академии наук в Берлине в 1779 году, хотя ученые записки были опубликованы только

два года спустя (22), но они, бесспорно, вдохновили Лавуазье провести несколько экспериментов. Он уже сконструировал "aisselle pneumatique" или газометр для создания струи кислорода или водорода, или того и другого вместе, и в 1782 году он применил свой первый газометр в довольно зрелищном эксперименте для подачи струи кислорода в полый кусок угля, в который он поместил небольшое количество платины. Вы можете увидеть аппарат здесь; его конструкция и применение были описаны в длинном докладе для Академии: "Sur un Moyen d'augmenter considérablement l'action du Feu et de la Chaleur, dans les Opérations chimiques", который был заслушан в 1782 году (23). Туда включалось упоминание об "этом воздухе, который открыл мосье Пристли почти в то же время, что и я" и описание плавки платины, которую поместили в небольшой кусок древесного угля в потоке воздуха:

"Платина расплавилась до конца, и небольшие частицы объединились в идеально округлую гранулу; плавка была полной и легкой независимо от того, применял ли я обычную купленную платину, или такую платину, у которой уже были удалены молекулы, притягиваемые магнитом."

Этот эксперимент, о котором сообщалось на заседании Академии наук 10 апреля, вызвал сенсацию в научных кругах Парижа, и когда тремя месяцами позже было организовано специальное заседание Академии в честь Великого российского князя Павла и великой княгини, аппарат перевезли туда со значительными сложностями и затратами. Великий князь, сын Екатерины Великой и будущий царь Павел I путешествовал инкогнито как граф ду Норд, хотя его истинное имя было хорошо известно, и 6 июня 1782 года он смог присутствовать при этой исторической плавке платины перед тем, как отправиться на бал, устроенный в его честь в Версале Людовиком XVI и Марией Антуанеттой.



**Аппарат, сконструированный Лавуазье и построенный его механиком Пьером Мени для сгорания непрерывных потоков кислорода и водорода. Еще не до конца собрав его, он применил его в апреле 1782 года, для подачи горящего кислорода на платину, помещенную в небольшой кусок древесного угля. Три месяца спустя он повторил опыт на заседании Академии наук перед блестящей публикой, включая Великого Российского князя Павла и Бенджамина Франклина, которому тогда было семьдесят семь лет. Рисунок, как и все другие рисунки в его статьях, сделан мадам Лавуазье.**

## Бенджамин Франклин пишет Пристли

Другой знаменитостью, наблюдавшей эту сцену, и совершенно другим человеком по характеру был Бенджамин Франклин, который жил в Париже с 1776 года в качестве представителя революционного правительства Соединенных Штатов. Он был избран иностранным членом Академии в 1772 году и близко подружился с Лавуазье, на экспериментах которого его часто приглашали присутствовать в Арсенале. Он, конечно, был также и близким другом Пристли, с которым познакомился в Лондоне в 1765 году и с которым находился в постоянной переписке в течение многих лет.

На следующий день после демонстрации плавки платины в заключительной части письма к Пристли он пишет:

“Вчера граф ду Норд был в академии наук, когда демонстрировались различные эксперименты для его увеселения: один из них проводил месье Лавуазье, показывая, что самое сильное пламя, получается в древесном угле, на который направлена струя дефлогистированного воздуха. При температуре, полученной таким образом, он расплавил платину в огне, который был во много раз мощнее, чем огонь, полученный от самого сильного зажигательного зеркала.” (24)

Двумя неделями позже Франклин пишет очень похожее письмо другому своему ученому другу Жану Инген-хоцу, который тогда находился в Вене, уже занимаясь исследованиями платины и ее свойств.

Лавуазье провел ряд экспериментов на следующий год и в докладе в Академии он сообщал, что:

“Самородная платина под воздействие потока “живого воздуха” плавится через 15 или 20 минут, если количество не превышает 5-6 гранов; плавка идет до конца, и металл образует круглые гранулы, но если количество равно одному grosu (72 грана) или около этого, плавка очень затруднена” (25).

Той же процедуре он также подверг кусок платины, ковку которого провел граф де Милли, и пришел к выводу, что кованный металл несколько более плавкий, чем самородная платина.

Итак, платину, наконец, удалось расплавить, хоть и в крошечных количествах, и это известие быстро дошло до Пристли. Лавуазье при помощи своего гениального устройства и пользуясь “дефлогистированным воздухом”, открытым Пристли за семь лет до этого, и возможно, отчасти благодаря английскому священнику и ученому Джону Мичелу, достиг успехов в решении той задачи, которую другие не могли решить в течение многих лет. Но пройдет еще много лет, прежде чем будет успешно проведена плавка платины в большем количестве, а тем более в промышленном масштабе.



Yesterday the Count du Nord was at the Academy  
 of Sciences, when sundry Experiments were made for  
 his Entertainment, among them one by M. Lavoisier,  
 to show that the strongest Fire we yet know, is ~~made~~<sup>made</sup>  
 in a Crucible <sup>upon</sup> ~~flown~~ with dephlogisticated Air. ~~to~~  
 In ~~and~~ a Heat is produced he melted Platina, perfectly,  
 the Fire being <sup>much</sup> more powerful than that of the strongest  
 burning Mirror. —  
 Adieu, and believe me ever,  
 Yours most affectionately.

The concluding paragraph of a letter from Benjamin Franklin, written to Priestley on June 7,  
 1782, the day following Lavoisier's spectacular demonstration of the melting of platinum. A  
 Ingen-housz  
 Washington

Заключительный абзац письма от Бенджамина Франклина,  
 написанного 7 июня 1782 года, на следующий день после эффектной демонстрации  
 плавки платины. Похожее письмо было написано двумя неделями позже другому  
 другу Франклина Жану Инген-хоцу.

Фотография предоставлена библиотекой Конгресса, Вашингтон

## Библиография к главе 4

### References for Chapter 4

- 1 A. Baumé, *Chymie Expérimentale et Raisonnée*, Paris, 1773, **3**, 189–194
- 2 P. J. Macquer, *Mem. Acad. Roy. Sci. Paris*, 1758, 132
- 3 G. Bouchard, Guyton Morveau, *Chimiste et Conventionel*, Paris, 1938, 89–92
- 4 W. A. Smeaton, *Platinum Metals Rev.*, 1966, **10**, 24–28
- 5 D. McDonald, *Platinum Metals Rev.*, 1967, **11**, 106–108
- 6 A. L. Lavoisier, *Oeuvres*, Paris, 1868, **4**, 237
- 7 B. C. Sage, *Elemens de Minéralogie*, Paris, 1777, **2**, 361
- 8 J. B. L. R. Delisle, *Crystallographie*, 2nd Edn., Paris, 1783, **1**, 487–490
- 9 L. B. Guyton de Morveau, *Obsns. Physique (Rozier)*, 1775, **6**, 193–203
- 10 P. J. Macquer, *Dictionnaire de Chimie*, 2nd edn., Paris, 1778, **4**, 197
- 11 K. H. von Sickingen, *Versuche über die Platina*, trans. G. A. Suckow, Mannheim, 1782
- 12 L. Crell, *Neueste Entdeckungen in der Chemie*, 1781, (3), 271–272; 1782, (5), 268–270; (6), 197–206
- 13 J. Ingen-housz, *Nouvelle Experiences et Observations*, Paris, 1785–1789, **1**, 446; **2**, 506–517
- 14 Letter from Georg Forster in Vienna to S. T. Sömmering, August 14, 1784; H. Hettner, *Georg Forster's Briefwechsel mit S. T. Sömmering*, Braunschweig, 1877, 111
- 15 K. H. von Sickingen, *Neueste Entdeckungen in der Chemie*, 1782, (6), 141–147
- 16 M. Tillet, *Mem. Acad. Roy. Sci. Paris*, 1779, 373–377; 385–437; 545–549
- 17 A. F. Cronstedt, *An Essay towards a System of Minerology*, trans. G. von Engestrom, 2nd edn., edited J. H. Magellan, London, 1788, **2**, 574
- 18 A. L. Lavoisier, Manuscript, Archives of Acad. Roy. Sci., Paris; Lavoisier, *Oeuvres*, 1865, **2**, 612–616
- 19 P. J. Macquer, *Obsns. Physique (Rozier)*, 1772, December, 93–106
- 20 Trudaine de Montigny, Macquer, Cadet, Lavoisier, and Brisson, *Mem. Acad. Roy. Sci. Paris*, 1774, **88**, 62–72
- 21 J. Priestley, *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, 1775, **2**, 100–101
- 22 F. K. Achard, *Nouveaux Mem. Acad. Roy. Berlin*, 1781, 20–26
- 23 A. L. Lavoisier, *Mem. Acad. Roy. Sci. Paris*, 1782, 457–476
- 24 Letter in Library of Congress, List 1048
- 25 A. L. Lavoisier, *Mem. Acad. Roy. Sci. Paris*, 1783, 605–606



Franz Karl Achard  
1753–1821

Сын пастора Ахард изучал химию у Маргграфа в Берлинской королевской академии наук и стал его другом, сменив его на посту директора Физического класса и Химической лаборатории в 1782 году. Когда ему было всего 26 лет, ему удалось то, что не удавалось его предшественникам – расплавить платину с помощью мышьяка; результаты он описал в одной из научных трех записок, которые он прочитал в Берлинской академии. В 1788 году он опубликовал малоизвестную книгу – “Recherches sur les Propriétés des Alliages Metallique”, первую компиляцию данных по системам сплавов

## 5 Применение мышьяка в технологическом процессе французскими ювелирами

*“Но эти химические процессы, которые пока применяются на небольших количествах платины, доказывают не так много о возможности обработки платины в больших количествах и о ее полезном применении, как эти два образца, которые я сейчас показываю Академии и которые изготовлены мосье Джанетти.”*

*Антуан Лорен Лавуазье*

Открытие, сделанное Х.Т. Шеффером в 1751 году о том, что добавка небольшого количества мышьяка в платину и затем нагревание ее докрасна, способствует ее плавке “в мгновение ока”, захватило воображение тех исследователей, которые были заняты поисками способов превращения ее в металл, податливый к обработке. Однако при подтверждении этого эффекта они столкнулись с большими трудностями. Льюис не смог получить расплав, достаточно текучий, чтобы можно было вылить его в изложницу; Марграфф не достиг соединения совсем, так же как и Маке и Баум. Как мы видели, в 1775 году Гайтон де Морво достиг успеха, но понимания механизма происходящего, пока не было.

Этот процесс был успешно применен и описан в 1779 году, когда Франц Карл Ахард, последователь Марграффа, прочитал свой доклад в Королевской академии наук в Берлине, хотя опубликован он был только спустя два года (1). Ахард нагревал до самой высокой возможной температуры смесь 120 гранов самородной платины с таким же весом порошкообразного белого мышьяка и 180 гранами поташа в замазанном тигле. При охлаждении и вскрытии тигля он нашел, что платина расплавилась, и образовался белый округлый королек весом 120 гран, который был очень твердый и хрупкий. Чтобы проверить, соединился ли мышьяк с платиной или просто действовал как флюс, он нагрел часть королька в муфеле и наблюдал, что как только он накалился до тускло-красного цвета, он начал выделять белые пары мышьяка. Вынув его, чтобы осмотреть, он с удивлением обнаружил, что тот размягчился до консистенции амальгамы. При повышении температуры муфеля металл расплавился, но после часа обработки он снова отвердел и больше не выделял белые пары. Его вес уменьшился от 77 гран до 64, и при отбивании молотком оказался полностью ковким и таким же эластичным, как золото. Более того, его можно было легко обрабатывать напильником. Его невозможно было расплавить при самой высокой температуре, которой он смог достичь, но упомянутая последующая обработка не привела к дальнейшей потере веса, поэтому он предположил, что весь мышьяк уже был удален. Из этих результатов Ахард сделал вывод, что платина все же соединяется с мышьяком, становясь легкоплавкой и очень хрупкой, и что их можно отделить друг от друга.

Он отметил, что во время первоначальной плавки с мышьяком и поташом, вес королька был таким же, как первоначально у платины, несмотря на тот факт, что достаточное количество мышьяка было удалено. Он объясняет это не потерей платины, а “скорее отделением и разрушением разнородных и в основном железистых составляющих компонентов, которые в ней были”, что подтверждалось коричневым цветом шлака, который покрывал расплавленный материал. Далее Ахард комментирует опыт своих предшественников, сказав в заключении, что безуспешность попыток большинства из них расплавить металл объясняется тем фактом, что в их условиях работы мышьяк улетучивался, и произошла его потеря еще до того, как он мог воздействовать на платину. Он настаивал на том, что щелочь (поташ), которую он добавлял, помогла предотвратить это и способствовала проведению плавки, и далее в многочисленных экспериментах он обнаружил, что гарантией того, что мышьяк не улетучится, будет добавление трех частей поташа на каждые две части первого. Он не сделал ссылки на работу де Морво, результаты которой можно объяснить таким же образом.

## **Первые платиновые тигли**

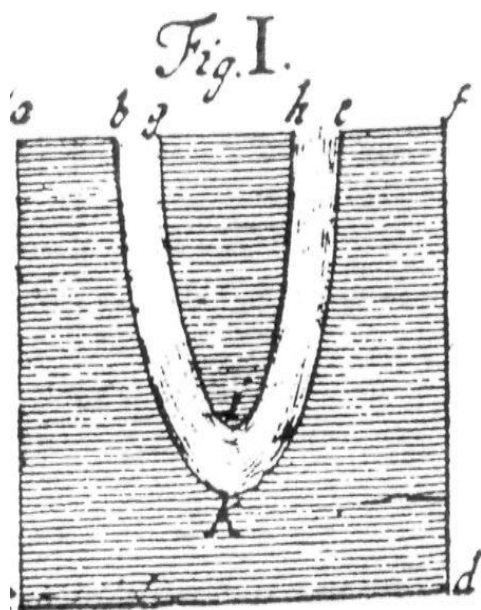
Статья Ахарда – а на самом деле это были три последовательные ученые записки – рассматривала применение мышьяка и его сочетание с большим количеством металлов и соединений, но, очевидно, эффекты, которые он получил с платиной, интересовали его больше, чем все остальное. Он продолжал свою работу с ней и в 1784 году в самом первом номере *Chemische Annalen* Крелля опубликовал другую статью под заголовком “Простые методы для изготовления сосудов из платины” (2). К тому времени он уже убедился, что процедуру, описанную выше, можно подготовить всякий раз, когда это желательно, и далее он предположил, что это свойство мышьяка придавать платине ковкость, а затем при нагревании улетучиваться полностью, дает возможность “изготовить из металла всякого рода небольшие сосуды, в частности небольшие плавильные тигли, которые могут быть полезны в определенных операциях”. Затем он описал небольшой шаблон, сделанный им из глины, с помощью которого такой сосуд можно было изготовить, заполняя пространство между внутренней и внешней частью шаблона порошкообразной “мышьяковой платиной” и нагревая все это при высокой температуре.

“Мышьяковая платина плавится, и когда мышьяк испарится, снова затвердевает и принимает конфигурацию той формы, в которую засыпали порошок. После охлаждения шаблон разбивают, и тигель, который теперь сделан из платины, немного обрабатывают молотком на оправке, и после этого он готов. ”

Ахард говорит: “ У меня получилось очень хорошо...изготовить плавильный тигель из платины” и поэтому можно предположить, что он действительно изготовил, по крайней мере, один такой сосуд. Если это так, то это был первый платиновый тигель, который когда-либо был изготовлен. Такие тигли нужны были тем, кто делал попытки анализировать минералы на основе методов, рекомендуемых Бергманом, и тем, кто применял плавку материала со щелочами. Для этой цели платина была идеальной, и таким образом для нее нашлась первая ниша в лабораторном применении. Однако маловероятно, что Ахард сделал много тиглей. После улетучивания мышьяка профиль, должно быть, был в очень хрупком виде, и если оставался неповрежденным после откалывания опоки, требовал очень осторожного обращения на более ранних стадиях

укрепления и во время обработки молотком, которая была необходима как с внутренней, так и с внешней части.

На самом деле о тиглях Ахарда было известно немного, но в 1785 году Гайтон де Морво продолжил разработку этого процесса, обнаружив, что флюс из белого мышьяка и поташа вызывает обширное разбухание. Он сумел устранить это, добавив обычную соль и порошковый древесный уголь, и смог предъявить Дижонской Академии три тигля (3). Один из них был довольно пористый, но больший из двух других был прочным, с равной толщиной стенок, блестящий и без раковин. Такой тигель он считал более подходящим для анализа минералов, чем железные тигли, рекомендованные Бергманом, хотя по-прежнему был подвержен действию металлов и селитры.



Leichte Methode, Gefäße aus Platina zu bereiten; vom Hrn. Professor Alhard, Director der physikalischen Classe der Königl. Preuß. Academie der Wissenschaften.

Ich untersuchte, was der Arsenic für Wirkung auf verschiedene Substanzen hätte; die Platina kam auch mit vor. Ich that zwey Quentgen davon in einen Heßischen Schmelztiegel mit gleichen Theilen Arsenic und Weinssteinsalz; welches letztere ich in der Absicht, den Arsenic zu fixiren, hinzuthat. Nachdem ich den Tiegel wohl lutirt hatte; setzte ich ihn eine Stunde in einen Windofen. Die Platina war vollkommen geschmolzen; sie war sehr spröde im Bruch, noch etwas weißer, wie die reine Platina. Von dieser arsenicalischen Platina that ich ein Stück in einen Treibscherbren unter der Muffel in einen Probierofen. Kaum war sie durchgeglüheth; so wurde das Stück so weich, wie ein Amalgama aus gleichen Theilen Wey und Quecksilber; und bey verstärkter Hitze kam

Al 2

kam

В статьях Ахарда 1779 года рассматривается плавка большой группы металлов с мышьяком, но особенно он интересовался эффектом, полученным на платине, и в 1784 году опубликовал статью под заголовком “Простые методы для изготовления сосудов из платины” в самом первом номере *Chemische Annalen* Крелля

Небольшая схема, представленная в его статье, иллюстрирует его метод изготовления тигля, набивая порошок мышьяковой платины в глиняную опоку и нагревая при высокой температуре

## M É M O I R E

*SUR la fabrication des ustensiles de platine.*

PAR M. DE MORVEAU.

J'AI annoncé, il y a près de dix ans, l'efficacité de l'arséniate de potasse ou sel neutre arsenical pour mettre la platine en fusion parfaite, au point de donner un culot qui se laissoit limer & même un peu étendre sous le marteau (1). Depuis ce temps j'ai fait divers essais pour la faire couler, au fourneau même, dans des moules de terre de coupelle (2); mais ils n'avoient pour objet que de très-petites pieces, comme des becs de chalumeau ou des cuillers à l'usage de cet instrument, & l'augmentation de poids que j'avois remarquée dans la platine employée à ces expériences, me faisoit craindre qu'elle ne retint assez d'arsenic revivifié pour participer des imperfections de ce demi-métal.

(1) Lettre à M. le Comte de Buffon sur la fusibilité de la platine, &c. imprimée dans le Journal Physique du mois de Septembre 1775, expér. v.

(2) Voy. mes notes sur les Opuscules chimiques, &c. de Bergman, tom. 2, pag. 91, 185, 460 & 463.

В статье, прочитанной в Дижонской академии в 1785 году, Гайтон де Морво описал процедуру Ахарда по изготовлению платинового тигля, но считал, что внес усовершенствования в этот метод, устранив разбухание, вызванной мышьяковым флюсом. Добавив в смесь обычную соль и уголь, он смог изготовить три тигля размером больше, чем у Ахарда.

## Джанити, золотых дел мастер Короля

Семя, брошенное Ахардом, возшло на благодатной почве в неожиданном месте, и впервые интерес к платине стал очевиден среди мастеров так же, как и среди ученых. В период великого процветания Франции при Людовике XIV и Людовике XV окрепла очень умелая и хорошо организованная гильдия золотых дел мастеров и ювелиров, и именно среди них появился интерес к платине. Как мы увидим далее, в этой среде появятся одно или два других имени, но пока самым выдающимся был Марк Этьен Джанети (1739-1820), королевский золотых дел мастер при Людовике XVI.

Имя этого человека в литературе пишется по-разному, например, Janetty. Janetti, Geanty, Geanety, Jeanety, Jeanetty и Gianetti, последнее, вероятно, дает ключ к его происхождению. В нашей истории будет использовано написание Janety (Джанети), поскольку так он зарегистрировался при своем вступлении в гильдию как золотых дел мастер из Парижа 26 июля 1777 года (4) и так же подписал письмо к Сэру Джозефу Банксу, о котором будет сказано дальше.

До этого он был учеником Винцента Бреана, который принадлежал старинной семье золотых дел мастеров, и когда последний удалился от дел в 1778 году, Джанити принял его дело в Ру де л'Арб Сек. Он продолжил его дело по изготовлению посуды и ювелирных украшений, но по словам Бертранда Пеллетьера (1761-1797) в 1786 году он

уже обратил внимание на платину, эта дата полностью подтверждается здесь иллюстрацией одного из его сохранившихся изделий - сахарницы (5). К 1788 году Пеллетьер уже смог сказать о нем, делая доклад в Академии наук, что:

“ более двух лет он занимается работой по платине и с успехом получил ее в большом количестве, очень чистую и очень ковкую. Он изготавливает из нее тигли, табакерки, и т.д., которыми пользуются несколько человек уже в течение долгого времени. Для ее плавки он использует мышьяк; но у него особые методы удаления его впоследствии. Это плод труда не только постоянного и беспокойного, но и опасного, поскольку несколько раз видели, что он находился в атмосфере сильных паров мышьяка. “

Этот процесс с мышьяком, как его применял Джанити и один-два других человека, о которых речь пойдет дальше, был не просто приемом для плавки платины, но и настоящим аффинажным процессом для удаления железа и меди, с получением более или менее чистой платины в форме, пригодной дляковки. Трудностей было много, и понять будет проще, если рассмотреть научные границы, в пределах которых необходимо было его выполнять. Эвтектика, то есть сплав серии мышьяка-платины, который плавится при самой низкой температуре, содержит 13 процентов мышьяка и плавится при 597оС. Этот факт является ведущим принципом плавки, или, во всяком случае, размягчения любой смеси этих двух металлов.



По-видимому, портретов Джанети, золотых дел мастера короля Людовика XVI, не существует. Известно, что он был учеником Винченца Брайана, который жил и работал на Ру де л'Арбр Сек, возле Лувра, и стал его преемником в 1778 году. Годом раньше он вступил в парижскую гильдию золотых дел мастеров в должности Мастера и зарегистрировал свое клеймо – лилия в короне с двумя зернами и инициалами М.Е.Ж. на гире весом в один марк. К 1786 году он овладел процессом применения мышьяка для того, чтобы придать платине ковкость, изготовлением ювелирных изделий и созданием химической аппаратуры. Платиновый кофейник, который он сделал в этом же году, был продемонстрирован в Академии наук в 1790 году Лавуазье, который объяснил, что форму некоторых деталей из холодного металла придали молотком, а на других деталях применяли пайку. В последний раз этот предмет демонстрировали в 1933 году в Париже, одолжив его из частной коллекции, но, к сожалению, он исчез после второй мировой войны.

---



Следовательно, необходимо было избегать плавки, поскольку удаление мышьяка проходило гораздо проще, если поверхность материала оставалась большой, и было желательно, чтобы температура, при которой этот процесс выполнялся, не превышала 600°C. Теперь мышьяк окисляется свободно при низкой температуре, а полученная окись мышьяка заметно улетучивается при 300°C, и свободно - при 450°C. Поэтому целью аффинажа было достижение быстрого окисления и улетучивания мышьяка, не расплавляя сплав, хотя позже, как мы увидим, он старался держать его в приведенном состоянии на последних этапах удаления мышьяка.

Интерес Джанети к обработке платины, наверняка был стимулирован приездом в его дом в 1786 году Пьера Франсуаза Шабане, который, как мы узнаем в следующей главе, также начал в 1786 году получать ковкую платину в небольших количествах в Испании. Он был в сопровождении его патрона испанского посла во Франции графа Пабло Абарка Аранда, и привез с собой слитки ковкой платины весом 44 марки, и вместе они провели эксперименты по "изготовлению кофейников, посуды, цепочек для часов, судков для горчицы, чайников и пуговиц для одежды" (6). Джанети не преминул воспользоваться этой работой, чтобы узнать многое о свойствах этого металла в достаточных количествах, и это вдохновило его продолжать выполнение своей трудной задачи и работать в более крупных масштабах. Его работа скоро стала привлекать внимание химиков столицы, а его изделия стали пользоваться значительным спросом.

В 1787 году в письме к Лоренцу Креллю из Парижа де Морво (7) сообщил, что

"платину теперь производят здесь очень хорошо... Мосье Джанетт уже сейчас делает прекрасные изделия из этого металла и скоро станет изготавливать из нее все, что захочет. Я когда-то советовал ему быстро закалять докрасна горячую платину в расплавленной селитре, чтобы обеспечить еще большую чистоту. Он уверил меня впоследствии, что этим методом он получил кусок ковкой платины, которая проявляла хрупкость при обработке молотком; но в то же время ее нельзя долго оставлять в селитре, поскольку последняя начинает действовать на нее. Недостатка в платине нет, поэтому мы скоро сможем изготавливать сосуды и другие инструменты."

Последнее предложение представляет интерес, поскольку подтверждает, что поставка металла в тот период времени осуществлялась контрабандой из Южной Америки.

В 1790 году другой корреспондент Крелла профессор Антон фон Рупрехт из Хемница пишет о своем посещении Парижа:

"Без сомнения, Вы уже давно знаете, что некоторые превосходные химики нашли способ, как обрабатывать платину, подобно другим металлам, но едва ли можно поверить, насколько продвинулась эта работа. Теперь я могу уверить Вас, что у Джанети можно немедленно по очень умеренной цене купить табакерки, цепочки для часов, ложки, зубочистки, маленькие паяльные трубки и другие подобные предметы, какие только можно пожелать и заказать; изготавливаются они из чистой платины, сделаны аккуратно и с хорошим вкусом."



Единственная уцелевшая вещь, сделанная Джанети из платины, теперь хранящаяся в Нью-Йорке. Это прекрасная по дизайну и искусно изготовленная сахарница семь дюймов длиной и облицованная темно-синим стеклом, на фоне которого блеск платины производит особенный эффект. Вдоль обода на дне есть подпись и дата:

“PLATINA JANETY FECIT 1786

Фотография любезно предоставлена миссис Клэр де Корбельер и Музеем искусств Метрополитен.

## Влияние Французской революции

Работа Джанети шла не так уж гладко. В начале Французской революции в июле 1789 года он остался со значительным запасом ковкой платины на руках, рынка для которой он не видел, и в декабре того же года он пишет Сэру Джозефу Банксу, Президенту Королевского научного общества, умоляя его о помощи. Это письмо, которое было помещено в Британский музей доктором В.А. Смитом (9), приводится в переводе:

“Не имея чести быть с Вами знакомым, я, тем не менее, беру на себя смелость писать. Самым упорным трудом мне удалось сделать платину ковкой. Это открытие, от которого я в любое другое время получил бы большую прибыль, здесь не приносит мне пользы в связи с обстоятельствами, известными всей Европе.

Зная интерес, Сэр, который вы питаете к искусству и наукам, я думаю, что могу осмелиться предложить вам некоторое количество платины с очень хорошей ковкостью, в форме слитков. Если вы можете принять мое предложение, я также открою мой процесс Вам. Я недостаточно тщеславен, чтобы верить, что вы желаете обратить Ваше внимание к этой теме, в которой вам могли бы понадобиться мои скромные знания, но требуется большое терпение, а это задержало бы полное практическое применение этого вещества.

Господин Ингенауз, который должен быть в Лондоне, оказывает мне честь, питая ко мне дружеские чувства. Когда он, без сомнения, будет иметь честь видеть Вас, он сможет рассказать Вам, можете ли Вы доверять мне.

Здесь я продаю унцию платины за 30 ливров [около 26 шиллингов], но в случае продажи большого количества я сделал бы скидку.

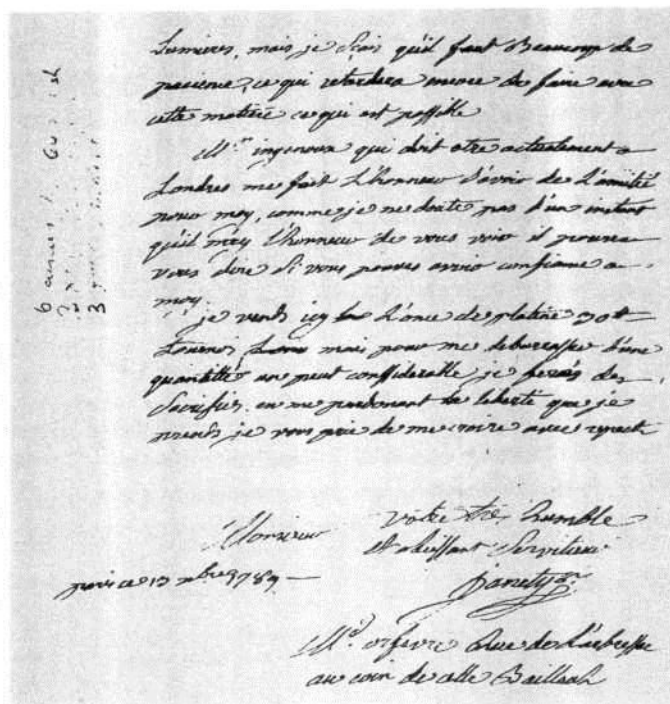
Я также прошу Вас простить меня за смелость, которую я взял на себя.

Джанети

Золотых дел мастер, угол Ру де л'Арбр Сек и Ру Байлил, Париж, 13 декабря 1789 года.”

Банкс не смог пристроить большое количество этой платина. Его карандашные отметки на письме показывают, что шесть унций было куплено Генри Кавендишем, а по три унции - Александром Далримплом, гидрографом Адмиралтейства, и Александром Обертом, астрономом-любителем, у которого была очень хорошо оборудованная обсерватория.

Работа Джанети по платине дальше была прервана. В начале Революции ощущалась огромная нехватка меди для чеканки монет и производства пушек, и большие количества бронзы с высоким содержанием олова, из которых были изготовлены колокола многих закрытых в то время церквей, привлекли внимание властей. К химику Форкроу обратились с заказом изобрести процесс для разделения этих двух металлов, и в этом ему помогал Джанети, который разработал удовлетворительный метод рафинирования, получения ковкой меди, из которой было выпущено несколько тысяч пушек. (10)



Французская революция, которая произошла в июле 1789 года, серьезно повлияла на бизнес Джанети, оставив его с определенным количеством ковкой платины на руках, и 13 декабря он пишет Сэру Джозефу Банксу, Президенту Королевского научного общества, надеясь заручиться поддержкой в ее продаже. Это вторая страница письма, на которой Джанети предлагает раскрыть секрет своего процесса Банксу, если он сможет найти рынок для его платины.

Фотография предоставлена Попечителями Британского музея.

Джанети не стоило волноваться по поводу своих запасов платины, потому что, как мы увидим, Академия приобрела более 400 унций в 1791 году. Тем временем в 1790 году он был удостоен чести со стороны самого Лавуазье представить Академии наук два его изделия, одним из которых был кофейник (11). Нарисовав общую картину различных средств для очистки платины, имеющихся в то время, Лавуазье подчеркнул, что они применялись лишь с небольшим количеством материала и часто вели к несовершенным результатам.

В своей работе “наблюдения за платиной”, представленной в Академию наук в 1790 году Лавуазье сделал краткий обзор нескольких методов, предложенных к этому времени для превращения платины в металл, который поддается обработке, и далее сослался на работу Джанети в абзаце, цитируемом в начале этой главы. В заключение он говорит:

“Следовательно, от испанского

läfl A N N A L E S

Enfin, j'ai fait voir que le platine, lod'qu'il est allié à un métal volati! Oll cakinable, est fufceptible d'une espèce d'affinage analogue à celui que recoit le fet dans les forges.

Mais ces différens procédés chimiques, <jui iTont encore cic employcs que fur de petites quantités de platine , & dont plufieurs même n'ont conduit qu'à des réfultats imparfaits , ne prouvent pas atitant fur la pofTibilité de traitec k nlatine en grand & de l'employer utilement dans les arts, que les deux pieces que je mets dans ce moment fous les yeux de l'academie;

правительства, владеющего  
единственными известными  
месторождениями платины, зависит,  
будем ли мы пользоваться  
благоприятными возможностями,  
открывающимися перед обществом в  
случае применения такого металла,  
который является настолько  
неизменным, и который, для многих  
целей, во многих видах искусства  
предпочтительней даже самого золота.

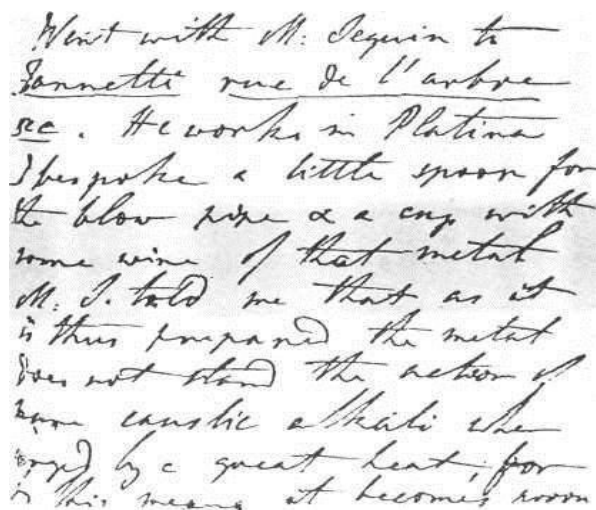
e'Jcs ont été fabriquées par M. Janetty, avec  
du platine qu'il a traité lui-même par un pro-  
cédé qui lui est particulier, en sorte que le  
mérite de ce travail lui appartient en entier.  
C'est également lui qui avoit exécuté en platine  
, sous la direction de M. Chabano, un superbe  
nécessaire défilé pour le roi d'Espagne.  
Ces pièces, & principalement le vase qui est sous  
les yeux de l'académie, prouvent qu'on peut  
fabriquer avec le platine des ustensiles de toute  
espèce; ce vase contient en effet des parties  
planées à froid, telles que le fond, & des  
parties soudées. Il n'est rien qu'on ne puisse  
exécuter avec la réunion de ces deux moyens

Огромные возможности для работы в большом масштабе были  
продемонстрированы на заседании показом двух изделий:

“Они были изготовлены Мосье Джанети из платины, которую он сам обработал  
процессом собственного изобретения, так что вся заслуга этой работы принадлежит ему...  
эти образцы изделий и особенно сосуды, которые предстают перед глазами членов  
Академии, доказывают, что из платины можно изготавливать различные предметы  
потребления; фактически, этот сосуд имеет фрагменты, выполненные как холодной  
обработкой, такие как дно, так и паянные. Используя вместе эти два вида обработки, для  
мастеров нет пределов разнообразию изделий, которые они могут изготовить.”

Дальнейшее доказательство того факта, что Джанети изготавливал платиновые  
инструменты, которые применяли химики того времени, нашел доктор Дж. А. Чейлдкотт  
в дневнике шотландского геолога и химика Сэра Джеймса Холла (12). Во время второго  
визита к Лавуазье в 1791 году – они познакомились за пять лет до этого события – Холл  
встретился с Армандом Сегоном (1765-1835), молодым помощником Лавуазье, и 5 июля  
пишет:

“ходил с Мосье Сегоном к Джанети на Ру де л'Арбр Сек. Он работает с платиной. Я  
заказал маленькую ложку для горелки и чашки с проволокой из этого металла. Мосье С.  
рассказал мне, что когда металл приготовлен таким образом, он не выдерживает действия  
чистой едкой щелочи при нагревании до большой температуры, поскольку таким образом  
он становится пористым и пропускает щелочь, что действует, как предполагают, на  
остатки мышьяка после неполного удаления. Все же в этом состоянии он может годиться  
для многих целей.”



Went with M. Seguin to  
Gannette rue de l'arbre  
se. He works in Platina  
I bespoke a little spoon for  
the blow pipe & a cup with  
some wine of that metal  
M. S. told me that as it  
is thus prepared the metal  
does not stand the action of  
acids causing alkali when  
exposed by a great heat, for  
in this means it becomes brown

В 1891 году хорошо известный шотландский геолог и химик Сэр Джеймс Холл, во время своего пребывания в Париже, в сопровождении помощника Лавуазье Арманда Сегуна, посетил мастерскую Джанети и заказал несколько лабораторных предметов из платины. Это отрывок из его дневника за 5 июля с записью события.

Фотография предоставлена доктором Дж.А. Чейлкоттом и Шотландской Национальной библиотекой.

## Оценка Академии наук

К этому времени работа Джанети была настолько хорошо известна, что Академия наук назначила Клода Луи Бертолетта и Бертранда Пеллетьера уполномоченными для изучения его процесса, чтобы определить, заслуживает ли он общественной поддержки. Их отчет был опубликован в 1792 году (13) и получил самую щедрую оценку героических трудов Джанетти, означая его окончательный успех:

“Мосье Джанети считал важной целью для мастеров-ювелиров Парижа найти способ для обработки этого металла; вдохновленный желанием быть полезным своей стране, он пренебрег своими прежними занятиями - работой с золотом и серебром и занялся только поисками метода обработки платины. И нет такого ученого, кто не оценил бы упорство и мужество, с которым мастер выполнил свою работу; жертвы, которые он принес, опасности, с которыми он сталкивался и успех, которого он, наконец, достиг, известны всей Европе.”

Далее они упомянули о том, что Академия обращалась к Джанети с просьбой получить слиток платины длиной не менее 14 футов, шар весом в 18 марок (44) унций), два слитка длиной по 19 футов каждый и весом 22 марки (176 унций), слиток длиной 19 дюймов и отвес маятника весом 12 марок (96 унций), и что он изготовил значительное количество тиглей, табакерок и цепочек для часов, а также “комплект пуговиц и цепочку для часов редкостной красоты для Короля”.

Наконец в заключение уполномоченные пишут:

“Вы без колебания согласитесь, что ввести в торговлю такой драгоценный металл и показать его полезное применение – это вклад, который заслуживает национальной награды.”

В предыдущей части своего отчета Бертолетт и Пеллетьер представили описание процедуры Джанети – “в том виде, в котором мосье Джанетт представил его перед уполномоченными”. По существу он сначала очистил самородную платину, промыв ее насколько возможно от песка. Затем он смешал 24 унции платины с 48 унциями белого порошка мышьяка (мышьяковой кислотой) и 16 унциями очищенного поташа. Эту смесь он расплавил в тигле, осторожно перемешивая платиновым стержнем; после охлаждения и разбивания открылся хорошо сформировавшийся королек, который все еще имел магнитное свойство. Произошло следующее: смесь плавилась с выделением двуокиси углерода, а часть железа и меди, присутствующие в самородной платине, окислилась и перешла в шлак. Это произошло за счет мышьяковистой кислоты с получением свободного мышьяка. Вторая реакция, которая шла в то же самое время, была основана на сродстве мышьяковой кислоты калию и в результате еще одна часть мышьяковистой кислоты разложилась на мышьяковую кислоту (превратившись в арсенат калия) и опять же на свободный мышьяк. Свободный мышьяк, полученный обеими этими реакциями, образовал сплав с платиной и начал ее плавку. Джанети понимал важность полного удаления железа перед тем, как приступить к попыткам обработки металла, поэтому он превратил королек в порошок и обработал его таким же образом во второй раз, а при необходимости, и в третий. Получив немагнитный сплав, он плавил его, добавив еще немного мышьяка и поташа таким образом, чтобы получить плоские округлые плавы с одинаковой толщиной и диаметром примерно 3¼ дюйма, весом около 27 унций. Затем он поместил эти плавы в мелкий муфель, прислонив более или менее вертикально к стенке, и осторожно нагревал их таким образом, чтобы они равномерно нагревались, пока мышьяк не начнет улетучиваться. Температура тщательно выдерживалась в течение шести часов, положение плавов периодически меняли, чтобы обеспечить ровное нагревание; необходимо было проявить величайшее внимание, чтобы температура не поднялась сильно, чтобы не получилось наплывов или плавления. Далее плавы быстро охлаждали в “обычном масле”, снова помещали в муфель и нагревали еще шесть часов при температуре, достаточной для того, чтобы удалить все масло и дым. В этой части процесса остаток мышьяка был в металлическом состоянии и улетучился. Когда это закончилось, температуру подняли по возможности выше.

В заключение отчета Джанети говорится:

“Если все предварительные операции, о которых я только что говорил, были выполнены хорошо, то операция длится восемь дней. Затем я очищаю свои корольки в азотной кислоте и кипячу их в дистиллированной воде, чтобы удалить остатки кислоты. После этого я помещаю несколько из них один на другой: Я нагреваю их до самой высокой возможной температуры и наношу по ним удары пестиком, обязательно при первом нагревании довожу их до красного состояния в тигле, чтобы в мои корольки, которые представляют собой всего лишь пористую массу до этого первого уплотнения, не попали примеси. Дальше я нагреваю их еще больше и формирую из них квадрат, каждую грань которого я ударяю более или менее значительное количество раз в зависимости от объема.”

Вряд ли Джанети действительно получил какую-нибудь награду за свой огромный труд в беспокойные времена Французской Революции. Он продолжал свою работу на Ру де л'Арбр Сек, но после казни Людовика XVI в январе 1793 года он решил, что его

контора Королевских ювелиров стала несовместимой с революционной атмосферой, и, оставив дело, уехал в Марсель, где снова основал производство деталей часов. Он оставался там недолго, но его возвращение по вызову правительства, и его последующая работа с платиной подождет до следующей главы.

## **Жак Доми и Аббат Рошон**

Еще один золотых дел мастер в Париже, использовавший метод мышьяка, был Жак Доми, который работал на Ру де ла Верьер 58. Получив звание мастера в феврале 1783 года, он сначала приобрел известность как изготовитель “double” - плакирование золотом серебра или меди - но скоро заинтересовался платиной, хотя и не в таком масштабе, как Джанети. Отчет о его процедуре представляет доктор Инген-хоц во втором томе своей книги, напечатанной в Париже в 1789 году (14). Называя его *Sieur Domi*, Инген-хоц пишет, что он плавит самородную платину два или три раза подряд с мышьяком, который по весу больше нее в три-четыре раза (предположительно в виде окиси или соли), добавив несколько унций соли винного камня:

“Королек, который он получает, очень хрупкий; он превращает его в порошок, и, рассыпав, умеренно нагревает при температуре обычной духовки (очень подходит купеляционная печь) в течение восьми часов или пока порошок не прекратит уменьшаться; затем он воздействует на порошок, помещенный в тигель гессияна, теплотой при сильной температуре в течение нескольких часов, спрессовывая порошок, нагретый теперь докрасна и поддающийся обработке, в связанную массу, которую можно затем ковать молотком, ударив три-четыре раза пестиком. Успех этой операции требует, в частности, избегать нагревания порошка или королька до температуры, при которой он начнет плавиться, и быть осмотрительным, чтобы не начать ковку, не удостоверившись прежде, что весь мышьяк улетучился. Когда из платины испарится весь мышьяк, то никакая температура не сможет начать настоящую плавку, и тогда можно лишь агглютинировать ее ковкой в нагретом до красного или белого каления состоянии; однако, платина позволяет обработку молотком в холодном состоянии и она очень эластичная.”

К Доми обратился с просьбой использовать этот процесс Алексис Мария Рошон, который в молодом возрасте был священником, но ему затем удалось стать аббатом, что давало ему доход, достаточный для того, чтобы с энтузиазмом заняться путешествиями и астрономией. Во время одного из своих путешествий в 1770 году он какое-то время жил в Корунне, и здесь ему подарили слиток, весом около восьми унций, из платины в сплаве с медью и цинком, который был привезен из Южной Африки. Это навело его на мысль изготавливать большие зеркала для телескопов-рефлекторов из “металла, полировка которого останется блестящей и вечной”. Сначала Доми приготовил для него платину и затем сплавил ее с оловом, медью и мышьяком и разлил в изложницу. Окончательную полировку выполнял инженер по имени Каррошез.

В научной записке, заслушанной в Академии наук (15) по случаю его приема в членство в 1780 году, но опубликованной только в 1798 году из-за его длительных путешествий – Рошон объявил, что сконструировал



“телескоп с платиной, увеличивающий диаметр объектов в пятьсот раз с такой степенью ясности и четкости, которая требуется для самых качественных наблюдений. Большое зеркало-отражатель из платины имеет вес 14 фунтов, диаметр 8 дюймов и фокус 6 футов.”

Опыт в этом производстве зеркал углубил интерес Рошона к платине, и он начал экспериментировать с методами ее очистки в большом количестве. Один из них состоял в следующем:



**Алексис Мари Рошон**

**1741-1817**

**Астроном Французской морской академии в Бресте, аббат Рошон совершал продолжительные путешествия и проводил наблюдения. Его интерес к зеркалам для телескопов-отражателей привел его к изучению платины и методов ее производства. Он также первым расплавил оптическое зеркало в больших платиновых тиглях.**

1 фунт самородной платины перемешивают с 10 фунтами мышьяка и 4 фунтами флюса, затем плавят до полностью текучего состояния и выливают в изложницу.

“Платина в этом состоянии чрезвычайно ломкая и хрупкая; если ее нагреть докрасна, операция была бы полностью неудачной. Мышьяк из-за своего слишком быстрого освобождения, превратил бы ее в чешуйки, которые больше не имели бы сцепления. Можно подумать, что такой случай произошел со мной более чем однажды. Однако я смог избежать этого, поместив куски платины, которые я перед этим расплавил, в ящик из листовой стали, заполнил песком и порошком древесного угля. Затем я более месяца подвергал их действию огня, градуированного от точки кипения воды до температуры, при которой плавится серебро. Платина в этом состоянии больше не напоминала металл: ее можно было скорее принять за металлическую окалину. Частицы, которые составляют ее, расположены очень близко, но связаны они очень слабо, как у глиняного сосуда, который сушили в тени. Вот в это время и необходима обработка платины очень бурным огнем; и когда металл пройдет эту операцию, он возвращается в свое природное состояние; он звенящий, ковкий и самое сильное тепло обязательно улучшает его с новой степенью.”

В ходе экспериментов выполненных на известном стекольном заводе Сант Гобайн, Рошон заявляет, что сделал таким методом тигель из платины, способный вместить 30 фунтов флинтгласа, которому он придал большую прочность, покрыв его снаружи обшивкой из чугуна толщиной в дюйм. Если это правда, то подтверждается его претензия на “первенство в обработке платины в большой массе методом, поистине полезным для этой цели”. Но он благородно признает помощь, оказанную ему “металлургическим талантом Доми младшего.”

Он говорит, что его опыты

“не позволяют ему сомневаться в выгоды тиглей, сделанных из платины, для получения превосходного флинтгласа.”

Это последнее замечание, абсолютно правильное, было сделано задолго до того времени, когда эта процедура была принята в производстве, и затмила некоторые ранние работы Фарадея, описанные далее.

Аббат Рошон получил разрешение от графа Зикингена наблюдать его метод получения ковкой платины, и из этого он извлек пользу, отказавшись от применения мышьяка. В его статье он продолжает рассказывать, что:

“Вскоре после того, как я прочитал этот доклад, доктор Инген-хоц попросил меня соединить для него в одну массу примерно две унции платины, которую он тщательно очистил при помощи азотно-соляной кислоты. Я должен был завернуть в очень тонкую фольгу из платины все фрагменты этого металла, которые были слишком сыпучими и крошечными, чтобы их подвергать обработке огнем и трамбовке по отдельности; но соединив все это, я обработал их самым сильным огнем, какой можно получить от древесного угля, оживляя его парой мехов, и скоро я, ударами штамповщика, получил ковкую и эластичную массу. После этого успешного эксперимента я применял для очистки платины в крупинках, помещенные на огонь или в тигель, флюс, используемый в стекольной отрасли, который впоследствии необходимо промыть в азотной кислоте; и, нанося удары по этим крупинкам, которые были завернуты в тонкие платины, и которые были нагреты до белом каления, я получал при небольших расходах значительные массы ковкой платины. Этот процесс делает необязательным последующее использование окиси мышьяка, если не ставят целью получить литьем большие тигли или муфели из платины.

“

Дополнительные подробности этого процесса дает Гайтон де Морво в своем письме Креллу в 1789 году:

“Аббат Рошон применяет молот весом 250 фунтов, который опускается с высоты  $4\frac{1}{2}$ . Попеременной ковкой и нагреванием (каждый раз действуя одним молотом) он получает цилиндры, вес которых почти фунт и которые подходят для волочения проволоки” (7)

(Единица измерения высоты опускания молота не дается; возможно, подразумеваются футы.).

В переводе статьи Рошона на немецкий язык – и только в этом варианте – включено такое утверждение:

“Я рассказал об этом новом методе Джанети, и он пообещал мне применять его”

Однако скорее всего, Джанети по-прежнему придерживался своего процесса с применением мышьяка в течение многих лет.

## **Метод Пеллетьера с применением фосфора**

Процесс, несколько аналогичный процессу с мышьяком, был предложен на заседании Академии наук в 1788 году Берtrandом Пеллетьером (1761-1797), который изучил арсенаты и фосфаты ряда металлов. Суть этого процесса состояла в обработке платины фосфорным стеклом и углеродом (5), что вело к восстановлению фосфора, соединению последнего с платиной и проведению плавки, аналогичной плавке, получаемой с мышьяком. Фосфор впоследствии окислялся в шлак при высокой температуре, а продукт подвергался ковке. Пеллетьер замечает, что Джанети пробовал этот метод и с его помощью он сделал для него чашки весов, которые он подарил Академии наук. Пеллетьер заявил, что эта процедура менее опасна для здоровья, но признался, что она трудна и что процесс удаления последних следов фосфора отнимает много времени. Он добавляет, что некоторые другие применяют метод мышьяка, который недорогой, но опасный для работника.

## **Заключение**

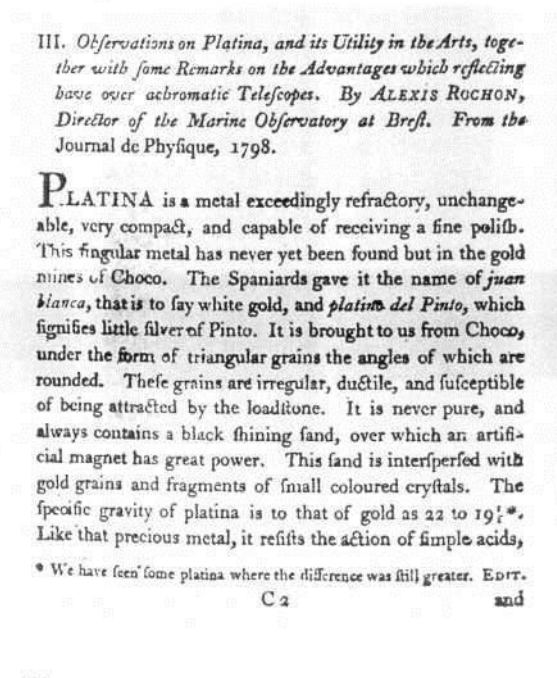
Без сомнения, необходимо отдать должное методу с мышьяком, и конкретно, практике Джанети, за то, что он привел к первому настоящему применению платины в производстве как ювелирных изделий, так и тиглей и других инструментов. Более того, он дал возможность впервые по-настоящему оценить свойства этого металла не только ученым, но и более широкой публике, потому что теперь она стала доступной в несколько больших количествах. Инген-хоц суммирует их очень хорошо в своей книге (14).

“Ценность этого нового металла измеряется не только своей редкостью, но, поскольку стало возможным придать ему идеальную ковкость, стало возможным также признать выдающиеся качества, которыми он обладает. Его неразрушаемость в огне, его блеск, неизменный даже по таким причинам, которые заставляют тускнеть даже самое чистое серебро, его ковкость, которая, как оказалось, ничуть уступает ковкости золота и серебра, уже позволили ему занять свое место среди драгоценных металлов. Его удельный вес, значительно превосходящий удельный вес золота, вследствие чего этот последний металл перешел со своего первого места на второе среди металлов с точки зрения этого свойства, которое было самым определенным указанием его чистоты по мерилу Архимеда. Но платина обладает свойством, или скорее, совершенством, которого нет у золота и серебра – это его твердость. Абсолютно чистые золото и серебро не всегда могут быть использованы по причине своей мягкости и изменчивости. Необходимо понизить их чистоту или сплавить их с неблагородными металлами, например, с медью, чтобы изготовить из него ювелирные предметы, кухонные утварь или посуду... Сосуд, сделанный из чистой платины, имеет существенную твердость, и не нуждается в сплаве.”

Конечно, процесс с мышьяком по существу является средством удаления неблагородных металлов из самородной платины и придания ей формы, пригодной для

ковки при высокой температуре. В умелых руках он оказался более успешным, чем обработка осадка, полученного нашатырем, но, в конце концов, как мы увидим, этот последний метод приобрел равнозначный вес, и метод с мышьяком исчез. Но это произошло только тогда, когда этот метод помог удовлетворить растущую потребность в тиглях и другой аппаратуре среди химиков Европы, и это длилось период жизни целого поколения.

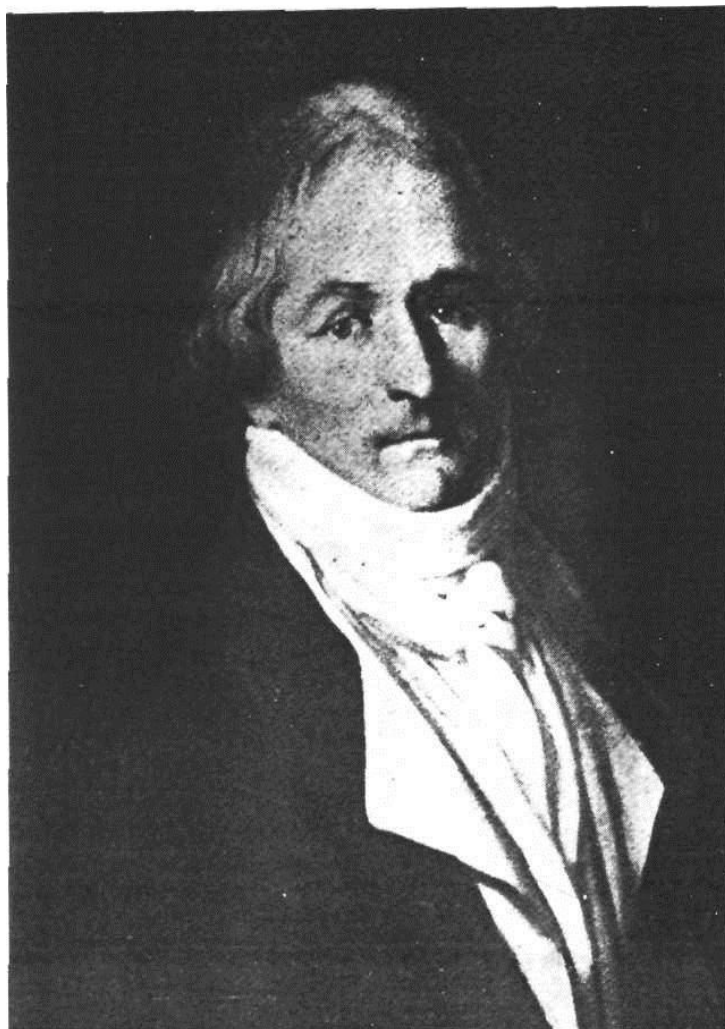
И, наконец, появление перевода статьи Рошона во втором томе *Philosophical Magazine*, который был опубликован в 1798 году, стимулировало интерес английских ученых к особым свойствам платины и вызвало желание развивать и совершенствовать экономичные способы превращения ее в металл, податливый для обработки, и важные результаты этого развития станут явными в последующих главах.



Доклад, прочитанный в Академии наук Аббатом Рошоном, был воспроизведен на английском языке в *Philosophical Magazine* Тиллока, опубликованном в 1798 году, и, несомненно, вызвал интерес Ричарда Найта, самого Тиллока и других английских ученых к свойствам платины и необходимости найти метод придания ей свойства ей ковкости, и, следовательно, сделать ее полезной. Об этом говорится на первой странице данной статьи.

## Библиография к главе 5

- 1 F. K. Achard, *Nouveaux Mem. Acad. Roy. Sci. Berlin*, 1781, **12**, 107–109
- 2 F. K. Achard, *Chem. Ann. (Crell)*, 1784, **I**, 2–5
- 3 L. B. Guyton de Morveau, *Nouv. Mem. Acad. Dijon*, 1785, (i), 106–112
- 4 H. Nocq, *Le Poinçon de Paris*, 1927, **2**, 353
- 5 B. Pelletier, *Obsns. Physique (Roquier)*, 1789, **34**, 193–197
- 6 V. Restrepo, “El Platino”, *Estudio sobre las Minas de Oro y Plata de Colombia*, Bogota, 1884, 208–212
- 7 L. B. Guyton de Morveau, *Chem. Ann. (Crell)*, 1787, ii, 243–245
- 8 M. von Ruprecht, *Chem. Ann. (Crell)*, 1790, ii, 53–54
- 9 W. A. Smeaton, *Platinum Metals Rev.*, 1968, **12**, 64–66
- 10 A. F. Fourcroy, *Ann. Chim.*, 1791, **9**, 305–352
- 11 A. L. Lavoisier, *Ann. Chim.*, 1790, **5**, 137–141
- 12 J. A. Chaldecott, *Ann. Sci.*, 1968, **24**, 21–52; National Library of Scotland MS 6332, ff 49–50
- 13 C. L. Berthollet and B. Pelletier, *Ann. Chim.*, 1792, **14**, 20–33
- 14 J. Ingen-housz, *Nouvelles Expériences et Observations sur Divers Objets de Physique*, Paris, 1789, **2**, 505–517
- 15 A. M. Rochon, *J. Physique*, 1797–98, **4**, 3–15; *Phil. Mag.*, 1798, **2**, 19–27, 170–177; *Ann. Physik (Gilbert)*, 1800, **4**, 282–289 (There are significant differences in the three versions)



**Пьер Франсуа Шабане**  
**1754-1842**

Родился в Нонтроне в Дордоне и самостоятельно получал образование в Париже, в возрасте всего лишь 23 лет уехал из Франции и стал профессором физики Seminario Patriotico в Вергаре на севере Испании. В 1786 году, столкнувшись с многочисленными трудностями, при сотрудничестве с Фаусто де Эльера, ему удалось получить ковкую платину в объеме большем, чем когда-либо удавалось прежде.

## 6 Век платины в Испании

*“Я надеюсь, что скоро Европа осознает ценные свойства этого нового благородного металла, стоимость которого превосходит всякое воображение, а вслед за этим и то, что Испания, единственный обладатель этого сокровища, извлечет настолько большие практические прибыли, которые покажет только время.”*

*Пьер Франсуа Шабане*

Как мы отметили в главе 2, в течение многих лет платину считали не имеющей ценности и досадной примесью в золоте, добываемом в испанской колонии Новая Гранада. Тем не менее, первые исследования этого вновь открытого металла, собранные в книге Морина, опубликованной в 1758 году, заставили власти в Мадриде немного изменить отношение к платине. Например, на следующий год Хуан Вендлингон (1715-1790), профессор математики и географии, а также королевский космограф Вест-Индии, давал рекомендации Вице-королю Новой Гранады собрать достаточное количество платины из завалов выброшенного металла, которые находились вокруг монетных дворов в Боготе и Попаяне, и отправить его в Мадрид.

И снова в 1765 году Королевский торговый совет просил Государственного Секретаря Вест-Индии Хулиана де Арьяга приобрести дополнительное количество, и к следующему январю Вице-король Педро Мессиа де ла Чердия ответил, что металл уже отправлен в Испанию из района Чоко, и что он встречается в изобилии в этом районе (1).

Новая эра началась в Испании в 1759 году, когда Карлос III сменил на троне своего сводного брата Фердинанда VI. Новый правитель был заинтересован в развитии сельского хозяйства и промышленности, а также и наук, и на протяжении своего тридцати одного года правления сложилась во много раз более просвещенная и живая атмосфера, отчасти под влиянием французских философов того времени. Среди инициатив Короля было учреждение в 1771 году Кабинета естественной истории в Мадриде, на основе большой коллекции минералогических образцов, оформленной и подаренной правительству Доном Педро Франио Давила, и назначение ирландца Вильяма Боулза ее директором. В этой коллекции было несколько образцов платины, и Боулз теперь обратил больше внимания на ее свойства и возможные области применения, чем в прежние годы, когда он предупреждал от опасности ее потенциального применения в мошеннических целях. В длинной сноске к своей диссертации по платине на сей раз он делает вывод:

“Наконец, я подчеркиваю, что платина может быть использована для неограниченных целей применения и для множества предметов обихода, которые не будут проявлять стойкость к образованию ржавчины или коррозии, поскольку этот

металл в различных сплавах, можно обрабатывать и далее подвергать ковке и сварке, как железо. В частности, обратите внимание на то, что говорит Баум об этом.” (2)

## **Королевская монополия на платину**

Тогда в 1774 году Хосе Селестино Мутис писал домой из Боготы, описывая два портретных медальона Карлоса III, о которых шла речь в главе 2, один был изготовлен из платины, другой – из медно-платинового сплава, которые сделал Дон Франциско Бенито на монетном дворе и которые были отправлены Королю. Они были переданы Дону Мигуэлю Мускицу, Министру финансов, а от него – в Торговый совет, который заявил, что Бенито заслуживает награды и что необходимо получить подробное описание его процедуры. Однако Вице-король Новой Гранады Дон Мануэль де Герер, по-видимому, посоветовал Бенито держать свой процесс в секрете, и фактически ссылки на него в многотомных архивах Вест-Индии нет.

Следствием этого стало появление указа о том, что “платина должна обрабатываться исключительно Его величеством, как это имеет место с золотом”, и в 1778 году последовали распоряжения о том, что всю платину необходимо передавать представителям Короля, но без оплаты. Ничего удивительного, что на таких условиях поступало очень немного металла. (3).

Событие, которому суждено было оказать большое влияние на изменение такого состояния дел и на наступление так называемого “платинового века” в Испании, произошло несколькими годами ранее. Им стало учреждение в 1764 году, с одобрения и ободрения Короля Карлоса III и его главного министра графа Гримальди, общества по развитию науки, промышленности и торговли. Образованное в трех Баскских провинциях Вискайя, Гипуза и Алава аристократией этого региона, и располагаясь в маленьком городе Вергара возле Сан Себастьяна, оно было известно как Real Sociedad Economica Vascongada de los Amigos del Pais (Королевское Баскское экономическое общество друзей страны) и фактически оно было предшественником ряда аналогичных организаций в других провинциях Испании.

Главным основателем и директором этой организации был Франциско Хавир де Мунибе, граф Пенафлорида (1723-1785), который получил образование частично во Франции. Его старший сын Дон Рамон Мария де Мунибе (1751-1774), закончил свое учение в этом обществе в 1768 году и в соответствии с их политикой приобретения самых современных знаний в других странах его отправили за счет общества в трехлетнее путешествие во Францию, Германию, Швецию, Голландию и Италию под попечительством ученого Евгенио Изьердо, который, в конце концов, стал преемником Вильяма Боулза. Они посещали разработки месторождений и металлургические заводы, слушали лекции, учились анализу у Кронштедта и посылали в общество отчеты, некоторые из которых были напечатаны анонимно, подписанные как “Путешествующий член общества” в их журнале Extractos de las Juntas generales de la Real Sociedad. Один из них, опубликованный в 1775 году, после безвременной смерти молодого Мунибе в возрасте всего двадцати трех лет, представлял собой пространное описание работы Вильяма Льюиса по платине и обзор состояния знаний о ней в тот период. Это ослабило интерес общества, и поставки самородной платины поступали от правительства через маркиза де лос Кастилиос (4).



## Seminario в Вергара

Общество имело намерение учредить школу университетского стандарта, чтобы предоставить своим членам лучшее по тому времени обучение. Но, естественно, на это ушло несколько лет проектирования и строительства. Наконец осенью 1777 года Real Seminario Patriótico открыла свои двери, и граф Пенафлорида за несколько лет до этого события начал подыскивать подходящий профессор. По рекомендации Изквердо, который вместе с молодым Мунибе познакомился с ними в Париже, выбор пал на двух очень молодых французов - Пьера Франсуа Шабане (1754-1842) для преподавания физики и более известного Жозефа Луи Пруста (1754-1826) на кафедре химии, с очень хорошим жалованием, которую платил Карлос III. Прусту суждено было сыграть лишь незначительную роль в Вергаре, и в 1781 году он вернулся во Францию, хотя в более поздний период, который он провел в Испании, все же имел некоторое влияние. С другой стороны, Шабане (обычное написание по-испански Chavaneau) стал основной фигурой в развитии отрасли платины на своей новой родине, но это случилось только спустя несколько лет после его назначения, и сначала он был занят такими задачами, как анализ минеральных вод близлежащего курорта в Честона.

В 1871 году Seminario решил учредить кафедру минералогии и назначить профессором молодого испанца Дон Фаусто де Эльера де Зубич (1755-1833), которому, очевидно помог в решении металлургической задачи его старший брат дон Хуан Хосе (1754-1804). Они были родом из хорошей баскской семьи, получили образование в Париже и путешествовали по Европе, как и Дон Рамон де Мунибе, проведя некоторое время в Горной школе во Фрайберге, готовясь к своей работе в Seminario. Король также организовал для старшего брата поездку в Новую Гранаду для инспектирования добывающих и металлургических операций в тех местах, и для этого он провел несколько лет под руководством Бергмана в Упсале.

Их первое исследование в Вергаре было связано с вольфрамовой кислотой, и закончилось тем, что они первыми изолировали металл вольфрам, об открытии которого они объявили в печатном органе Общества "Extractos" в 1873 году, и которое привлекло к ним значительное внимание со стороны химиков всей Европы.

За год до этого Фаусто де Эльер прибавил к своим обязанностям кафедру химии, которую освободил Пруст, и спустя некоторое время начал работать над платиной, вместе со своим коллегой Шабане, привлекая для этого поставки самородного металла, полученные от маркиза де Кастиллио. Они столкнулись с множеством трудностей, много раз терпели неудачу, но уже к марту 1786 года они смогли объявить об успешном получении ковкой платины на заседании совета общества. К сожалению, Пенафлорида, главного основателя их общества, уже не было в живых.

В строжайшем секрете хранилась не только их процедуры, но также трудно установить даже ту роль, которую каждый из них сыграл в этой работе, в зависимости от того, полагаться ли на испанские или французские источники, поскольку соотечественники каждого из них, естественно, достаивают большей похвалы представителя своего народа.



**Фаусто де Эльер**  
**1755-1833**

Будучи назначенным профессором минералогии в Seminario Вергара после долгого путешествия по европейским центрам горных работ и металлургии, Эльер принял участие в изучении платины с Шабане, но уехал в Мексику, чтобы занять пост директора рудников до того, как работа пришла к успешному завершению.



Seminario, a school of university standard established by the Sociedad Vascongada  
 were

**Seminario, школа университетского стандарта, основанная Sociedad Vascongada в Вергаре возле Сан Себастьяна в 1777 году. Первыми двумя профессорами, назначенными сюда, стали два француза Пьер Франсуа Шабане на кафедру физики и Джозеф Луи Пруст на кафедру химии. Пруст оставался там только два года, и после его отъезда его сменил Фаусто де Эльер, который вместе с Шабане начал работать с платиной. В 1785 году Эльер был отправлен в Мексику, и Шабане продолжал работать один и успешно получил ковкую платину на следующий год.**

## **Ковкая платина Шабане**

До того, как работа была закончена, Эльер покинул Seminario в сентябре 1785 года, чтобы посетить Венгрию и изучить усовершенствованный процесс амальгамирования золота, изобретенный бароном фон Борном перед тем, как отправиться в Мексику директором добывающих операций. Это привело к тому, что кафедра химии перешла к Шабане в дополнение к кафедре физики, и к выполнению этой работы в одиночестве. Перед тем, как Дон Фаусто уехал в Мексику, он, тем не менее, ненадолго, посетил Вергару весной 1786 года и обнаружил, что были достигнуты значительные успехи, к счастью, описав то, что он обнаружил, в двух письмах к своему брату, который к этому времени поселился в Боготе. И что еще более удачно, Дон Хуан Хосе сделал копии этих писем “по причине интереса, который они вызывают, и на случай, если они окажутся полезными в Новой Гранаде в будущем”, и эти копии попали в архивные папки его начальника Хосе Челентино Мутиса. Спустя двадцать пять лет, когда в Колумбии разразилась освободительная революция, эти папки были спасены, вывезены в Испанию и помещены в Ботанические Сады в Мадриде в коллекции Мутиса. Работая с ними в 1911 году в связи с составлением биографии Мутиса, профессор А.Ф. Гредилла, Директор Ботанических садов, наткнулся на эти две копии писем Дона Фаусто и опубликовал их содержание в своей книге (3). Их значение уникально, поскольку, как только стало известно, что было сделано важное открытие в сфере получения ковкой платины, Министр издал строжайшие распоряжения для Шабане о том, чтобы никаких отчетов по поводу его метода не публиковать.

Шабане сказал Министру, что он уже информировал Дона Фаусто об этом процессе, и последний также получил такие же распоряжения. Они были соответственно переданы Дону Хуану Хосе, и предположительно оригиналы писем были уничтожены. Эти письма открывают, что Шабане успешно применял порошковый металлургический процесс, взяв за основу процесс Зикингена и Милли. Первое начинается так:

“Вергана, 17 марта 1786 года. В моем предыдущем письме я рассказал тебе о том, что собираюсь в Венгрию по поручению Министра Вести-Индии, чтобы узнать о новом методе амальгамирования. .. Как ты, должно быть, уже знаешь, когда я уехал в Мадрид, Шабане взял на себя работу по платине, чтобы завершить исследование, которое я обещал Министру провести, и он сделал несколько очень важных открытий. Метод аналогичен методу фон Зикингена в том части, которая касается восстановления осадка и солей, но в других отношениях он гораздо лучше. Зикинген применял прусскую щелочь для осаждения раствора царской водки, которая является самым плохим средством для освобождения платины от железа, и можно было даже сказать,

что это самый надежный метод получения смеси этих двух. Шабане применял метод графа де Милли [sic!], который состоит в осаждении вышеназванного раствора нашатырем, при котором железо не осаждается. Таким средством он получил большой осадок, а из него – очень чистые куски платины. “

Дон Фаусто далее говорит, что Шабане также открыл более экономичный метод растворения самородной платины, в частности, воздействуя на нее азотной кислотой и обычной солью. Далее следует очень запутанный вопрос, из которого можно догадаться, что они иногда проводили осаждение посредством других щелочей, и известно, что позже Шабане применял поташ вместо нашатыря в качестве еще одного средства экономии. Но платина, однако, была отделена, и нет сомнений по поводу того, что происходило далее.

“Весь осадок помещают в тигле на закрытый огонь, когда содержимое уменьшается в размере и царская водка удалена. При ударах железного пестика он скоро теряет свой коричневато-серый цвет, который меняется на красивый серебристо-белый, и посредством давления приобретает консистенцию и становится концентрированным. Когда происходит спекание осадка, его вынимают из тигля, легко отбивают молотком, чтобы объединить частицы и затем, чередуя, отжигают и отбивают молотом, пока он не станет по-настоящему твердым. Затем эту массу подвергают более интенсивному нагреванию в тигле, чтобы испарилась соль, окклюдированная внутри ее, и затем отжигают и отбивают молотом снова. Наконец, нагревают снова до сильной температурыковки в течение получаса, когда материал убирают из тигля, нагревают на железном горне, проковывают и получают слитки протяжкой, начиная с очень легких ударов, чтобы соединить все частицы, которые еще не соединились. Таков был метод, применяемый нами в операции, законченной сегодня, когда за одну операции мы получили кусок весом 13 унций, который собираемся отправить Министру, в форме слитка. Мы смогли исправить в ходе этой операции ранее замеченные дефекты, точно так же мы заметили в этой процедуре дефекты, которых мы сможем избежать в будущем. Во время последнего нагревания и протягивания для получения формы слитка, мы заметили, что на поверхности металла образуется стеклянная корка, которая как бы выпотекает из внутренней части, и мы полагаем, что это вызвано остатками невосстановленных солей. Если не принять мер, чтобы разрушить эти невосстановленные соли, то масса треснет и быстро разрушится на маленькие части. Этот дефект отчасти был исправлен дополнительной обработкой, суть которой состояла в опускании горячей отливки в воду. Если последние следы соли удалить до конца, то этот металл можно протянуть, образуя слиток, легче, чем серебро, и можно даже сказать, что с ним можно сделать все! Во время первых операций, то есть до начала сжимания массы в тигле, следует хорошо перемешать железным стержнем, чтобы помочь испарению соли и избежать дальнейшего неудобства при ковке. Я извещу вас, если у нас будут дальнейшие успехи, но было бы хорошо также, если бы ты сам начал выполнять эксперименты, чтобы быть полностью готовым установить там соответствующие приспособления. Поскольку даже если есть все возможности того, что будет открыт более экономичный метод, этот метод, конечно, был бы также очень полезен. Мы рассчитываем, что расходы будут менее 5 песет (8 реалов или 1 испанский доллар) на фунт и полагаем, что на рынке этот металл пойдет по гораздо более высокой цене, чем серебро... Я прилагаю в бумажном сверточке небольшой кусочек платины, и хотя это и не самый хороший из возможных образцов, он позволит вам получить представление о цвете металла и о том, насколько хорошо его можно отполировать.”

Второе письмо, адресованное из Парижа 19 мая 1786 года, снова упоминает необходимость секретности:

“Шабане отправил Министру по вопросам Вест-Индии несколько слитков платины, полученной методом, о котором я писал тебе в моем последнем письме, и тот попросил его ни в коем случае не делать известным свое открытие до получения распоряжений. Он также отправил Шабане еще некоторое количество самородной платины для продолжения исследований. В своем ответе Шабане вынужден был известить Министра, что он уже доверил подробности своего нового процесса мне, и как результат, позже я получил приказ не раскрывать никому секрет, о котором я тоже знаю.

В ответ, аналогично Шабане, я также указал, что уже написал тебе об этом открытии, поскольку ты уже находишься в стране, где можно получить большие количества этого минерала, поэтому ты находишься в очень выгодном положении для выполнения с ним полезной работы.”

Из этой важной переписки ясно, что хотя Дон Фаусто отдает Шабане большую часть заслуги в этом открытии, есть совершенно определенные указания на его собственное участие в этой работе. Также интересно и то, что в первом письме Дона Фаусто есть подтверждение заявления графа фон Зикингена о том, что де Милли отправил подробное описание этого метода в Испанию. Открытие способа сделать платину ковкой отметило конец пребывания Шабане в Вергаре. Король, желая его присутствия в Мадриде, создал для него там специальную кафедру минералогии, физики и химии в Школе Музея естественной истории, где занимал пост Боулз до своей смерти.

Он поместил его в одном из королевских дворцов с годовым жалованьем 2 200 испанских долларов, вдобавок к пожизненной пенсии 2 800 долларов в год при условии, что он останется в Испании, и медали, специально выполненной для него в платине. Он также стал Директором химической лаборатории, которую финансировала Казна и которая сначала находилась в Калле де Гортелеза, а потом переехала и заняла часть стекольного склада в Кале дель Турко в Мадриде. В ней занимались аффинажем и получением платины под руководством одного из помощников Кабане Дона Хоакина Кабезас.

Однако до того, как все это случилось, в 1786 году Шабане увез в Париж его патрон граф Аранда, который, побывав в должности Премьер-министра, был назначен испанским послом во Францию в 1773 году. Целью этой поездки было посещение золотых дел мастера при короле Людовике XVI Марка Этьена Джанети, который, как было описано в главе 5, успешно изготавливал многие предметы из платины при помощи процесса с применением мышьяка. Висент Рестрепо (3) цитировал письмо от Джанети с описанием этого визита:

“Король Испании отправил в Париж одного из своих химиков в 1786 году с 44 марками (примерно 350 унций) очень ковкой платины в виде слитка. Его посол господин Оранда удостоил меня чести сопровождать его в мой дом с целью провести некоторые эксперименты вместе. Мы провели эти эксперименты: мы изготовили в моем доме кофейники, посуду, цепочки для часов, судки для горчицы, чайники и пуговицы для одежды, многие из них были в паяной форме из половины унции платины на одну марку чистого серебра.

Во время этого визита Джанети усердно старался вывести у Шабане его открытие, но напрасно. Тем не менее, в комментарии Гайтона де Мовре от 1787 года читаем:

“ Много полезных сосудов сейчас изготавливается в Париже методом мосье

Шабане для Короля Испании, и металл, из которого они сделаны, такой чистоты, что его удельный вес составляет 24.” (24)



Первый предмет, выполненный в Испании из ковкой платины Шабане - эта чаша, выполненная его серебряных дел мастером Франциско Алонсо и подаренная Карлосом III Папе Пию VI в 1789 году. Она 30 сантиметров в высоту и весом почти два килограмма. На подписи на постаменте читаем:

CARLOS III HISPANIS ET  
IND REX PRIMITIVAS HAS  
PLATINAE AFRICAE

CHAVEINEAU DISTILLIS  
REDDITAE PIO VI

P.O.M.D.D. ♦

(Чарльз III, Король Испании и Вест Индия

приносит этот дар – первый плод, выполненный из

платины, ковкость которой придал Франциско Шабани -

Пию VI, Папе Римскому всего мира. (Pontifici Omnium Maximo Dono Dedit)

Внутри чаши еще одна надпись:

**H1SPAN ELABORA V1T**

**ANN. R. J. MDCCLXXXVIII**

**9FRANCISCUS ALOÍVSO**

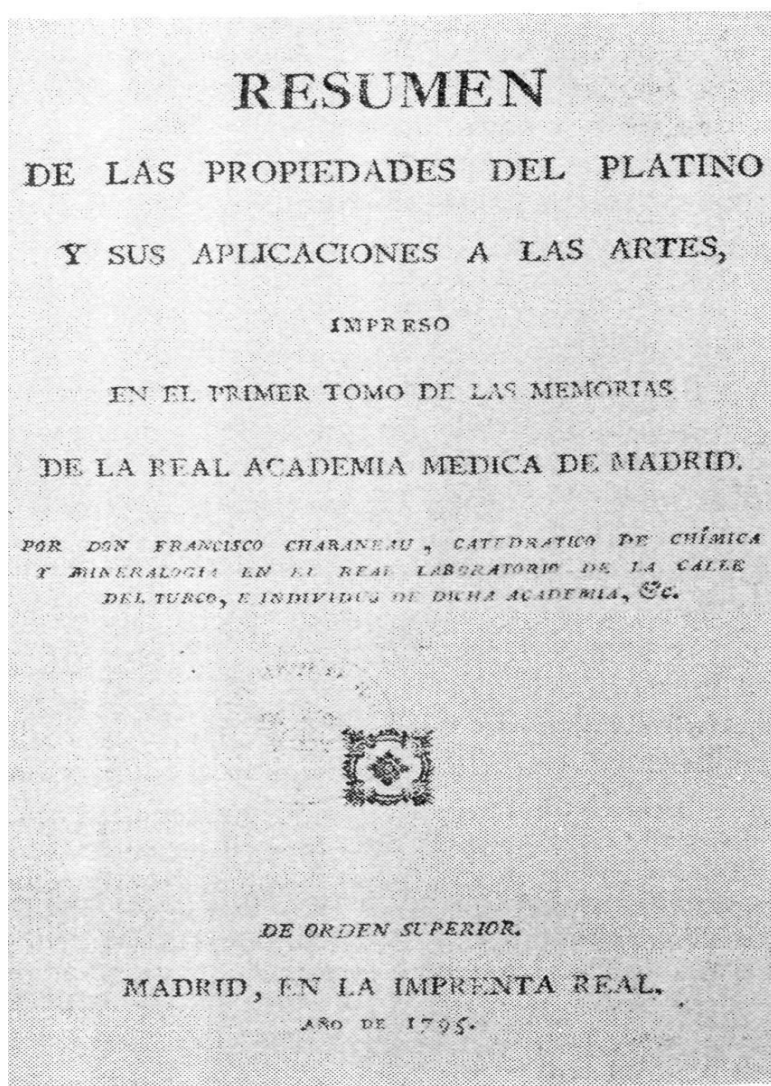
**(Испанец Франциско Алонсо выполнил (это)**

**в году 1788 нашей эры)**

**Чаша и сейчас выставляется на обозрение публики в Сокровищнице Святого Петра в Риме.**

Вернувшись в Испанию, Шабане обучал своего серебряных дел мастера Дона Франциско Алонзо работать с платиной, и изготавливать ювелирные предметы и инструменты и предоставил ему комнату в лаборатории в Кале де Турко. Первым предметом, сделанным здесь, была большая чаша для короля Карлоса III, который, как написано на постаменте, подарил ее в 1789 году Папе Пию VI. Чаша хранилась в частной собственности Пап до тех пор, пока в прошлом веке Папа Пий IX не подарил ее Ватикану. Ее по-прежнему можно увидеть в Сокровищнице Святого Петра.

Секрет Шабане надежно хранили на протяжении более чем века. В 1795 году он прочитал доклад в Королевской медицинской академии в Мадриде, в которую незадолго до этого был избран; этот доклад был позже опубликован в виде брошюры, а затем в 1797 году в первом выпуске трудов Академии (6). В этом сообщении он утверждал, что по-прежнему не может описать свой метод получения ковкой платины, потому что королевское распоряжение, изданное в 1787 году, запрещает ему это сделать. Он предоставил лишь отчет об основных свойствах платины – уже, естественно, хорошо известных – и постарался привлечь внимание к ее потенциальным сферам применения. Он считал, что благодаря своей плавкости, она может быть подходящим материалом при измерении высоких температур, а ее стойкость к коррозии должна способствовать ее применению в навигационных и астрономических приборах. Он полагал, что платиновые тигли могут применяться не только для анализа, но и для производства оптического стекла, необходимого для получения превосходных объективов для телескопов, и также он предложил делать сосуды из меди, плакированной тонколистовой платиной. Фактически он уже обнаружил, что медь и платина могут создавать настолько тесную комбинацию, что такой составной материал можно отбивать молотом в любую форму - и эти два металла не будут отделяться друг от друга.



В 1795 году Шабане, наконец, прочитал доклад о свойствах платины и потенциальных сферах применения платины, не давая ни малейшей подробности о своей процедуре приданию ей ковкости. Здесь вы видите титульный лист его брошюры, состоящей из восьми страниц, который хранится в *Bibliothèque National* в Париже. Она появилась в *Memorias de la Real Academia medica de Madrid*, а в 1798 году из печати вышел первый выпуск журнала.

Шабани оставался руководителем работ с платиной до 1799 года, когда, в основном по причине плохого здоровья, он уехал из Испании, лишившись своей пенсии, и, удалившись от дел, отправился в свой родной Нонтрон в Перигорде, где он спокойно жил до своей смерти, которая наступила в 1842 году в возрасте 88 лет. Его работа оставалась в основном неизвестной в научном мире, но в 1857 году местный житель Жюль Делани, который был знаком с ним только в его преклонные годы, опубликовал шестнадцатистраничную брошюру с заголовком "Notice sur Chabaneau, Chimiste Perigourdin". Она была перепечатана в 1862 году, и оба издания сейчас находятся в *Bibliothèque National* в Париже, но помимо короткого упоминания о нем в статье о платине Генри Дебрея в *Dictionnaire des Chimmied* Вурца за 1876 год, где он упоминает его имя в орфографии "Chabanon" (7) и еще в одной за 1906 в *Traité de Chimie Minérale* Муассана (8), внимания она не привлекала, пока копия этой редкой брошюры не попала в руки Луи Квеннесена, руководителя парижской фирмы аффинажа платины. Квеннесен сначала предоставил записи Муассану, и в 1914 году он опубликовал краткое изложение этой брошюры в Париже и также привлек к ней внимание профессора Дж. Льюиса Хауэ (Гауэ), американского библиографа платины. Профессор Хауэ добился более широкой публикации и внес свой вклад, написав обширное изложение в *Popular Science Monthly*, из которого он был воспроизведен в *Chemical News* в Лондоне (9, 10) .



К сожалению, в этой небольшой работе содержится ряд очевидных ошибок как фактических, так и хронологических, а, кроме того, вся заслуга в получении ковкой платины приписывается исключительно Шабане, не упоминая Фаусто де Эльера. Правда, один эпизод, в котором есть доля правды, повествует о том, что граф Аранда во время одного из своих частых посещений лаборатории,

“нашел Шабане, в бешенстве выбрасывающего из дверей и окон чашки, колбы, руду, а также все растворы платины, которые он приготовил с таким трудом и усилиями, приговаривая: «Прочь все это! Я разобью все; вы никогда больше не заставите меня прикоснуться к этому проклятому металлу”. И на самом деле, он разбил всю аппаратуру в лаборатории”.

Тем не менее, работа каким-то образом продолжалась, и Делани записывает, что всего три месяца спустя Шабане показал Аранде большой куб из платины со сторонами 9 см и весом около 750 тройских унций.

Испанцы обращали мало внимания на эту работу даже на протяжении еще большего периода, и лишь в этом веке начали появляться комментарии. Первый комментарий был включен в доклад на тему “Химики Вергары”, прочитанные в Испанской академии наук в июне 1909 года выдающимся химиком Доном Хуаном Фагеса и Виргили (4). Второй появился в обнаруженном в 1911 году профессором А.Ф. Гредилла полным отчетом об исследованиях в копиях двух писем от Дона Фаусто своему брату, о которых уже шла речь. Затем в 1933 году в связи со столетней годовщиной смерти Дона Фаусто де Эльера появились еще две статьи, первая – А. Де Гальвец-Каньеро и Алзола в *Boletín del Instituto Geológico y Minero de España* (11), вторая – раздел Симпозиума в *Anales Sociedad Española de Física y Química*, в основном принадлежащие тому же автору (12). Обе они посвящены карьере Дона Фаусто и, как и во всех остальных испанских статьях, они также стремятся обесценить личные способности и вклад Шабане и выставить Дона Фаусто главной движущей силой в работе с платиной, хотя Фагес (4) признает

“не только бесспорность открытия Шабане, но и также то, что он нашел ему практическое применение и превратил его в практический факт, полезный для прогресса науки и искусств, и определенно, прибыльное для себя”.

## **Вторая королевская монополия**

Успех, которого достиг Шабане в получении ковкой платины в достаточных количествах, немедленно подтолкнул Испанское правительство приказывать Вице-королю Новой Гранады – теперь это был Антонио Кабаллеро и Гонгора - собрать всю платину, которую он может достать, и хранить правду о ее новой ценности. Примерно 150 фунтов самородной платины было отправлено в Испанию, но сей раз старателям платили два или три реала за фунт. Необходимость в дальнейших поставках вызвала необходимость повысить цену до четырех реалов за фунт, и власти Мадрида рекомендовали ввозить гораздо большее количество черных рабов для работы на месторождениях и одобрили план ввоза инструментов для продажи их старателям в надежде повысить выпуск. В 1788 году вышел указ о том, что платину обязаны продавать только монарху, и были установлены штрафы в случае обнаружения тайного

хранения платины. К концу того года более трех тысяч фунтов платины было отправлено из Чоко в Картагену для отгрузки этой партии в Испанию, но в еще больших количествах платину по-прежнему вывозили из Чоко контрабандой и продавали другим купцам, готовым платить гораздо больше. (13)

## **Джозеф Луи Прус**

Мы уже говорили о коротком времени, в течение которого Прус заведовал кафедрой химии в Вергаре. Он вернулся во Францию в 1781 году, но через пять лет, по рекомендации Лавуазье графу Аранда и по приглашению Карлоса III, он снова приехал в Испанию, прежде всего, для того, чтобы читать лекции и проводить исследовательскую работу в Мадриде, а затем в 1788 году он переезжает в Артиллерийскую школу в Сеговье на должность профессора химии. Его лаборатория тогда была с большой роскошью оборудована за счет нового короля Карлоса IV необыкновенным количеством платиновых приборов, и он остался здесь, а после отъезда Шабане из Испании в 1799 году, принял у него лабораторию в Мадриде. Здесь его первой работой, по словам Фегеса и Виргили, стало усовершенствование своего оборудования, и он попросил через своего директора сорок фунтов чистой платины и двадцать пять фунтов самородной платины в гранулах. Разрешение на это было получено: металл был предоставлен Доном Хоакином Кабезасом, но на условиях, что он продолжит свои эксперименты с платиной.



**Джозеф Луи Пруст**  
**1754-1826**

Пруст родился в Анжерсе в семье аптекаря, провел три года в Вергаре, вернулся во Францию, и затем в 1786 году по приглашению Короля Испании и по рекомендации Лавуазье снова приехал в Испанию и в 1799 году сменил Шабане

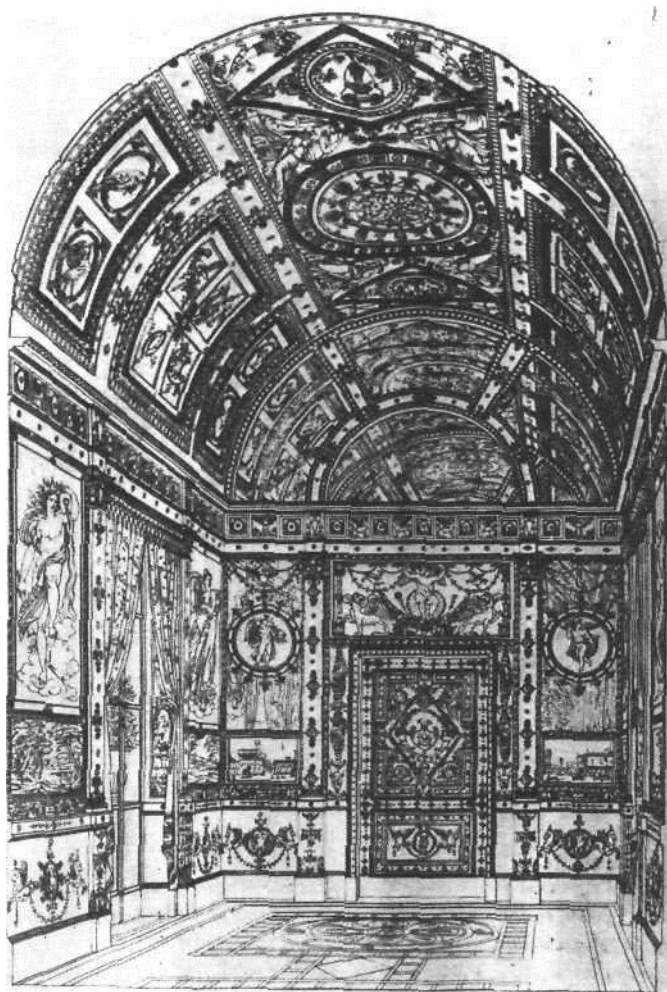
**на посту руководителя лаборатории, оборудованной значительным количеством платиновой аппаратуры. Здесь Прус продолжил и расширил работу по получению платины, но в 1808 году лаборатория была разрушена толпой во время осады Мадрида войсками Наполеона.**

Он уже проводил длинный ряд исследований по самородной платине, когда находился в Сеговье, пользуясь в своих экспериментах относительно большими количествами этого металла, в основном, занимаясь растворением платины в царской водке. Нерастворимый осадок он определил как “всего лишь графит или свинцовый графит”, не сумев понять, что в нем содержатся другие металлы платиновой группы. Эти результаты он опубликовал в самом первом выпуске *Anales de Historia Natural* в 1799 году под заголовком “Experimentos hechos en la Platina”, и его статья была воспроизведена в переводе на французском и английском языках (14). В конце своего сообщения Прус пообещал внести дальнейший вклад в работу по платине, но это так и не было сделано, за исключением короткого письма к Вокелену, которое было написано из Мадрида в 1803 году и которое большой важности не имело (15).

Помимо чаши, подаренной Карлосом III Папе Пию VI и изобилия платиновых приборов в лаборатории Пруста, существует лишь немного доказательств серьезного применения этого металла в Испании. В архивах Вест-Индии есть краткое упоминание о запросе на платину для изготовления столового сервиза для Короля и применения металла в королевской часовне, а позже был сделан комплект стандартных разновесов в новой мастерской, основанной Карлосом IV для развития искусства изготовления инструментов в Испании. Как и в Колумбии, мошенническое подмешивание платины в золотые монеты на монетных дворах среди нечестных рабочих процветало; вначале для этого применяли твердую платину с тонким золочением, потом начали использовать медную сердцевину с тонким слоем платины, а потом покрывали тонким слоем золочения. Производство таких подделок продолжалось многие годы. Но скоро Наполеоновские войны стали причиной многих волнений; в период первого французского вторжения в 1794 году Seminario в Вергаре сгорел, а Sociedad Vascongada распалась. Царство науки в Испании приходило в упадок.

## **Платиновая комната в Королевском дворце**

Однако последним ярким всплеском Платинового века может служить еще один пример. В течение многих лет в Арганьезе, что в пятидесяти километрах от Мадрида, стоял королевский дворец. Его увеличивали в размерах или украшали сменяющие друг друга монархи, и в 1802 году Карлос IV решил построить так называемый Рабочий домик на участке, где стоял дворец, имитацию небольшой виллы Petit Trianon, придуманной Людовиком XV в Версале. Король обратился к известным архитекторам Наполеона Шарлю Персье и Пьеру Франсуа Фонтейну, которые спроектировали ряд элегантных зданий в Париже, с просьбой создать проект его внутренней части и обеспечить самое богатое убранство. Архитекторы с некоторой неприязнью упоминают о выставленных напоказ витиеватых предметах убранства “противоречащих простоте, выраженной в названии здания”, о зеркалах и медальонах, выполненных не только из меди и золота, но и из платины (16).



**Современная гравировка Платиновой комнаты в Араньезе. Проект ведущих французских архитекторов Шарля Персье и Пьера Франсуа Фонтейна для Карлоса IV и его жены Королевы Марии Луизы. Простому “рабочему домику” на участке королевского дворца противоречило необыкновенно витиеватое убранство, включая медальоны и декоративные пластины, выполненные из платины, и гравировка, с изображением античных сюжетов и итальянских пейзажей. Комната и в наши дни открыта для посетителей дворца.**

Второе вторжение в Испанию войск Наполеона в 1808 году привело к отречению Карлоса IV от престола. Присутствие французского гарнизона в Мадриде провоцировало волнения и призывы к восстанию среди испанцев, и наступило знаменитое второе мая, когда толпы взбунтовались и среди других действий разрушили лабораторию, в которой работал Пруст, оставив его в нищете, и он был вынужден продать свою коллекцию минералов, чтобы прожить и позже сбежать обратно во Францию.

## **Заключение**

Подъем и падение испанской отрасли платины стало исторически важным явлением, поскольку, как полагают, полученный металл был лучшего качества, для того времени. К тому же объемы по количеству выросли, по сравнению с количествами, которые обрабатывали на более ранних исторических этапах, что доказывается примером слитка весом 750 унций, который был продемонстрирован Аранду. Но, тем не менее, все это было всего лишь эпизодом в истории платины.

Большинство исследований, и все приемы, выработанные в как их результат, были покрыты пеленой секретности, и знания о них исчезли вместе с теми, кто применял их, и кого разбросали по свету наполеоновские войны. Они не оказали никакого влияния на последующую практику, которая ушла далеко вперед к тому времени, когда они вновь стали известны миру.

Большим надеждам Шабане, которые выражены в цитате, начинающей эту главу, не суждено было сбыться. Однако этот эпизод, имел своим далеко идущим и важнейшим результатом то, что платина оказалась в поле зрения публики, что после того как она приобрела ценность, начались ее поиски. Металл сразу стал предметом торговли, и когда испанцы попытались монополизировать ее, это приводило к расцвету контрабанды, и платина партиями уходила в другие страны. Такая ситуация продолжалась и расширялась в масштабе до того времени, когда испанцы ушли из Новой Гранады и когда Республика Колумбия забрала Чоко в свои руки. Несмотря на исследования Шабане, Эльера и Пруста, и тот факт, что добыча платины в Колумбии достигла примерно 500 кг за год, согласно подсчетам Гумбольда во время его визита в 1819-1820 годах, в этот период платину применяли очень мало, и когда после потрясений Наполеоновских войн воцарился мир, новое правительство восстановленного монарха Фердинанда VII оказалось с большими запасами накопленной неаффинированной платины на руках. Некоторая часть этих запасов, как мы увидим в Главе 10, послужила базой для дальнейшего развития отрасли платины во Франции.

## Библиография к главе 6

- 1 Archivo General de Indias, Seville, Santa Fé, 835
- 2 William Bowles, Disertacion sobre la platina, Introduccion a la Historia Natural y a La Geografia fisica de España, Madrid, 1775, 155–167
- 3 A. F. Gredilla, Biografía de José Celestino Mutis, Madrid, 1911, 157–158; V. Restrepo, Estudio sobre las Minas de Oro y Plata de Colombia, Bogotá, 1884, 208–214
- 4 J. Fages y Virgili, Los Quimicos de Vergara, in Discurso del Ilmo, Madrid, 1909, 41–43; 57–61
- 5 L. B. Guyton de Morveau, *Chem. Ann. (Crell)*, 1787, (i), 333
- 6 P. F. Chabaneau, “Resumen de las Propiedades del Platino y sus Aplicaciones a las Artes”, Imprenta Real, Madrid, 1795; reprinted in *Memorias de la Real Academia Médica de Madrid*, 1797, **I**, 183–188; W. A. Smeaton, *Platinum Metals Rev.*, 1978, **22**, 61–67
- 7 A. Wurtz, Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, Paris, 1876, **2**, 1034
- 8 H. Moissan, Traité de Chimie Minérale, Paris, 1906, **5**, 661
- 9 L. Quennessen, *Rev. Sci.*, 1914, **52**, 553–557
- 10 J. L. Howe, *Pop. Sci. Mon.*, 1914, (Jan), 64–70; *Chem. News*, 1914, **109**, 229–231
- 11 A. de Galvez-Cañero y Alzola, *Bol. Inst Geol. y Min. Esp.*, 1933, **53**, 377–629; Apuntes Biograficos de D. Fausto de Elhuyar
- 12 *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1933, **31**, 115–143; El Primer Centenario de D. Fausto de Elhuyar
- 13 Archivo Historica Nacional de Colombia, Bogotá, 1786–1788
- 14 J. L. Proust, *An. Hist. Nat.*, 1799, **1**, 51–84; *Ann. Chim.*, 1801, **38**, 146–173; 225–247; *Phil. Mag.*, 1801–2, **11**, 44–55; 118–128
- 15 J. L. Proust, *Ann. Chim.*, 1804, **49**, 177–180
- 16 C. Percier and P. F. Fontaines, *Residences des Souverains*, Paris, 1833, 235–236



**Ян Инген-хоц**  
**1730-1799**

**Инген-хоц родился в Бреде в Нидерландах, изучал медицину и в 1765 году приехал работать в Англию. Три года спустя, сыграв важную роль на первом этапе проведения вакцинации против оспы, он был назначен придворным врачом Императрицы Марии Терезы в Вене. Здесь он провел ряд опытов с платиной, а позже, путешествуя из Вены в Париж и Лондон и обратно, он поощрял интерес других ученых к этой теме. В последние годы жизни в Лондоне он обычно демонстрировал набор из трех пуговиц для жилета, изготовленные для него Мэтью Баултоном из платины.**

## 7 Расширение интереса к платине и ее свойствам

*“Ценность этого нового металла  
измеряется не только его  
редкостью, но поскольку стало  
возможным придать ему идеальную  
ковкость, стало возможным  
признать и те замечательные  
свойства, которыми он обладает”*

*Ян Инген-хоц*

В нескольких последних главах был сделан обзор интенсивной и прогрессивной работы, выполненной небольшой группой людей, и эта работа постепенно обеспечивала успехи, достигнутые в 1780-х годах во Франции и Испании. Теперь мы переходим к довольно прогрессивному периоду, ход которого был прерван революцией и войной, но, тем не менее, интерес к платине распространялся на всю Европу, вместе с тем накапливался опыт в изучении и применении ее свойств.

Есть несколько факторов, объясняющих это. Один из них состоял в том, что углублялся интерес к экспериментированию с магнетизмом и статическим электричеством, и в частности, к эффектам пропускания “электрического огня” по проволоке, изготовленной из различных металлов. Другой фактор заключался в появлении в последние десятилетия восемнадцатого века значительного количества научных журналов, которые не только быстрее, чем академии, публиковали отчеты об исследованиях, но также поощряли переписку между исследователями разных стран и воспроизводили статьи друг друга, а третий фактор заключался в том, что ученые стали больше путешествовать из одних столиц в другие, проводить дискуссии и иногда организовывать совместные эксперименты.

Один интересный пример, указывающий на возрастание интереса к платине, можно обнаружить в записи, сделанной А.Ф. Форкром в 1785 году сразу же после его избрания в Академию наук. Великий французский мореплаватель Ж.Ф. де Лаперуз собирался отправиться в путешествие вокруг света, и Академия обратилась с просьбой дать рекомендации относительно той работы, которую ему предстояло выполнить. Форкрой включил в свои предложения замечание о том, что “новые источники платины были бы особенно ценными” (1). К сожалению, Лаперуз и его команда позже исчезли в южных морях Тихого океана и ничего не известно о том, удалось ли ему проводить какую-либо поисковую работу, связанную с платиной.

### Влияние Яна Инген-хоца

Самой необыкновенной фигурой в интересующей нас сфере деятельности того времени был Ян Инген-хоц, голландец по рождению и заядлый путешественник, а также первооткрыватель в области физиологии растений. Когда он был еще молодым



человеком, он получил поддержку Сэра Джона Прингла, который был старшим офицером медицинской службы Британской армии, когда познакомился с их семьей в Нидерландах во время участия в войне с Австрийским государством после распада Австро-Венгрии. Инген-хоц получил диплом врача в Лувейне, затем изучал физику в Лейдене под руководством Мушенбрука, изобретателя лейденской банки. Проведя короткое время в Эдинбургском университете, он стал работать врачом в своем родном городе Бреда, а в 1765 году по совету Прингла, который в то время был влиятельным человеком в медицинских кругах Лондона, он приехал туда, чтобы открыть там практику. (2) Там он познакомился с Пристли и Бенджамином Франклином и работал с Вильямом Ватсоном в больнице Фаундлинг, когда кампания по прививанию от оспы переживала свои первые дни. Интерес Ватсона к электричеству и платине, вполне возможно, вдохновил Инген-хоца заниматься этими вопросами дальше, но в 1768 году с одобрения Георга III Прингл выбрал его для поездки в Вену делать прививки детям императрицы Марии Терезы. В результате он был назначен придворным врачом с приличным жалованием, которое он частично потратил на то, чтобы устроить лабораторию и развивать свой интерес к экспериментированию в области физики и химии. В Вене он имел удовольствие познакомиться с неординарными посетителями, включая сына Марии Терезы императора Джозефа II, а также путешествующих ученых.

Он был избран членом Королевского общества в 1769 году, и в одной из своих первых работ от ноября 1755 года (3) он описал несколько экспериментов с платиной и ее магнитными свойствами, затем последовал отчет о плавке этого металла в узкой стеклянной трубке, в которую он “направил три или четыре электрических разряда, полученному от трех очень больших банок.” В заключение он написал:

“Благодаря этому эксперименту, представляется, что платина, (которую до этого времени невозможно было расплавить в обычном пламени, но лишь поместив ее в фокус очень мощного зажигательного стекла, подобное которому было изготовлено не так давно в Париже), обладает таким же свойством плавкости, как железо, если не больше, под действием электрического огня.”

Так Инген-хоц первым расплавил платину другим способом, а не зажигательным стеклом. Между 1775 и 1782 годом он отправил не меньше девяти статей в Королевскую Академию, хотя большинство из них касалось темы дыхания растений, и стал почетным членом научных обществ Вены, Парижа и Лондона. Большую часть времени периода между 1777 и 1779 годами он провел в Лондоне, где читал Бейкериановскую лекцию Королевскому обществу, в которой он рассматривает электрические явления и поддерживает одножидкостную теорию Франклина. (4) Он жил в Вене с 1780 до 1788 года, продолжая работу по теме дыхания растений, которая принесла ему известность, а также экспериментируя с платиной. Во время пребывания в Вене в 1784 году графа фон Зикингена Инген-хоцу присутствовал на демонстрации получения ковкой платины, устроенной графом, и они совместно выполнили еще один эксперимент с электрическим разрядом, пользуясь отрезком проволоки, которую предоставил фон Зикинген. В письме своему другу Якобу Ван Бреда из Дельфта, он описывает свой эксперимент, и также включает его в свою важную публикацию (5, 6).

“Платиновую проволоку толщиной с большую вязальную спицу обвили стальной проволокой, конец которой был очень острый; мы нагрели стальную проволоку до белого каления при помощи лейденской банки внутри склянки с дефлогистированным воздухом хорошего качества. Стальная проволока горела и, судя по всему, передавала пламя на платину,... которая, как, оказалось, может плавиться идеально и не терять при этом ни своего цвета, ни своей ковкости. Этот опыт демонстрирует, что платина — это настоящий металл, наделенный всеми

свойствами, которые превращают металлы в материал, полезный для торговли и искусства; что ее можно плавить; что плавка не разрушает ее полезные свойства, и, следовательно, нам остается лишь воспользоваться ею, чтобы ввести ее в торговлю и найти менее дорогой метод ее плавки.”

Он продолжил свою работу по платине, когда получил в подарок шесть фунтов самородной платины от маркиза де Санта Круз и в то же время получил информацию о работе Шабане в Испании. Поехав в Париж в июле 1778 года для изучения новой химии Лавуазье, он писал, что химики там не проявляют слишком большого стремления заниматься исследованиями платины.

“Я сделал все, что мог для пробуждения интереса у некоторых из лучших химиков, знакомых мне, и вдохновлял их возобновить работу с этим металлом, от которого они почти отказались. Мосье Пеллетьер, вернувшись к своим исследованиям, талант и знания которого хорошо известны, вскоре смог сделать важный шаг вперед“.

Во время этого визита в Париж (который был внезапно прерван взятием Бастилии 14 июля 1789 года) он познакомился, как мы знаем из главы 5, с Джанети и аббатом Рошоном, который также сотрудничал с Пеллетьером в подготовке ковкой платины из осадка с нашатырем:

“Следует утрамбовать и спрессовать ее в тигле, раскаленном докрасна, и затем отбивать ее ударами пестика, или же ее куют молотком, пока она в горячем состоянии, и я сделал из нее несколько предметов, в том числе и медаль, которая мне очень удалась. “

Собственный отчет Инген-хоца о своей работе с платиной входит в сборник его научных отчетов, написанный для опубликования во Франции в 1781 году (6). Однако немецкий перевод, сделанный его другом Никласом Карлом Молитором, появился сначала в Вене в одном томе 1782 году, а затем во втором издании в двух томах также в Вене двумя годами позже, и оба труда шли под заголовком *Vermischte Schriften* (7). Только в 1785 году в Париже появился первый том на французском языке, а второй том вышел лишь в 1789 году, оба под заголовком *Nouvelles Expériences et Observations*.

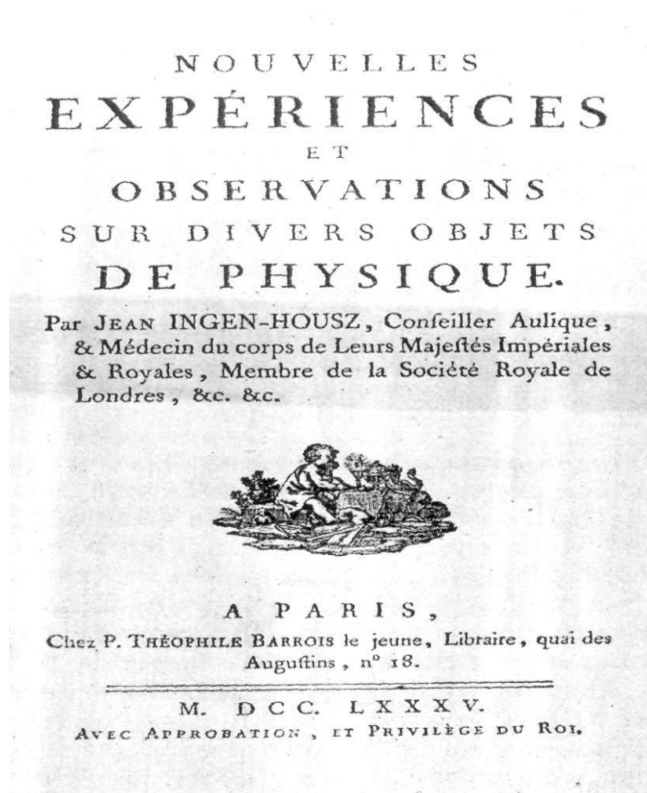
Первая заслуга Инген-хоца заключалась в том, что он оставил подробное описание упрощенного метода аффинажа платины, применяемого фон Зикингеном. Затем он дал описание работы Рошона по зеркалам и открыл тот факт, что у него есть два таких зеркала, изготовленные Карошезом. Далее он сообщает, что два знаменитых часовых дел мастера Робер Робин и Луи Бертод использовали платину Рошона для изготовления маятников и хода механизма часов. Затем он описал процедуру Доми, упомянув его получение двойных металлов, обратившись на момент к Джанети и от него к Пеллетьеру. Наконец идет краткое описание свойств платины, в конце которого он подчеркивает, что по своей твердости она превосходит и золото, и серебро; твердость этих двух металла необходимо усиливать при помощи неблагородных металлов, таких как медь, чтобы использовать их в ювелирном деле или для изготовления посуды, в то время как сосуд, сделанный из чистой платины, имеет достаточную твердость, которая не нуждается ни в каких сплавах.

Инген-хоц добавляет к этому утверждению, что именно он предложил Доми плакировать медь тонкой фольгой из меди “таким же образом, как он сдвигает этот металл в своей мастерской с фольгой из серебра или золота для изготовления украшения и посуды”. Попытка оказалась успешной, и Инген-хоц подчеркнул возможности “плакировать медь или покрывать медь этим неразрушаемым драгоценным металлом, неизменяемым и не теряющим блеска при воздействии воздуха или при контакте с веществами, которые ухудшают блеск самого чистого серебра и заставляют его чернеть” (6).

Непосредственный вклад Инген-хоца в накопление знаний о платине ни в коей мере не был ничтожным, но главную пользу, вероятно, он приносил своими поездками из одной столицы в другую и обсуждением проблем в лучших научных кругах. Он наглядно подчеркивал содержание своих выступлений, демонстрируя своим друзьям комплект из трех пуговиц для жилета. Они были изготовлены Мэттью Баултоном, мастерскую которого он посетил во время своего визита в Бирмингем в последний период пребывания в Лондоне, и где он также посетил собрание известного Лунного общества, о чем он пишет в письме к Баултону от 9 марта 1792 года (оно сохранилось в собрании рукописей Баултона):

“Я бы уже давно подтвердил получение платиновых пуговиц, которые вы любезно сделали для меня из куска металла, оставленного мной у вас, если бы я не желал узнать мнение моих друзей о них. Они все очень восхищаются этим пуговицами. Несколько раз спрашивали об их цене. Со своей стороны я в восторге от них, я и несколько не удивлен, что им можно было придать такую прекрасную форму и что платину без примеси других металлов можно так хорошо отполировать, что, как я думаю, невозможно было бы достичь в менее искусных руках. Примите признание моей благодарности за вашу любезность, оказанную мне в Бирмингеме и за хлопоты, на которые вы себя обрекли, сделав этот прекрасный и “вечный” комплект из трех пуговиц, за который я готов был заплатить сумму, указанную мне, хотя вы были так любезны и уже приняли ее, когда я имел удовольствие быть в вашем доме”.

Инген-хоц провел последние годы своей жизни в Англии, которую он любил, в качестве гостя графа Шельбурна в Боувуде, и ему было разрешено пользоваться лабораторией, оборудованной там для Джозефа Пристли в 1773 году. Нет сомнения, что он стал инициатором распространения интереса к платине, что скоро привело к большим достижениям.



Титульный лист первого тома исследований, опубликованных Инген-хоцом в Париже в 1785 году и посвященных своему другу Бенджамину Франклину. В томе содержится полный отчет о работе над платиной, выполненной графом фон Зикингеном и аббатом Рошоном, с которыми он сотрудничал, затем следует описание его собственной экспериментальной работы по плавке платиновой проволоки посредством электрического разряда, вырабатываемого лейденской банкой, причем проволока была помещена в кислород. Его предложения о нанесении слоя платины поверх неблагородных металлов также приведены здесь.

## Мощный генератор ван Марума

Другой друг и соотечественник Инген-хоца Мартин ван Марум (1750-1837) провел серию экспериментов по воздействию электрического разряда на ряд металлов. У него был огромный генератор статического электричества, построенный лондонским мастером по изготовлению приборов Джоном Катберстсоном и установленный в здании Тейлер Фаундейшн в городе Харлем. Он состоял из двух стеклянных пластин диаметром более пяти футов, для поворачивания которых нужны были два человека, стоящих на специально сконструированном столе; говоря современным языком, он был способен дать разряд в полмиллиона вольт. После изучения окисления на ряде металлов и сплавов ван Марум записал:

“Наконец, в апреле 1790 года я попробовал отжиг платины, которую мне специально для этих целей приготовил Мосье Джанети в Париже и которую я получил незадолго до этого. Была получена проволока волочением до толщины  $1/75$  дюйма; и когда я проверил ее плавкость, применив электрический разряд, мне показалось, что она такая же, как и у серебра. Электрический разряд также измельчил платину с такой же легкостью, как и в случае с серебром, в мелкий серый порошок...его можно считать

окисью, пока не будет продемонстрировано убедительными экспериментами, что эффект разряда на этом металле совершенно другой” (9).

## Зажигательная линза Вильяма Паркера

Однако перед этим случаем применения ”электрического огня”, было несколько попыток зарегистрировать плавку платины более популярными методами с использованием как зажигательного стекла, так и печи. В 1782 году Вильям Паркер, лондонский мастер по приборам, ранее щедро снабжавший Пристли своими зажигательными стеклами, сконструировал за собственный счет, который достиг 700 фунтов стерлингов, твердую линзу диаметром три фута, и которую он рассчитывал продать Королевскому обществу. В письме Президенту Сэру Джозефу Банксу Паркер просил его присутствовать во время испытания этой линзы, но хотя присутствовали многие ученые, Банкса среди них не было.

Паркер написал Банксу снова через две недели, описав некоторые подробности своей плавки ряда металлов (10)

“Вчера и сегодня я и несколько джентльменов провели ряд экспериментов с моими линзами, о которых я даю следующую информацию, и я сочту исключительной честью, если вы почтите меня своим присутствием один прекрасный день вместе с любым джентльменом по вашему выбору, чтоб провести те эксперименты, которые вы сочтете правильными, Сэр, остаюсь вашим самым почтительным слугой

В. Паркер

Флит Стрит

16 июля 1782 года

½ унции чугуна	15 секунд
----------------	-----------

10 гран золота высокой пробы	13 секунд
------------------------------	-----------

10 гран платины	30 секунд”
-----------------	------------

Среди присутствующих был вездесущий Магеллан, который записал, что “зажигательная линза Мистера Паркера в Лондоне идеально расплавила платину менее чем за две минуты” (11). Более консервативное мнение было высказано позднее сыном Паркера Сэмюэлем в “Энциклопедии”, опубликованной Авраамом Ризом в 1819 году. В его отчете читаем:

“Платина: эксперименты показывают, что образцы были в разных состояниях перехода в абсолютно металлическую форму, некоторые из них отбрасывали искры и были в основном в металлическом состоянии.”

(В этом отчете ошибочно указывалось, что время расплава платины составило три секунды).



**Лоренц Флоренц Фридрих фон Крелл**  
**1745-1816**

Уроженец города Хельмштадта в герцогстве Брансвик; Крелл изучал медицину в Страсбурге, Париже, Лондоне и Эдинбурге. Затем он вернулся в Хельмштадт и был назначен профессором университета. Хотя он провел серию безуспешных экспериментов, пытаясь расплавить платину в печи для фарфора в Фюрстенберге, более важный вклад он внес созданием своего *Chemische Annalen*, первого журнала, посвященного химии, и своим энтузиазмом в редактировании этого журнала, а также неустанной перепиской с научными работниками Европы. Он был избран членом Королевского общества в 1788 году.

## **Деятельность Лоренца Крелла**

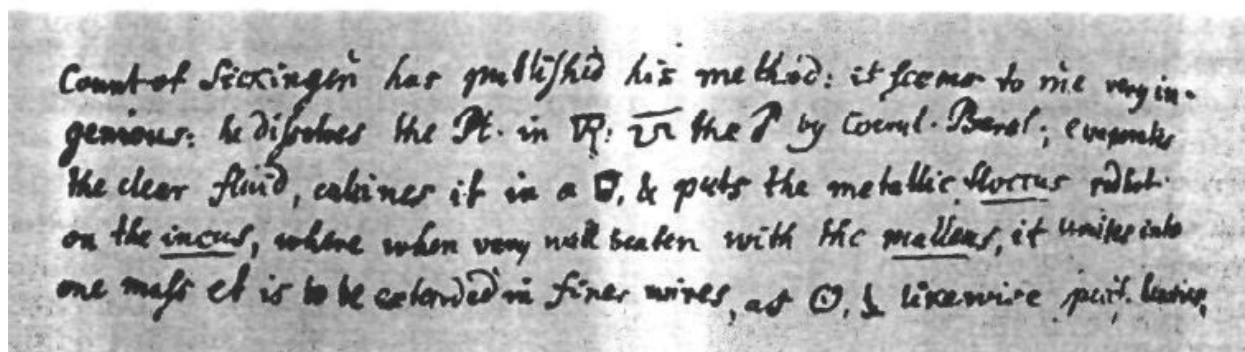
Еще одна попытка использовать высокую температуру печи для фарфора была сделана в 1784 году, когда Лоренц Крелл, которому суждено было оказать гораздо большее влияние своими публикациями, посетил фабрику в Ферстенберге, которая была основана герцогом Брансвиком в 1747 году. Вместе с ее директором Иоганном Эрнстом Колем Крелл экспериментировал с платиновой фольгой и проволокой, которые он получил от графа фон Зикингена, а также и самородной платиной, но обнаружил, что ни один из образцов не расплавился (13). Тем не менее, он сделал вывод, что каждое новое исследование учит чему-нибудь.

Крелл учился в Страсбурге, Париже, Лондоне и Эдинбурге и на него оказали сильное влияние Куллен и Блэк. В 1774 году он стал профессором в своем родном городе Хельмштадте и спустя три года решил основать и редактировать периодический журнал по химии. Выходивший сначала раз в квартал, затем с 1784 года ежемесячно, журнал *Chemische Annalen* стал тем местом, где немецкие химики, как и химики других стран, могли поделиться своими результатами. Еще перед этим Крелл вел неустанную переписку с зарубежными учеными, среди них был и Джозефом Блэк из Эдинбурга, и в одном заслуживающем внимание обмене письмами, которые хранятся в библиотеке Эдинбургского университета, рассматривается процесс, изобретенный графом фон Зикингеном. В апреле 1782 года Крелл информировал Блэка, что Зикинген

”расплавил двадцать фунтов платины и получил металл, который был более ковкий, чем само золото”. В следующем сентябре в своем ответе Блэк пишет:

“Успех графа Зикингена при плавке платины в таком количестве, как 20 фунтов, замечательный; вы узнали что-нибудь об этом методе? У Бергмана есть несколько любопытных наблюдений по поводу средства сделать ее плавкой.”

Крелл отвечал Блэку 24 октября, и выдержка из этого письма воспроизведена на следующей странице. Необходимо помнить, что Крелл придерживался старой номенклатуры и был убежденным флогистонистом, отсюда и архаичный характер его комментариев. Блэк явно интересовался свойствами платины и ее получением, но лишь через несколько лет он получил в свое распоряжение два фунта самородной платины от одного из своих бывших студентов Игнасио Руиз де Лузуриага, который в тот период имел медицинскую практику в Мадриде, а позже стал врачом короля Испании. Одним из результатов такого интереса Блэка стало его влияние на другого его студента Смитсона Теннанта, который, как мы увидим в главе 9, посетил Крелла в 1784 году и обсуждал с ним метод фон Зикингена.



Count of Zichingen has published his method: it seems to me very ingenious: he dissolves the Pt. in W. in the P by Count. Berol; evaporates the clear fluid, calcines it in a C, & puts the metallic fluxus red-hot on the incus, where when very well beaten with the mallets, it unites into one mass it is to be extended in finer wires, as C, & likewise put. later,

Выдержка из письма Лоренца Крелла профессору Джозефу Блэку 24 сентября 1782 года в ответ на письмо с вопросом о процессе Зикингена. На современном языке это звучит так:

“Граф Зикинген опубликовал описание своего метода, который кажется мне оригинальным: он растворяет платину в царской водке, осаждает железо берлинской лазурью, испаряет прозрачную жидкость, отжигает в тигле и помещает металл, раскаленный докрасна, на наковальню, где очень хорошо отбивает молотком, тот соединяется в одну массу, и из него волочат тонкую проволоку, как и в случае с золотом, и аналогично, сусаль.”

## Томас Виллис из Вуппинга

Другую длинную, но безуспешную серию экспериментов провел химик-предприниматель и аптекарь по имени Томас Виллис, который работал в Вуппинге на Темзе, вблизи Лондонского Тауэра. Его попытки расплавить платину с разнообразными флюсами, с древесным углем и, вслед за Пеллетьером, с фосфором, были отчасти удовлетворительными, но его продукт никак не поддавался ковке. Виллис также пытался расплавить осадок с нашатырем, но его искусство манипуляции было не на высшем уровне, и он потерял осадок при нагревании в огне. В работе ему помогал младший Томас Генри, которому тогда был только двадцать один год, и которого в Лондон отправил его отец – влиятельный человек в литературном и философском обществе Манчестера, и предположительно, именно по этой причине Виллис представил свою статью именно этому обществу. Здесь вы видите его вступление, где он приносит извинения за то, что не выполнил своего обещания достичь поставленной цели. Тем не менее, статья получила широкую известность в периодических журналах, и была переведена для французских и немецких периодических изданий.

EXPERIMENTS on the FUSION of PLATINA; by Mr.  
THOMAS WILLIS, Chemist, at the Hermitage,  
London. Communicated by Mr. THOMAS HENRY,  
F. R. S. &c.

READ AUGUST 13, 1789.

TO MR. THOMAS HENRY.

LONDON, JULY 18, 1789.

S I R,

I HEREWITH inclose you a few experiments on platina, and beg the favour of you to lay them before your truly commendable society. I should have been happy could I have succeeded in rendering this extraordinary metal malleable, as it would have been of the greatest consequence in constructing optical instruments, on account of its not being affected by the air. I do not despair of succeeding, as my intention is to pursue this object still further, and I shall with pleasure communicate my future processes to the public through your most excellent institution.

I am, S I R,

Your most obedient, &c.

THOMAS WILLIS.

Вводная часть письма от Томаса Виллиса, химика-предпринимателя из Лондона, и сопроводительный отчет о своих многочисленных безуспешных



попытках расплавить платину и получить ковкий продукт. Документ был представлен Литературному и философскому обществу Манчестера, которое было основано в 1785 году, во многом потому, что младший сын Томаса Генри, один из его Вице-президентов, был помощником Виллиса в его работе. Несмотря на то, что в нем говорится о безуспешности попыток, этот документ широко воспроизводился в немецких и французских журналах.

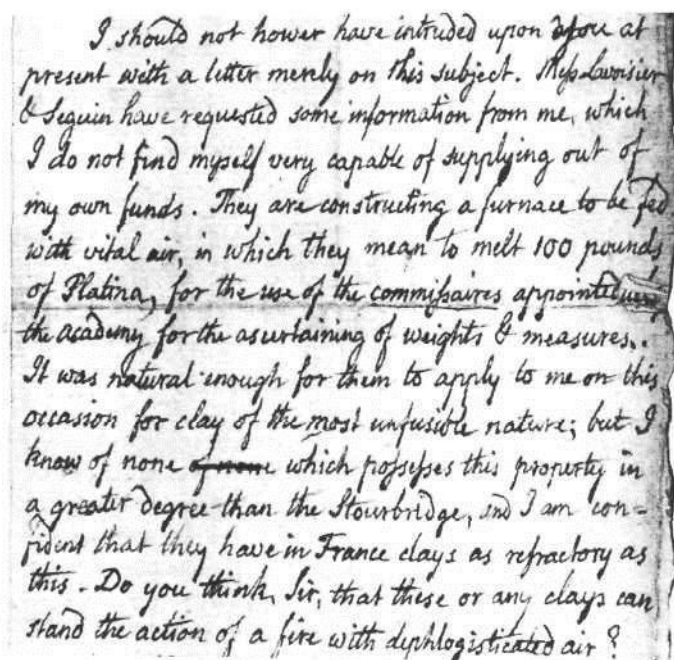
## Более масштабные попытки Лавуазье

Еще одной причиной оживления активности и стремления провести плавку платины стал отчет Французской Академии наук, подготовленный с одобрения Гайтона де Морво в 1790 году для Французской национальной ассамблеи с рекомендациями о принятии метрической системы и подготовке стандартов, изготовленных в платине. Единственным способом получения платины в Париже в то время был метод Джанети с применением мышьяка, и он был относительно мелкомасштабным. Лавуазье хорошо понимал, что любой метод плавки платины в более массовом масштабе оказался бы трудным и дорогим, все же в 1789 году он предлагает “построить очень простую печь из огнеупорной глины для этой цели ” и пропускать через нее кислород, вырабатываемый несколькими его газометрами, “для получения температуры гораздо более высокой, чем знали прежде”(15). Лавуазье был очень занят другими делами, и работа по проектированию и строительству печи была поручена его помощникам Арманду Сегуину и Жану Мейснеру.

Дневники Сэра Джеймса Холла, изученные доктором Дж.А. Чейлдкоттом, на которые уже были сделаны ссылки в главе 5 (16), показывают, что в 1791 году такую печь уже соорудили для того, чтобы расплавить в ней около 50 килограммов платины, предназначенной для подготовки стандартов длины и веса для Комиссии Весов и мер.

Но поиски подходящего огнеупорного материала оказались большой проблемой, и Лавуазье и Сегвен обратились за советом к Джошуа Веджвуду. Веджвуд не смог рекомендовать “глину самой неплавкой природы” и в свою очередь обратился к Пристли по поводу его мнения (17). Последний также не смог посоветовать ничего, кроме того, что он считает окись магния самым подходящим веществом, чтобы выдержать такое интенсивное нагревание (18).

То, что эти усилия Лавуазье и двух его коллег не увенчались успехом, очевидно из того факта, что Комиссия обратилась в Джанети со своей нуждой в платине, как будет описано в главе 10.



*I should not however have intruded upon you at present with a letter merely on this subject. M<sup>r</sup> Lavoisier & Berthollet have requested some information from me, which I do not find myself very capable of supplying out of my own funds. They are constructing a furnace to be fed with vitrified air, in which they mean to melt 100 pounds of Platinum, for the use of the commissaires appointed by the academy for the ascertaining of weights & measures. It was natural enough for them to apply to me on this occasion for clay of the most infusible nature; but I know of none of ~~them~~ which possesses this property in a greater degree than the Stourbridge, and I am confident that they have in France clays as refractory as this. Do you think, Sir, that these or any clays can stand the action of a fire with dephlogisticated air?*

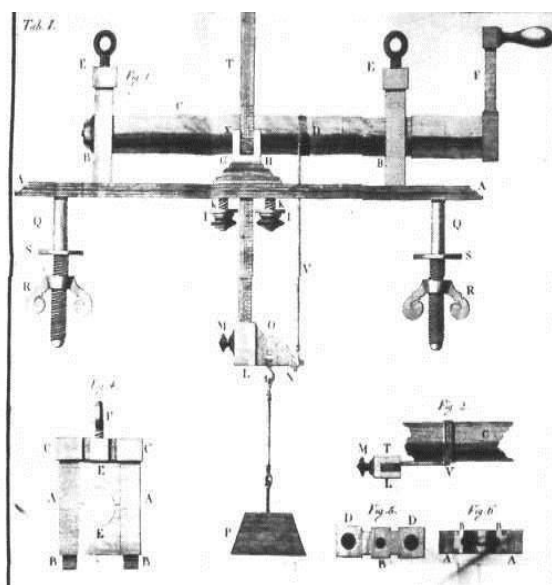
В 1791 году Лавуазье и два его помощника Сегвен и Мейснер начали проектировать печь, в которую будет подаваться кислород, для того, чтобы расплавить пятьдесят килограммов платины, и обратились к Джошуа Веджвуду по поводу самого подходящего огнеупорного материала, способного выдержать очень высокие рабочие температуры. Веджвуд не смог помочь и передал их запрос Джозефу Пристли. Здесь приводится соответствующий абзац из письма Веджвуда к Пристли от второго сентября 1791 года.

## Свойства платины восемнадцатого века

В первый период работы с платиной исследователи проверяли чистоту своего продукта, определяя ее удельный вес, и считалось что чем он выше, тем чище должен быть металл. Этот метод был довольно приблизительный, поскольку сначала количества имеющейся в распоряжение платины были очень незначительными, а точность весов в то время была невысокой. Тем не менее, эта проверка являлась по своему ценной, к тому же по мере того, как совершенствовались приборы, увеличивалась их точность. Однако время от времени сообщаемые цифры были слишком высоки, больше, чем общепринятое сейчас правильное значение чистоты металла (21,45). Фон Зикинген, первым получивший ковкую платину в больших количествах, по сравнению с прежними крошечными, обнаружил, что вес равен 21,061. Затем Шабане объявил, что его кованый металл такой чистый, что его вес равен 24, но де Морво не мог получить образец с показателем выше 20,833 (19). В то же время он проверил кусок нагартованной проволоки, купленной в Париже, и вероятно, изготовленной Джанети, и нашел, что ее вес равен 20,847. Инген-хоц, работая в период по 1889 года, получил цифру 22,285 для куска слитка Шабане, а две медали, которые сделали он сам и Джанети, показали значение 20,108 для первой и 21,0 для второй (6). Наконец, Инген-хоц говорит, что Джанети, как и Шабане, заявили цифру 24 для своего лучшего металла, но интересно, что в 1813 году, а к этому времени точность весов уже значительно повысилась, образец его металла показал вес 20,01 против

значения 21,04, которое показали несколько, несомненно, более чистых продуктов Волластона (20).

Еще одним свойством платины, который брали в расчет в восемнадцатом веке, была прочность на разрыв, и измерение этого свойства стало практически возможным, когда фон Зикинген получил достаточно чистый металл для волочения проволоки. Для своих собственных измерений он построил остроумную испытательную машину, которые вы можете видеть здесь, и использовал проволоку диаметром 0,025 дюймов, получив цифру, которая, выражаясь современной терминологией, представляет собой разрушающую деформацию 24,9 тонн на квадратный дюйм. Испытание повторил Гайтон де Морво в 1795-1796 годах на платине, которая, вероятно, была получена от Джанети, и получил результат, эквивалентный 25,2 тоннам на квадратный дюйм. Образец Де Морво был в нагалтованном состоянии, и естественно, в таком же состоянии был и образец Зикингена. Интересно сравнить эти цифры с цифрами, полученными на современном продукте: оказывается, что техническая платина сегодня (платина чистотой 99) может показать величину до 22,3 тонн на квадратный дюйм в нагалтованном состоянии. Таким образом, совершенно ясно, что по чистоте металл восемнадцатого века был ниже современного технического металла.



**Когда граф фон Зикинген успешно получил платину в форме проволоки, стало возможным определить прочность на разрыв. Здесь вы видите машину, спроектированную и построенную Зикингеном, одно из первых испытательных механических устройств, которое вошло в физическую металлургию.**

Однако следует понимать, что за исключением фон Зикингена и до некоторой степени Шабане, все остальные исследователи, кто работал с платиной до этого времени, имели один или два процента иридия в своем металле. Когда самородная платина растворяется в царской водке, значительная пропорция иридия также уходит в

раствор в виде хлористого иридия (4), который позже может восстановиться в хлористый иридий (3). Когда добавляют хлорид аммония, и если весь иридий присутствует в виде хлористого иридия (4), то большая его часть осаждается в виде хлориридата аммония с хлороплатинатом аммония, а последний, следовательно, окрашивается в красный цвет. Напомним вам, как многие первые ученые описывали цвет своего осадка красноватым или красным. Однако если весь иридий присутствует в виде хлорида иридия (3), нашатырь не осаждает его вообще, поскольку хлориридат аммония растворим, и осадок платины будет чисто желтым по цвету. Таким образом, на практике будут присутствовать все градации между этими двумя крайностями в зависимости от способа, которым проводили растворение самородного металла. Есть и другие факторы, которые надо взять в расчет. Платина имеет тенденцию выпасть в осадок первой, поскольку растворимость хлороплатината немного меньше, чем у хлориридата; разбавление раствора ведет к сдерживанию осаждения хлориридата по той же причине; присутствие излишка хлористоводородной кислоты, как говорят, задерживает осаждение соли иридия; и конечно, если царская водка, применяемая в первоначальной реакции с самородным металлом, разбавлена, растворяется меньше иридия. Обо всем этом не подозревали первые исследователи до того момента, пока Смитсон Теннант и Волластон в начале девятнадцатого века не открыли иридий и три другие металла группы (об этом будет рассказано в главе 9), и это стало причиной более чем нескольких расхождений и трудностей в работе с одним отдельным (как полагали) металлом.

## **Изучение платиновых сплавов Ахардом**

До сих пор были изучены свойства только относительно чистой платины, но в 1788 году в Берлине из-под пера Франца Карла Ахарда появилась замечательная книга. Его будут помнить как открывателя процесса с применением мышьяка для приготовления ковкой платины, который описывался в главе 5, но теперь он опубликовал результаты своей трудоемкой и исчерпывающей программы по сплавам одиннадцати металлов, включая платину, друг с другом (21). В ней он подчеркнул, что свойства сплавов совершенно отличаются от свойств чистых металлов и что они непредсказуемы. Все сплавы были в состоянии литья, и с ними он проводил анализы на плотность, твердость, стойкость к воздействию и на обработку напильником, и затем на эффект воздействия воздухом, сероводородом и кислотами на полированные поверхности. Он пытался сплавить платину в пропорции 1:2 и 2:1 с кобальтом, медью, железом, свинцом, оловом, цинком, висмутом, сурьмой и мышьяком, и, наконец, получил тройной сплав из равных частей меди, железа и платины, который, как он обнаружил, проявляет значительную твердость при измерении диаметром плоского маленького оттиска, сделанного из небольшой сферы, который неоднократно опускали с разной высоты, последовательно увеличивая ее. Не все двойные сплавы, естественно, были достаточно крепкие, чтобы выдержать его серию механических испытаний, а цифры удельного веса, которые он допускал, были слишком низкими, чтобы указать на значительную пористость. Эти результаты были опубликованы в книге "Recherches sur les Propriétés des Alliages Métalliques", написанной на французском языке по настоянию Фридриха Великого, но, к сожалению, металлурги повсюду полностью игнорировали ее. Сам Ахард занялся развитием сахарной отрасли в Германии. Эта редкая работа снова появилась на свет лишь совсем недавно, благодаря профессору Сайрелу Стэнли

Смиту (22), которому автор данной книги выражает признательность за проявленное к ней внимание.

RECHERCHES  
SUR LES  
PROPRIÉTÉS  
DES  
ALLIAGES  
MÉTALLIQUES.

PAR

MR ACHARD

Directeur de la Classe de Physique dans l'Académie Royale des Sciences & Belles-Lettres de Prusse,  
Membre de l'Académie Royale & Impériale des curieux de la nature, des Académies Royales de Turin,  
de Suede, d'Orléans, de Dijon, de Milan, des Académies Electorales de Baviere & Maïence,  
Membre de la Société Hollandoise de Harlem, de la Société Physique de Danzig, de la Société  
littéraire de Halle, de la Société physique de Berlin, de la Société Royale de Francfort  
sur l'Oder, de la Société Oeconomique & Patriotique de Suède & de plusieurs  
autres Académies, & Sociétés littéraires.

A BERLIN 1788.

IMPRIMÉ CHEZ GEORGE JACQUES DECKER & FILS, IMPRIMEURS PRIVÉS DU ROI.

Титульный лист редкой и почти забытой книги, опубликованной в Берлине Францем Карлом Ахардом в 1788 году. Среди 894 образцов двойных сплавов одиннадцати металлов Ахард записал свои результаты по сплавам платины с большинством других неблагородных металлов, которые имелись в то время, но, к сожалению, лишь немногие из них оказались достаточно прочные, чтобы выдержать испытания на твердость, ковкость и стойкость против ударов.

## Метод графа Мусина-Пушкин



**Граф Аполлон Мусин-Пушкин  
1760-1805**

Чиновник Императорского двора, приближенный Екатерины Великой в Санкт-Петербурге и основатель Горной школы там же, Мусин-Пушкин изобрел метод компрессии платиновой губки с ртутью, после чего следовало нагревание и ковка. Он путешествовал по всей Европе от имени управления добывающей отраслью, встречался с учеными и был избран Почетным членом Российской академии наук в 1796 году. Он также реорганизовал Горную школу и превратил ее в более действенный Кадетский корпус горного дела в 1804 году. В 1802 году после присоединения Грузии к России, его отправили туда для изучения запасов полезных ископаемых, и он продолжал работать с платиной в лаборатории в Тифлисе.

Интерес к платине теперь распространялся не только на те страны, где ученые уже работали с ней, но и в другие части Европы. Инициатива в России принадлежит еще одному аристократу, графу Аполлону Мусину-Пушкину, русскому придворному и основателю Горной школы в Санкт-Петербурге. Он начал работать в 1797 году, и продолжал до самой своей смерти в 1805 году, а его главным вкладом стал метод аффинажа платины и придание ей ковкости с использованием ртути.

Он осаждал раствор платины в царской водке нашатырем, как обычно, промывал осадок в небольшом количестве холодной воды, сушил, отжигал его до состояния губки и промывал последнюю два-три раза кипящей водой. После этого он кипятил ее в разбавленной хлористоводородной кислоте, чтобы удалить остаток железа, зажигал его и затем смешивал до пастообразного состояния в ступе с ртутью. То, что он получал, не было настоящей амальгамой, поскольку эти два металла не образовывали единое целое, но это была густая паста, которую можно было отливать и обрабатывать. Затем так называемую амальгаму прессовали

“в деревянных трубках давлением железного винта на цилиндр из дерева, который подходил к диаметру канала трубки. При этом из амальгамы вытеснялся излишек ртути, а ей придавалась твердость. Спустя два-три часа я выжигал на углях или в тигле, выложенном древесным углем, футляр, в котором была помещена амальгама, и нагревал на огне до белого каления; после чего я вынимал платину в очень твердом состоянии для последующейковки”.

Мусин-Пушкин опубликовал свою первую статью по “амальгаме платины” в *Annales de Chemie* в 1797 году (24). Два года спустя в письме Джеремиасу Бенжамину Рихтеру, химику-пробирщику берлинской фарфоровой фабрики, который ввел понятие стехиометрии в 1792 году, он попросил высказать мнение о своей амальгаме, и Рихтер передал письмо Лоренцу Креллу для публикации в его *Chemische Annalen*. В сноске Рихтер, идеями которого весьма пренебрегали, писал:

“Доминирующая любознательность этого ученого (я не скажу энтузиазм) к новым областям человеческих знаний требуют, чтобы я публично выразил ему свою самую теплую благодарность.” (25)

Последовало несколько других статей, написанных в самых разных частях России, а в заключение – письмо с кратким обзором своего метода, написанное английскому химику и члену Королевского научного общества Чарльзу Хачетту, которое было опубликовано в 1804 году в *Journal of National Philosophy Chemistry and the Arts*, основанном Джоном Николсоном в 1797 году. В нем он прибавляет следующее:

“Вся операция, кажется, подчиняется атмосферному давлению и законам когезионного притягивания: поскольку воздух вытесняется из пространства между молекулами платины, которые растворением их в ртути, весьма вероятно, расположены в примитивном и последовательно однообразном порядке. Это очень заметное явление, и в то же время очень любопытно наблюдать за тем, как платина всячески сжимается в себя, как если бы на нее давила некая внешняя сила.” (26)

Новым и единственным вкладом Мусина-Пушкина был его метод перевода своей платины в ковкую форму, но следует отметить ту тщательность, с которой он удалял последние следы железа из губки промывая первоначальный осадок холодной водой, затем промывая прокаленную губку и вдобавок он кипятил его в разбавленной хлористоводородной кислоте. Это единственная часть его процесса, которая вошла в более позднюю практику.

## Маркиз Козимо Ридольфи

В Италии до того времени никакой значительной работы с платиной не проводилось. В 1784 году Кавалер Николас де Робилант, Главный инспектор рудников, представил статью по этой теме в Королевскую академию наук Турина (27), но сама статья описывала работу, которая была выполнена намного раньше на платине, полученной из Испании через Пьемонтского посла в Испании, и не содержала ничего такого, что не было бы уже открыто Льюисом к 1755 году, хотя сам он ссылается на работу Тилли 1779 года.

Гораздо позднее выдающийся итальянец, первые работы которого были посвящены науке, но позднее он обратился к политике, выполнил некоторую работу. В 1815 году маркиз Козимо Ридольфи, сын богатого и знатного человека, который оборудовал лабораторию в своем дворце во Флоренции, представил длинную статью “Об очистке, плавке и экономическом использовании платины” в *Giornale di Scienza ed Arte*. Сделав обзор методов, применяемых Джанети, Пеллетьером, и Лейтнером, а затем метода амальгамирования ртутью, представленного Мусиным-Пушкиным, Ридольфи предложил “более простой метод, который может оказаться более приемлемым для применения на мануфактурах”. Он видел, что никому до сих пор не удалось соединить платину с серой, поэтому у него родилась идея, что преобразованием всех других металлов, находящихся в самородной платине, ее можно будет легко очистить. Удалив как можно больше песка и железа из сырой платины и промыв ее в хлористоводородной кислоте, Ридольфи расплавил свой металл со свинцом и затем гранулировал его, вылив в холодную воду. Затем он измельчил его в порошок, смешал с равным весом серы, поместил в глиняный тигель, нагретый до белого каления, и нагревал в течение десяти минут. После охлаждения металлический королек, не содержащий железа и меди, снова плавил с достаточным количеством свинца, чтобы удалить серу, а полученный в результате свинцово-платиновый сплав нагревал и проковывал горячим молотком, пока весь свинец не был отделен. Ридольфи заявил, что его платина ковкая и эластичная с плотностью 22,63 и что ему удалось изготовить проволоку и фольгу, которую можно было применять для плакирования меди и латуни, но его процесс стал лишь любопытным лабораторным опытом. По его статье были опубликованы короткие обзоры в *Philosophical Magazine* Тиллока и намного позже в *Annals of Philosophy* Томсона. (28)





**Маркиз Козимо Ридольфи**

**После изучения физики, химии и ботаники в Музее национальной истории во Флоренции и написания учебника по ботаники для агрономов, Ридольфи оборудовал лабораторию в своем родовом дворце в 1813 году. Здесь он провел длинную серию экспериментов с платиной, надеясь разработать более простой процесс, который нашел бы широкое применение. Позднее он стал директором Монетного двора во Флоренции и короткое время был премьер-министром Великого князя Таскании.**

## **Применение платины для декорирования фарфора**

Применение платины в конце восемнадцатого века носило ограниченный характер. Джанети изготовил декоративные предметы и один или два столовых прибора, но очень скоро стало ощутимым увеличение спроса на тигли, и он должен был обратить свое внимание на эту сферу спроса. Подобным же образом, Шабане ограничился изготовлением декоративных предметов; также было отчеканено несколько медальонов.

Однако была еще одна - и первая за долгую историю применения платины в производственной отрасли - сфера применения, которая начала развиваться незадолго до окончания века.



**Мартин Генрих Клапрот**  
**1743-1871**

**Величайший немецкий химик своего времени Клапрот также активно интересовался технологией и прослужил несколько лет консультантом на Берлинской фарфоровой фабрике. В 1788 году он представил статью в Берлинскую академию наук с описанием своих экспериментов по применению платины для декорирования фарфора и продемонстрировал несколько образцов, тем самым, начав применять платину в промышленности.**

Одновременно с ранними научными исследованиями по платине шла исследовательская работа с фарфором и способами ее декорирования. Зимой 1788-89 годов в Берлинской академии наук Мартином Генрихом Клапротом, самым выдающимся немецким химиком, ведущим аналитиком и минерологом того времени, был прочитан доклад "О применении платины для украшения фарфора" (29). Начав карьеру бедным аптекарем, позже он учился у Маргграфа, и в 1780 году женился на его состоятельной племяннице, таким образом, получив возможность купить себе лабораторию, и оттуда выходили сотни анализов минералов, там же он писал статьи в Академию. Однако его деятельность этим не ограничивалась: несколько лет он был консультантом Королевской берлинской фабрики фарфора.

Клапрот не принадлежал к многочисленной группе химиков, которые работали с платиной, но совершенно очевидно, что он был прекрасно осведомлен о тех успехах, которые были достигнуты к тому времени. Кратко суммировав то, что тогда было уже известно и, сославшись на "моего уважаемого коллегу мосье Ахарда" Клапрот писал:

"Способы использования платины в декорировании фарфора, насколько я знаю, до сих пор не было изучено; Следовательно, я решил, что очень важно провести несколько экспериментов по этому предмету, и они не только не обманули моих надежд, но наоборот, убедили меня в том, что этот прием, в умелых руках истинного мастера, можно довести до совершенства".

Клапрот продемонстрировал собранию ряд образцов-изделий из фарфора, изготовленных на Берлинской фабрике и украшенных платиной. Он описал свой “простой и легкий” процесс следующим образом:

“Я растворяю сырую платину в царской водке и осаждаю ее насыщенным раствором нашатыря в воде. Красный кристаллический осадок, полученный таким образом, высушенный, и измельченный в очень тонкий порошок, медленно нагреваю до красного каления в стеклянной реторте. Когда летучая нейтральная соль, соединенная с платиной в этом осадке, сублимирует, металлическая часть остается в форме серого мягкого порошка. Затем этот порошок подвергаю тому же процессу, какой применяют при работе с золотом; то есть, я его смешиваю с небольшим количеством того же флюса, который применяется для золота, и, будучи растертым с лавандовым маслом, он наносится кисточкой на фарфор; затем это все обжигается под муфелем печи эмалировщика, а затем полируется чистоделом.

Цвет платины, наваренной в фарфор таким способом, серебристо-белый, с небольшими включениями серо-стального. Если платину перемешать в разных пропорциях с золотом, можно получить различные цветовые оттенки; градация может быть разной - от белого цвета несмешанной платины до желтого цвета золота. В платину можно добавить значительное количество золота, прежде чем цвет заметно изменится с белого на желтый. “

Сборник статей, прочитанных в Берлинской академии в 1788-89 годах, включая статью Клапрота, появился в 1793 году, и это стало исключительной публикацией, но это интересный и привлекательный прием привлек мало внимания, пока в 1802 году его статья не была воспроизведена в *Allgemeine Journal der Chemie*, учрежденном Николасом фон Шерером в 1798 году, и сразу же после этого на английском языке в *Philosophical Magazine*, и еще раз в сокращенном варианте в *Journal* Николсона(30).

Однако к 1791 году Жан Дарсе, профессор химии в Collège de France сменивший Мака на посту технического директора знаменитой фабрики севрского фарфора, ввел там метод декорирования платиной. Он проявлял интерес к платине за двадцати пяти лет до этого, и безуспешно пытался расплавить ее в печи для фарфора на фабрике, основанной графом де Лораг в Аленконе. (31)

Декорирование из платины было также введено в процесс на фарфоровой фабрике в Вене химиком по краскам Джозефом Лайтнером, примерно в 1840 году, хотя отчет о его работе появился лишь несколько лет спустя (32). Он смешивал платину в форме очень мелкого порошка со скипидарным маслом и наносил эту пасту в несколько слоев, высушивая каждый слой перед нанесением следующего, и затем обжигал фарфор при температуре примерно 800°C. Любопытным вариантом этой процедуры было то, что Лайтнер аналогичным образом наращивал последовательные слои платины на бумаге так, что после нагревания оставался тонкий лист металла, которому можно было придать желаемую форму. В течение некоторого времени он использовался для заделывания трещин и отверстий в тиглях, но естественно, особой важности этот вид применения не представлял.



**Платиновый орнамент на фарфоре начал применяться на Севрской фабрике всего за три года до того, как Клаптон прочитал свой доклад в Берлине и до того, как он был напечатан. Здесь можно видеть тарелку из комплекта, изготовленного из твердого севрского фарфора, датированную 1792 годом; орнамент на ней выполнен из золота и платины. Все лица и архитектурные детали выполнены из платины на черной грунтовке.**

**Дар Льюиса Эйнштейна в 1862 году, сейчас хранится в Музее искусств Метрополитен в Нью-Йорке.**

## **Английская майолика**

Более широкая популярность работы Клапрота в английских переводах подтолкнула британских производителей гончарных изделий к использованию превосходных свойств платины в качестве средства украшения. Дата введения такого применения на Стаффордширских гончарных изделиях является предметом больших споров и многочисленных претензий, которые невозможно подтвердить. Если бы Джошуа Веджвуд был все еще жив в тот момент, когда появилась статья Клапрота на английском языке, история вполне могла быть другой; конечно, он был членом Королевского научного общества и любознательным читателем научных журналов, но удалился от дел к 1790 году и умер в 1795 году. Многие писатели по вопросам керамики придерживаются мнения о том, что "серебряная майолика" как ее называли, изготавливалась на фабрике Веджвута в 1790-х или начале 1880-х, но на самом деле первое реальное доказательство применения платины на их фабрике датировано 1806 годом, а затем они приняли практику конкурирующего гончарного производства.

Заслуга в создании процесса превращения металлического декорирования платиной в экономически выгодный прием, принадлежит Джону Хенкоку, который работал у Генри Дэниэла эмалировщиком на фабрике Споуда. Хенкок был учеником на фарфоровой фабрике Дерби у Вильяма Дьюсбери, где получил знания по подготовке красок. Он был нанят на работу Дэниэлом в 1805 году на необычных условиях, согласно которым недекорированные изделия передавались Дэниэлу, который работал

на территории фарфоровой фабрики Споуда независимым художником-оформителем. Очевидно, Хенкок читал сам, или кто-то привлек его внимание к английским переводам статьи Клапрота, поскольку к концу 1805 года он уже успешно разработал металлическое декорирование майолики. Подробности этой последовательности событий установил Леонард Уайтер в своем изучении истории семьи Споудов и их фабрики (33). По условиям, о которых уже было упомянуто, Дэниэл должен был платить Поуду арендную плату за использование оборудования для подготовки красок, и он не имел намерения открывать изобретение Хенкока хозяину. Уайтер дальше пишет:

“Это ставило его перед проблемой: каким образом ввести запись об измельчении платины, ведь само упоминание об этом сказало бы слишком много. В такой секретности не было необходимости при внесении записей по поводу “бледного золота” (которое Дэниэл получал в пропорции пол-унции готового золота к 12 граммам готового серебра), и своей книге по приготовлению красок он замечал:

“11 ноября 1805 года - полфунта платины, записанной под названием “бледное золото” в книгу мистера С.”

Самые первые из сохранившихся предметов посуды Споуда с блестящей росписью проявляют тускло-свинцовые оттенки, и по-видимому, что Хенкоку и другим понадобилось несколько лет экспериментов, чтобы довести этот процесс до успеха.

Однако секрет невозможно было сохранить – говорят, что Хенкок продавал свой рецепт за небольшую сумму всякому, кому он был нужен (34) – и очень скоро Веджвуд, как и другие, применял роспись платиной. В декабре 1806 года Веджвуд отправил кувшины, один из которых сплошь был расписан платиной, а другой золотом, своему другу Джону Лесли, профессору математики в Эдинбургском университете, и которого когда-то первый Джошуа нанял наставником своих детей. Лесли, впоследствии Сэр Джон и большой авторитет по тепловому излучению, отправил Джошуа II характерный ответ:

“26 декабря 1806 года

Я должен поблагодарить вашего брата Джона за прекрасный подарок – кувшины. Они восхитительны. Я хотел бы, чтобы вы информировали меня, как наносится металлическое покрытие. Если обычный кувшин остывает за 60 минут, платиновому требуется 80 минут, а золотому – 70 минут, чтобы остыть до той же точки. Следовательно, слой платины намного толще. Я бы весьма рекомендовал ее для украшения кофейников.” (35)

Вне всякого сомнения, “серебристый глянец”- в основном, английское достижение - стал экономически успешным методом и применялся во всем Стаффордшире, а также в гончарных мастерских в Лидсе, Суонси, Ньюкасле, Сандерленде и других местах. Когда изделие покрывали полностью, то оно выглядело как дешевый заменитель серебра и Шеффилдских чайников, кувшинчиков для сливок, сахарниц, и т.д., и многие годы, до введения гальванопокрытия в 1840-х, производство таких предметов в строгой имитации формам столового серебра шло в массовом масштабе. Затем использование сплошного покрытия пошло на убыль, но развивались более художественные формы декорирования платиной, где сам рисунок, или фон наносился на белое изделие водным раствором тягучего вещества, такого как смола или

мед перед тем, как наложить платину. После высыхания “защитное покрытие” растворяли водой, а декоративную платину обжигали.

Более полное описание развития декорирования фарфора, а позже фаянса платиной, представлено настоящим автором в другом месте.

## **Заключение**

В данной главе описан период укрепления завоеванных позиций, а не значительного прогресса в истории платины, хотя некоторые ученые в разных странах вводили небольшие изменения в ее обработку. Но как раз в момент большого подъема научной деятельности в Испании на одно поколение ранее окончания восемнадцатого века в Лондоне началась другая важная фаза. Кроме того, платина теперь была в наличии в больших количествах и повсюду. Все эти

факторы способствовали началу важной работы, о которой будет рассказано в следующих двух главах.



Публикация статьи Клапрота в английских переводах в 1804 быстро пробудила интерес производителей английского фарфора и гончарных изделий Стаффордшира, и к концу следующего года декорирование металлическим глянцем успешно развивали на фабрике Споуда. Этот чайный сервис украшен глубокими платиновыми полосками и золотыми бордюрами. Он хранится в музее Споуда в городе Сток-он-Трент.



**В первые годы девятнадцатого века так называемый серебристый глянec широко применялся на фаянсовых изделиях британских гончаров. Сплошь нанесенный слой платины был предназначен для имитации серебра. Немного позже появились более художественные формы, сочетающие эмалевые краски с платиной. Этот типичный кувшин “с серебряным защитным слоем”, который теперь хранится в Лондонском музее Королевы Виктории и Принца Альберта, украшен подглазурным голубым в сочетании с платиной. Образцы такого типа сейчас стали предметами коллекционирования и большой редкостью.**

## Библиография к главе 7.

- 1 W. A. Smeaton, Fourcroy, London, 1962, 28–29
- 2 J. Wiesner, Jan Ingen-housz, Vienna, 1905; P. Smit, *Janus*, 1980, **67**, 125–139
- 3 J. Ingen-housz, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1776, **66**, 257–267
- 4 J. Ingen-housz, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1778, **68**, (ii), 1027–1055
- 5 J. Ingen-housz, letter to Jacob van Breda of Delft, April 17, 1784. I am indebted to Dr. J. G. de Bruijn of Haarlem for this reference.
- 6 J. Ingen-housz, *Nouvelles Expériences et Observations sur divers Objets de Physique*, Paris, 1785–1789, **1**, 446; **2**, 505–517
- 7 J. Ingen-housz, *Vermischte Schriften*, trans. N. K. Molitor, 1st edition (1 vol.), 1782; 2nd edition (2 vols.), 1784, both published in Vienna
- 8 Letter from Ingen-housz to Matthew Boulton, Boulton MSS., Library of Birmingham Assay Office
- 9 E. Lefebvre and J. G. de Bruijn, *Martinus van Marum, Life and Work*, Leyden, 1974, **5**, 209
- 10 W. Parker, Letter to Sir Joseph Banks, British Museum Add. MS. 33,977, ff 159–160
- 11 J. H. Magellan, in A. F. Cronstedt, *An Essay towards a System of Mineralogy*, trans. G. von Engeström, 2nd. edn., 1788, **2**, 573
- 12 A. Rees, *The Cyclopaedia*, London, 1819, **5**, Article on Burning Glass, not paginated
- 13 L. Crell, *Chem. Ann.*, 1784, (i), 328–334
- 14 T. Willis, *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester*, 1789, **3**, 467–480; *Obsns. Physique*, 1789, **35**, 217–225; *Chem. Ann. (Crell)*, 1790, (iii), 242–247; *Ann. Chim.*, 1791, **9**, 219
- 15 A. L. Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie*, Paris, 1789, **2**, 552–558



- 16 J. A. Chaldecott, *Notes and Records Roy. Soc.*, 1967, **22**, 155–172; *Ann. Science*, 1968, **24**, 21–52
- 17 Keele University Library Wedgwood MS., 4091–5; J. A. Chaldecott, *Platinum Metals Rev.*, 1970, **14**, 24–28
- 18 Royal Society Misc. MSS., V, Letter 30; J. A. Chaldecott, Reference 17
- 19 L. B. Guyton de Morveau, *Ann. Chim.*, 1798, **25**, 1–20
- 20 A. F. Gehlen, *J. Chem. Physik (Schweigger)*, 1813, **7**, 309–316
- 21 F. K. Achard, *Recherches sur les Propriétés des Alliages Métalliques*, Berlin, 1788
- 22 C. S. Smith, *Four Outstanding Researches in Metallurgical History*, Philadelphia, A.S.T.M., 1963, 11–17
- 23 A. Mussin-Pushkin, *Allg. J. Chem.*, 1804, **3**, 450–455.
- 24 A. Mussin-Pushkin, *Ann. Chim.*, 1797, **24**, 205–215
- 25 A. Mussin-Pushkin, *Chem. Ann. (Crell)*, 1799, ii, 3–9
- 26 A. Mussin-Pushkin, *J. Nat. Phil. Chem. & Arts (Nicholson)*, 1804, **9**, 65–67
- 27 N. di Robilante, *Mem. Acad. Roy. Sci. Turin*, 1784–85, **2**, 123–147
- 28 C. Ridolfi, *Giornale Sci. ed Arte*, 1816, **1**, 24–35; 125–139; *Phil. Mag.*, 1816, **48**, 72–73; *Ann. Phil.*, 1819, **13**, 70–71
- 29 M. H. Klaproth, *Sammlung der deutschen Abhandlungen König. Akad. der Wissenschaft zu Berlin in Jahren 1788 u. 1789*, Berlin, 1793, 12–15
- 30 M. H. Klaproth, *Allg. J. Chemie (Scherer)*, 1802, **9**, 413–422; *Phil. Mag.*, 1803–4, **17**, 135–138; *J. Nat. Phil. Chem & Arts (Nicholson)*, 1804, **7**, 286–287
- 31 *Obsns. Physique*, 1771/2, Intro I, 108
- 32 A. N. Gehlen, *J. Chem. Physik (Schweigger)*, 1813, **7**, 309–316; *Ann. Phil. (Thomson)*, 1815, **5**, 20–21
- 33 Leonard Whiter, *Spode; A History of the Family, Factory and Wares from 1733 to 1833*, London, 1970, 43
- 34 Simeon Shaw, *History of the Staffordshire Potteries*, Hanley, 1829, 227
- 35 *Wedgwood Archives, Etruria I*, 315
- 36 L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 1978, **22**, 138–148; *The Connoisseur*, 1979, **200**, (March), 185–189



**Вильям Аллен**

Центральная фигура в группе ученых, которые не только зарабатывали на жизнь своей профессиональной деятельностью, но и образовали широкую сеть обществ для проведения экспериментов и дискуссий. К 1805 году Аллен уже начал изготавливать небольшие предметы из платины и вдохновлял одного из своего молодых ассистентов разрабатывать ее аффинаж и получение.

С портрета, выполненного Х.П. Бриггсом; находится в Фармацевтическом обществе.

## 8 Профессиональные ученые Лондона и их общества

*“Платина – это самый ценный металл; он не окисляется и не плавится при обычных условиях, лишь с трудом соединяется с серой, и на него не действуют обычные кислоты; ее великолепно готовят к применению философы-химики”.*

*Хамфри Дэви*

Тридцатилетний период с 1790 по 1820 годы стал жизненно важной и продуктивной фазой в развитии как чистой, так и прикладной науки. Революция в химии, произведенная Лавуазье, привела в порядок ум химиков; его определение элемента открыло путь ко многим другим элементам, а методы анализа, хотя по-прежнему довольно простые, стали хорошо установленными. Начала расширяться химическая отрасль, а научное изучение минералогии помогало развитию горного дела и металлургии. В то же время существовала группа ученых, в частности, в Лондоне, которые интересовались технологией, и которые могли обеспечить себе доход своей профессиональной работой, читая лекции, редактируя и издавая журналы, производя химические вещества или изготавливая инструменты. Эти люди стремились объединиться в группы или небольшие общества для проведения совместных экспериментов и обсуждений. Они особенно интересовались недавно открытыми металлами, включая титан, молибден, вольфрам и ниобий, и хотя было бы значительным преувеличением сказать, что они особенно интересовались платиной, тем не менее, они проявляли активный интерес к ее свойствам и ее получению, и их деятельность стала фундаментом для нескольких важных достижений.

### Ведущая роль Вильяма Аллена

Один из первых организаторов лекций в 1774 году был Брайан Хиггинс (1741-1818) в своей Школе практической химии на Грик Стрит в Сохо, и эти лекции переросли в Общество философских экспериментов и бесед, основанное в 1794 году. Другой очень активной организацией стало Физическое общество при Больнице Гая, которое со времени своего основания в 1771 году и до середины девятнадцатого века признавали важным местом для проведения собраний химиков.

В 1792 году молодой сын квакера и производителя шелка Вильям Аллен, который без энтузиазма относился к делу отца, поступил в знаменитую фармацию Плау Корт, открытую в 1715 году на Ломбард Стрит в Лондонском Сити Джозефом Герней Биваном, одним из руководителей общества квакеров. Сразу же он начал посещать лекции Брайана Хиггинса и посвящал все свое время изучению “новой системы химии”, а в 1794 году он также стал членом Физического общества при Больнице Гая. В том же году Биван удалился

от дел, и его сменил на посту Самуэл Милдред, предложивший Аллену стать партнером, но в 1797 году он также удалился от дел, оставив Аллена вести бизнес.



**Лаборатория Аллена в Плау Корт в начале девятнадцатого века. Здесь процветало фармацевтическое дело, и была создана школа младших научных помощников. Здесь также с 1796 по 1807 год проводились заседания Аскезианского общества, а также Британского минералогического общества, и члены этих обществ приняли участие в основании Геологического общества и Лондонского института.**

По соседству с аптекой работал печатник по имени Джеймс Филипс, у которого было два сына - Вильям (1775-1828) и Ричард (1778-1851). Старший был минералогом, а младший Ричард поступил учеником к Аллену в Плау Корт. Там же жил Вильям Хаследайн Пепис, отец которого был торговцем ножевыми изделиями и мастером по хирургическим инструментам, и именно эти молодые люди стали инициаторами создания Аскезианского общества в марте 1796 года; название было взято от греческого слова, обозначающего упражнения или подготовку. Они назначили старшего по возрасту Самуэла Вудса, торговца мануфактурными товарами, Президентом, и очень скоро к ним присоединились и другие, включая Александра Тиллока, основавшего *Philosophical Magazine* в 1798 году, а позже два известных хирурга Этли Купер (1768-1841) и Вильям Бабингтон (1756-1833). Последний, который был по возрасту старше большинства членов Аскезианского общества и жил при аптеке больницы Гая, уже делал попытки расплавить платину в 1797 году, написав в своих лекционных конспектах, которые хранятся там:

“Ее не смог расплавить самый бурный огонь, хотя при сильном нагревании в самодувной печи ее частицы можно было соединить, при этом образовывался твердый королек“.

Собрания проходили раз в две недели в Плау Корт, и была собрана разнообразная аппаратура. В декабре 1798 года Аллен писал в своем дневнике:

“Я делаю большие успехи в химических опытах – плавил платину с кислородом на древесном угле” (3).

На собрании, которое состоялось в комнате Аскезианского общества 2 апреля 1799 года и на котором присутствовали Аллен, Пепис, Ричард Найт, сын лондонского торговца скобяными изделиями, ставший мастером по изготовлению инструментов, и Вильям Лоури, гравера и геолога, было решено, что

“присутствующие образуют новое Общество под названием Британское минералогическое общество.” (4).

Количество членов не превышало двадцати, и оно должно было предназначаться только для тех, кто может и желает выполнять химические анализы минеральных веществ. Предполагалось, что отсутствие в Англии какой-либо школы или колледжа научной минералогии, как, например, *École des Mines*, которая была учреждена во Франции в 1783 году, могла бы компенсировать коллективная деятельность членов этого общества с целью применения научных подходов в горном деле и металлургии. Еще до конца этого года число основателей увеличилось за счет вступивших в него Вильяма Филиппса, Чарльза Рочмонта Айкина и его брата Артура; последний стал президентом общества. В число членов входили также доктор Бабингтон, Ричард Филипс и Роберт Бингли, пробирщик Королевского монетного двора, а Вильям Генри из Манчестера, Чарльз Хатчет и Ричард Керван были выбраны членами-корреспондентами.

Бингли уже провел серию экспериментов по платине и в частности, по отделению ее от золота в ходе обычного пробирного анализа. Он описал их в длинном письме к Чарльзу Хатчету (5), где он пишет,

“что это источник глубокого удовлетворения – достичь полного разделения двух металлов, которые имеют так много общих свойств, и такими средствами, которые ни в малейшей степени не являются разрушительными для золота.”

Собрания проводились каждые две недели в Плау Корт, и на них заслушивались отчеты по анализам минералов; 9 января 1800 года Ричард Найт прочитал доклад под заголовком “Новый и ускоренный процесс придания платине ковкости” (6) . Автор, который продемонстрировал собранию образец своего ковкого металла, начал свои замечания такими словами:

“Те особенные и многочисленные преимущества, свойственные платине в ковкой состоянии, по сравнению со всеми другими металлами, с целью изготовления разнообразных инструментов и посуды, особенно полезных для химических целей, а также исключительная трудность приобретения платины, которую до сих пор можно было получить только в Париже, качество которой весьма посредственное, а цена равна цене золота, с самого начала побудили меня обратить свое внимание на этот аспект. Повторив безрезультатно ряд разнообразных экспериментов, описанных различными авторами в отношении этого вещества, я, наконец, завершил процесс, успешность которого полностью соответствовала моим ожиданиям. Процессом, который я применяю, я в состоянии перевести любое количество сырой платины в идеально ковкое состояние, и этот металл полностью свободен от примесей, и сваркой ему можно придать любую нужную форму.”

Он растворяет самородную платину в царской водке, дает нерастворимому остатку выпасть в осадок, декантирует прозрачную жидкость, осаждает нашатырем, снова ждет, пока образуется осадок, декантирует и промывает осадок холодной дистиллированной водой, пока не будет удалена вся кислота. Далее он говорит:

“До этого момента мой процесс в большой степени аналогичен процессу, к которому прибегали некоторые другие; но мой метод проведения последующего этапа, и который, как будет видно, на самом деле представляет собой основные манипуляции, имеет много преимуществ по сравнению с теми методами, которые приобрели общую известность. Лучший метод, которого придерживались до сих пор, заключался в том, чтобы нагреть до белого каления осадок в тигле, что до некоторой степени заставляло частицы агглютимировать; затем бросить массу в раскаленную докрасна ступу или подобный инвентарь, и попытаться объединить их, пользуясь пестиком или клеймителем. Но масса такая пористая, что едва нанесешь один удар, как сварочный жар уходит; и хотя благодаря проворству и энергии некоторые преуспели в этом, оказалось, что требуется нанести столько ударов, что большинство тех, которые пытались это сделать, либо потерпели полную неудачу, либо отказались от этого приема по причине трудоемкости и дороговизны. Мне удалось обойти все эти трудности, приняв следующий простой, легкий и ускоренный метод”.

При этом методе сухой осадок набивается плотно в прочный перевернутый конус из тигельной глины с коническим стопором из того же материала, соответствующего размерам отверстия. Все это медленно нагревают до белого каления, легко прикрыв сверху крышкой. Затем конический стопор нагревают докрасна и медленно сдвигают при помощи щипцов, пока платина не станет более твердой.

“Затем несколько раз ударяют стопором с такой силой, с какой позволяет природа материалов, пока не станет очевидным, что дальнейшее воздействие не приносит эффекта”.

Затем конус убирают из печи, платину отбивают, чтобы получился металлический королек, и затем обрабатывают, в соответствии с необходимостью. Этот процесс позволяет избегать любого контакта между платиной и раскаленным докрасна железом, который быстро образует в ней примесь, поскольку они имеют между собой большое родство при высокой температуре. Найт заявляет, что платина, приготовленная таким образом, более чистая, чем получали прежде, с удельным весом 22,26.

Ричард Найт действительно существенно сократил процесс, доведя его до самой простой формы. Возможно, в свете более полных знаний он незаслуженно нелестно отзывался о своих предшественниках, но нет причины полагать, что его продукт не был хорошим. Главное достижение, которого он добился, как он сам полагает – это более сильное сжатие губки, которую до сих пор легко сжимали вручную. Доказательств того, что сам Найт применял свой процесс на практике или что он изготовил более двух-трех изделий из своего металла, нет.

FEBRUARY 1800.

THE many peculiar advantages which platina in a malleable state possesses over every other metal for the fabrication of a variety of instruments and utensils particularly useful for the purposes of chemistry, together with the extreme difficulty of procuring it, being hitherto only to be obtained from Paris, of a very indifferent quality, and at a price equal to that of gold, first induced me to turn my attention to the subject. After having repeated a variety of experiments, from the different writers on this substance, without effect, I at length completed a process, the success of which has fully answered my expectations. By the process which I follow I am able to reduce any quantity of crude platina to a perfectly malleable state, entirely free from impurity, and capable of being wrought into any form whatever. As this is a circumstance of considerable importance to the chemical world, and the advantages which may result from it to society in general are perhaps incalculable, I would consider myself deserving of censure, could I allow any motive whatever to induce me to withhold it from the public. By sending it for publication in a work of such extensive circulation as the

VOL. VI. B Philoe

Публикация его статьи в Philosophical Magazine, вероятно, оживило интерес к платине среди членов этих двух обществ, и несколько лет спустя, зимой 1804-1805 Александр Тиллок сам выступил с докладом среди Аскезианцев под заголовком "О новом процессе придания платине ковкости" (7). В ней он сделал обзор прежних процедур и затем предложил собственный метод. Используя этот метод, самородную платину растворяли и осаждали нашатырем обычным образом. Осадок отжигали в металлическую губку и позже заворачивали в кусок платиновой фольги и все это "расплющивали на плющильном стане". Фольгу вместе с содержимым затем неоднократно подвергали действию достаточно высокой температуры и между нагреваниями отбивали молотком, пока все это не приводили в компактное состояние. Этот процесс, как мы увидим, является просто модификацией метода, ранее предложенного и используемого на практике Рошоном.

## Работа Томаса Кока

Независимо от того, послужила ли статья Тиллока новым стимулом для Аллена, он немедленно взялся за изготовление предметов из платины, а первое упоминание о его аффинаже и производстве датируется январем 1805 года. В этой работе ему помогал один из его младших сотрудников Томас Кок (1787-1842), сын состоятельного купца, чья текстильная торговля с Германией шла успешно. Его отец умер, когда ему было четыре года, а мать – когда ему было четырнадцать. Его старший брат был женат, и опекуном у него был муж его сестры, успешно делающий карьеру молодой хирург Эстли Купер, впоследствии очень известный человек в своей профессии. И Эстли Купер, и Вильям Аллен к этому времени были лекторами каждый по своему предмету - анатомии и химии, соответственно, в медицинской школе больницы Гая, и Купер часто посещал Плау Корт и одно время был членом Аскезианского Общества. Представляется бесспорным, что когда его молодой подопечный проявил склонность к занятию химией и металлургией, Купер организовал встречу Аллена с ним, и тот стал одним из “молодых людей” в Плау Кorte. Этот факт подтверждается упоминанием его имени в дневнике Аллена осенью 1804 года, когда он сопровождал его в поездках по рудникам Корнуэлла (8), и в декабре В.Х. Пепис, с поддержки Аллена, предложил ему стать членом Британского минералогического общества.

<i>Platinum</i> 1 <sup>st</sup> Jan 1805		
<i>Stock</i>		
<i>Platin end</i>	45 356 1/2	12-12-
<i>Acid mar</i>	10 25"	1- 10
<i>Net wgt</i>	2 10"	1-
<i>Coals</i>	1/3	1- 6
<i>Charcoal</i>	1/3	6
<i>Ammonia</i>	2 1 1/2	3
<i>Filting Paper</i>	-	1-
<i>Cloth</i>	-	1-
<i>Carriage</i>		<u>15- 5- 4</u>
<i>Cost for</i> 15- 5- 4		
<i>Carbon Pan</i>	-	3-
<i>Acid end</i> 2 10 1/2	-	2- 8 -
<i>Acid end</i>	-	10
<i>33 1/4</i>	<i>Net wgt</i>	<u>10- 6- 1/2</u>
<i>11/7</i>	<i>£ 10- 1- 10</i>	<u>18- 1- 10</u>

Две страницы из записей расходов Фармации Плау Корт, которая теперь назвалась “Аллен и Хенбериз”, за январь 1805 года, в которой рукой Аллена записаны расходы в связи с аффинажем примерно 56 унций сырой платины. Первый лист начинается именем Томаса Кока, в то время молодого человека восемнадцати лет, который позже женится на сестре жены Персиваля Нортон Джонсона и



впоследствии посвятит много времени аффинажу платины на предприятии Джонсона в Хаттон Гарден.

В записях в бухгалтерской книге Аллена, которые воспроизводятся здесь, под заголовком «Т. Кок» показывается, что 56 унций платины стоимостью 4 шиллинга 6 пенсов за унцию было аффинировано обычным методом осаждения, а запись от 13 февраля 1805 года следующая

33.9/16	Small Platina	18/-	30	4	1
Deduct Cuttings	3 11½ at 4/6		2	11	9
Making etc. 4 Crucibles			27	12	4
			2	6	0
			£29	18	4
Wrought crucibles 30/3 oz.					
	oz.		£	s	d
L. H.	Crucible 5	1/8, 1/16, 1/32 at 30/-	7	16	6
Henry	„ 4	¾, 1/5, 1/16, 1/32	7	9	0
R. Phillips	5	1/8, 1/32	7	14	8
Davy	4	½	6	15	0
			£29	15	2

(Инициалы L.H. обозначают Люка Ховарда, который одно время был партнером Аллена, Henry – это Вильям Генри из Манчестера, R. Phillips – Ричард Филипс, о котором уже говорилось, а Davy – это конечно же друг Аллена Хамфри Дэйви)

На противоположной странице идет следующая запись с инициалами “Т.С.”

On the facing page is the following entry, initialled “T. C.”

Adding to platina tube 1	1 1/8 1/16 at 13	2	£	s	d
Borax & Muriatic Acid			1	6	1
Gold 3 1/2					6
Charcoal 1/4 B				5	8
Attendance 1 Day				4	0
Credit bits			1	17	0
T. C.			£1	16	6

Томас Кок продолжал работать в Плау Корте по платине и другим предметам до своей женитьбы в 1809 году на мисс Анне Мария Смит, сестра которой Елизавета позже выйдет замуж за Персиваля Нортон Джонсона. В 1807 году в Словаре химии и минералогии А. и С.Р. Айкин опубликовали описание последнего метода получения ковкой платины, который оказался успешным. Он “был придуман господином Т. Коком, и благодаря его великодушию, мы можем познакомить с этим методом наших читателей”

“После растворения платины в нитро-соляной кислоте, эту жидкость необходимо профильтровать через чистый белый песок, чтобы отделить черный порошок, который плавает на поверхности. Затем чистый раствор разлагают нашатырем, желтый осадок собирают, хорошо промывают в теплой воде и высушивают. Затем его рассыпают по блюдцам и помещают в небольшой духовой шкаф, сконструированный специально для этой цели, где они нагреваются в течение короткого времени до низко-красного каления, чтобы привести платину в металлическое состояние и сублимацией вывести основную часть хлористого аммония. После удаления имеем губчатую массу серого цвета. Примерно половину унции платины в этом состоянии надо поместить в прочную железную изложницу длиной около 2½ дюйма на 1½ шириной и сжать как можно сильнее, ударя киянкой по деревянному пестику, вырезанному так, чтобы он точно входил в изложницу; затем добавить еще ½ унции и повторить те же операции, и так далее, пока шесть унций не будет плотно утрамбовано в изложницу; оторвавшийся железный покрывающий слой может сползти вниз изложницы, его размещают поверх платины и при помощи прочного винтового пресса вытесняют почти все частички воздуха, которые могут находиться в платине. Эта часть процесса требует особого внимания, поскольку если в массе останется воздух, в слитке, который из нее образуется, может в последующих операциях образоваться окалина и дефекты. После приложения необходимой силы сжатия изложницу разбивают, и платина имеет форму плотного компактного параллелепипеда. Теперь ее надо поместить в кузнечный горн на древесном угле и нагревать до самого интенсивного белого каления, чтобы полностью удалить оставшийся хлористый аммоний; когда это сделано, ее быстро помещают на чистую блестящую наковальню и чистым молотком легко отбивают во всех направлениях. Так надо повторить несколько раз, пока, в конце концов, масса не станет совершенно компактной и подходящей для прокатки или другой холодной обработки. Следует помнить, что при нагревании платину нельзя держать в огне чем-либо, иначе щипцы обязательно приварятся к платине и сильно повредят ее. К тому времени, когда платина превратится в компактный слиток, она будет полностью покрыта красноватой полуэмалевой коркой, которая образовалась, главным образом, из частиц золы, расплавленной на ней, и расплзлась по поверхности при действии молотка. Чтобы снять ее, слиток, раскаленный докрасна, надо обрызгать измельченной прокаленной бурой, а затем держать некоторое время в состоянии белого каления; немного охладив, его следует погрузить в разбавленную соляную кислоту, которая растворяет буру и другие эмалевые вещества, и поверхность платины становится совершенно чистой”.

Вклад Кока в передовую методику заключался в следующем:

- Полное удаление всех веществ, нерастворимых в царской водке
- Обжиг осадка хлороплатината аммония протекает быстро и при низкой температуре
- Перед нагреванием и ковкой на холодную губку оказывают высокое давление посредством винтового пресса
- Ковка проходит при “самом интенсивном белом калении”
- Поверхности наковальни и молотка должны быть чистые и блестящие.

Комментарии относительно важности таких факторов, будут даны в следующей главе, но представляется, что Кок не делал попытки очистить свой раствор от железа и неблагородных металлов перед осаждением, и вряд ли он знал о присутствии в самородной платине иридия, осмия, палладия и родия, которые, как будет также рассматриваться в следующей главе, были уже открыты, и об их существовании сообщалось за два или три года до того, как было опубликовано описание его процедуры.



**Артур Айкин**  
**1773-1854**

Получив подготовку у друга своего отца Джозефа Пристли, Айкин переехал в Лондон в 1796 году и там заработал себе высокую репутацию как геолог, химик и лектор. В 1807 году вместе с Чарльзом Рочмонтом Айкином он составил Словарь химии и минералогии, в который он включил, как оригинальный вклад, полное описание процесса Томаса Кока получения ковкой платины “оказавшийся успешным”. Айкин был близким другом Персиваля Нортон Джонсона с первых лет их жизни в Сток Ньюингтон. В более поздние годы своей жизни он был членом-учредителем Химического общества и Президентом с 1845 по 1847.

## **Сеть обществ и институтов**

Мастерство и умение лондонских ученых проявились в дальнейшем в работе некоторых других обществ и институтов, которые имели общих членов и в целом составляли сложную сеть ассоциаций отдельных людей.

В 1807 году члены Британского минералогического общества согласились на слияние с Аскезианским обществом “вследствие благоприятности для каждого в осуществлении их намерений способствовать философско-исследовательской работе”, но хотя собрания по-прежнему какое-то время проходили в доме доктора Бабингтона, оба

общества вскоре решили самораспуститься, в основном, из-за создания Лондонского института, на который подписалось большинство их членов, а также вследствие того преимущества, что эта новая организация имела школу минералогии. Позже в том же самом году было образовано Геологическое общество, и в число членов-основателей вошли Аллен, Пепис, Бабингтон, Хамфри Дэйви, Артур Айкин, Ричард Филипс и Ричард Найт (10).



**Вильям Хаслдайн Пепис**

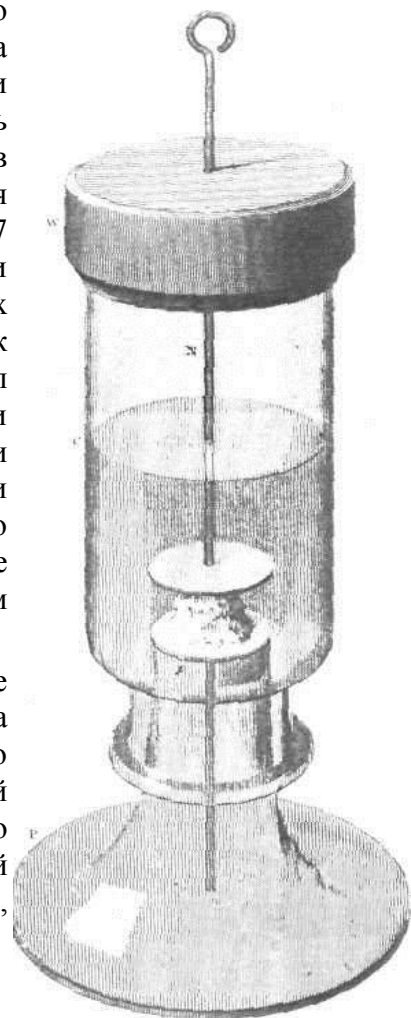
**1775-1856**

Сын лондонского мастера по режущим приборам и хирургическим инструментам, Пепис был в числе первых членов Аскезианского общества и вместе с Алленом, Найтом и Тиллоком основал Британское минералогическое общество в 1799 году. Он проявлял значительный интерес к платине и попыткам провести ее плавку с применением электрического разряда. Он был умелым и изобретательным конструктором научного инструментария и аппаратуры и также он контролировал создание большой батареи, состоящей из 2000 пластин, для Королевского института.

Еще в 1797 году графом Рамфордским Бенджамином Томсоном был основан Королевский институт, и Дэйви был назначен лектором по химии в 1801 году. Деятельность Аллена, Пеписа и Ричарда Филиппса сразу же стала связана с этим новым учреждением и с самим Дэйви, а к 1803 году Дэйви пригласил Аллена читать лекции, и которые он читал совместно с Бабингтоном в Больнице Гая, слушателям Королевского института. Делая доклад о своем знаменитом открытии калия и натрия в 1807 году, Дэйви описал, как он, поместив куски едкого кали и едкого натра на изолированный диск из платины, приводил их в контакт с платиновой проволокой, присоединенной к отрицательной стороне своей большой батареи, и выразил признательность за помощь, оказанную как Алленом, так и Пеписом, Эти двое неоднократно повторяли и демонстрировали классические эксперименты перед членами Аскезианского общества и Британского минералогического общества, применяя платиновый прибор, который вы видите здесь, сконструированный Пеписом и собранный Ричардом Найтом (11).

Другой эксперимент по платине выполнили в августе 1808 года Аллен, Пепис и Дэйви в доме Дж. Г. Чилдрена (1777-1852) с использованием “большой батареи”, которую построил последний. Кусок платиновой проволоки длиной восемнадцать дюймов и диаметром 1/30 дюйма полностью расплавили примерно за двадцать секунд, а трехфутовый отрезок такой же проволоки нагрели до “ярко-красного цвета, видимого при сильном солнечном свете” (12).

Ранее В.Х. Пепис также построил очень большую батарею, и в феврале 1803 года, вместе с группой своих ученых друзей он проводил обжиг или плавку ряда металлов, включая платиновую проволоку диаметром 1/16 дюйма, которая “раскалилась докрасна, добела, и расплавилась в глобулы в месте контакта” (13). Пепис расширил дело своего отца по изготовлению режущих инструментов, превратив его в производство научных инструментов, но в 1805 году он также начал выпускать режущие столовые приборы из платины. Среди его изделий была пара фруктовых ножей, которые при посредничестве сэра Джозефа Банкса он подарил королю Георгу III и королеве Шарлоте (14).



John Banks  
June 16 1805

Sir

I have the pleasure & surprise  
from that the two Platinum Fruit Knives  
intended as a present by you & the King & the  
Queen were received in the most precious manner  
by both their majesties on Thursday last  
from the hands of several messrs who at  
my service had the honor of presenting them  
I am glad that the several should be acquainted  
with their majesties information that the same  
was not only at the head of his list as a letter  
but that in the name of Chemistry he is  
second & few

Yours truly  
John Banks

В 1805 году Пепис сделал пару фруктовых ножей из платины, которые он попросил Сэра Джозефа Банкса, Президента Королевского общества, преподнести от его имени королю Георгу III и Королеве Шарлоте. Вот письмо от Банкса, в котором он рассказывает Пепису, что ножи были приняты его Величествами “самым милостивым образом”.

Фотография сделана с разрешения Королевского института

Другой неофициальной группой было Лондонское философское общество, инициатором которого был Самюэл Варли, часовщик и инструментальщик и в котором Пепис и Тиллок принимали активное участие вместе с Джоном Франсиллоном (1744-1818), медиком, а также специалистом по драгоценным камням и энтомологом, иногда помогавшим Пепису в его экспериментах. На собрании этого общества осенью 1798 года Франсиллон предложил конструкцию печи, в которой поток кислорода можно было направить на тигель, где помещалось восемь унций платины, обложенной вокруг древесным углем, так чтобы:

“можно было бы создать средство для плавки больших количеств сырой платины и в то же время получить металл чистый и ковкий, то есть достичь цели настолько желанной, что члены общества решили, по крайней мере, попытаться это сделать”

Когда этот эксперимент был выполнен во время следующего заседания, на дне тигля обнаружился королек платины, но он раскололся под действием молотка, и члены общества сделали заключение, что:

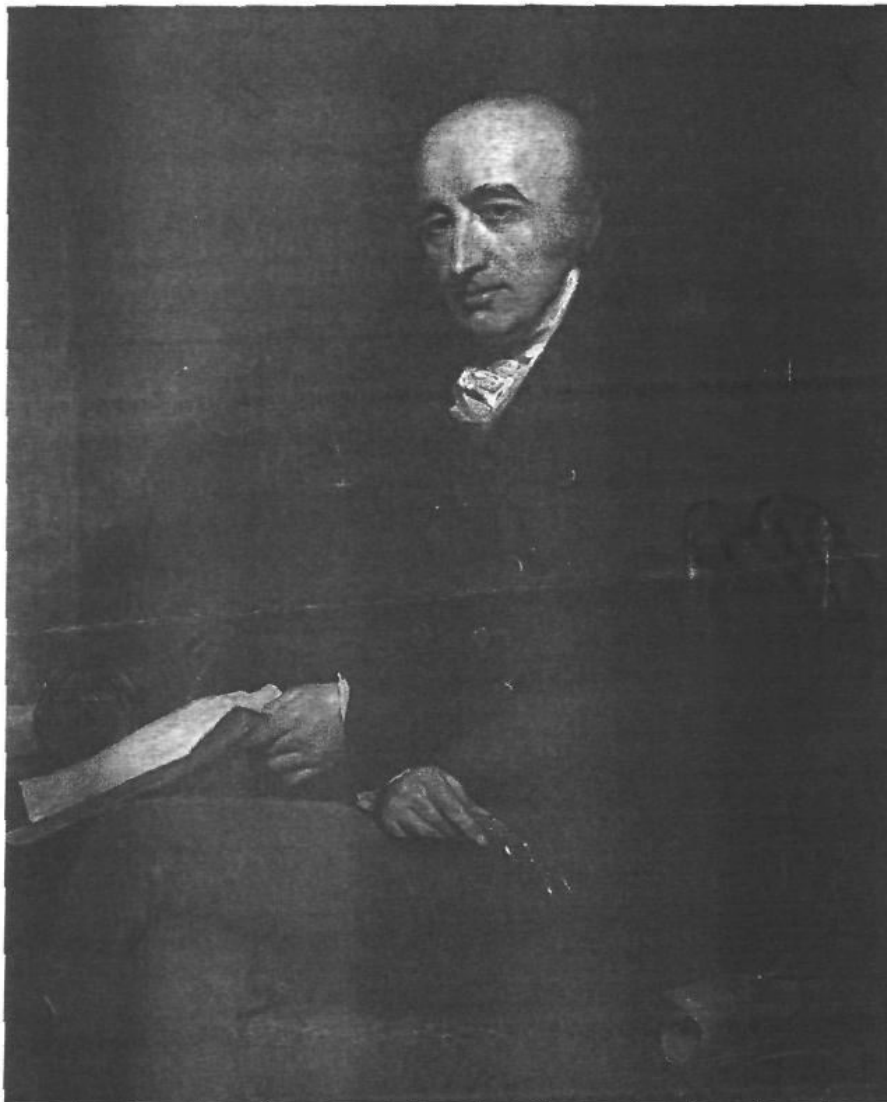
“хотя платину можно восстановить и придать ей чистоту, окисляя железо струей кислорода, потребуется значительная степень умения, чтобы быть в состоянии применить этот метод для плавки платины в сколько-нибудь значительном масштабе.”

В этот период образовалось и несколько других взаимосвязанных обществ, включая Лондонское химическое общество, предложенное Фредериком Аккумом в 1806 году, и Химический клуб, основанный в 1807 году, и просуществовавший до 1826 года, членами которых были все ученые, уже упоминавшиеся здесь, а среди гостей были Дальтон и Берцелиус. К этому времени Королевское научное общество уже приняло интересы бывших членов Аскезианского общества и других групп; и на смену довольно беспорядочным попыткам всех исследователей, которые работали над решениями проблем платины, пришли более целенаправленные и успешные усилия двух замечательных друзей и первых членов Королевского общества, работа которых сейчас будет описана подробно.

## Библиография к главе 8

- 1 E. C. Cripps, *Plough Court*, London, 1927; D. Chapman-Houston and E. Cripps, *Through a City Archway*, London, 1954
- 2 W. Babington, *Lectures on Chemistry*, MS in Library of Guy's Hospital
- 3 Anon, *Life of William Allen*, London, 1846, **1**, 42
- 4 *Minutes of the British Mineralogical Society*, British Museum (Natural History), P. J. Weindling, forthcoming in I. Inkster and J. B. Morrell (eds.), *Metropolis Province, British Science 1780–1850*
- 5 Letter from Robert Bingley to Charles Hatchett, Read to Royal Society, March 1800, *Royal Society MSS*.
- 6 R. Knight, *Phil. Mag.*, 1800, **6**, 1–3
- 7 A. Tilloch, *Phil. Mag.*, 1805, **21**, 175
- 8 Ref. 3, **1**, 74
- 9 A. and C. R. Aikin, *A Dictionary of Chemistry and Mineralogy*, London, 1807, 233
- 10 I. Inkster, *Ann. Science*, 1977, **34**, 1–32
- 11 W. H. Pepys, *Phil. Mag.*, 1808, **31**, 241
- 12 J. G. Children, *Phil. Trans.*, 1809, 32–38
- 13 Anon, *Phil. Mag.*, 1803, **15**, 94–96
- 14 P. J. Weindling, *Platinum Metals Rev.*, 1982, **26**, 34–37
- 15 Anon, *Phil. Mag.*, 1800, **8**, 21–29; 262–266





**Вильям Хайд Волластон**  
**1766-1828**

**Выдающаяся личность в истории платины, Волластон первым аффинировал самородный металл в промышленном масштабе и разработал его применение в промышленности, а в ходе своей аналитической работы с этим минералом он также открыл палладий и родий. В течение своей блестящей научной карьеры он сделал другие фундаментальные открытия по ряду различных областей науки.**

## 9 Партнерство Смитсона Теннанта и Вильяма Хайда Волластона

*“С тех пор я закупил довольно большое количество платины с целью придать ей ковкость для различного применения в потенциально возможных сферах использования. Эта цель остается прежней.”*

*Вильям Хайд Волластон*

До конца восемнадцатого века попытки получить ковкую платину были достаточно успешными в руках практиков, целью которых было подготовить ее к применению в производстве, а не решение научных проблем. Теперь за решение этих задач решительно взялись и достигли значительного успеха два замечательных, но совершенно разных человека, которые стали друзьями еще в свои студенческие дни в Кембридже и которые в 1800 году образовали работоспособное партнерство, предназначенное не только для достижения научных, но и финансовых целей. Они принадлежали к тому же поколению и во многом к той же среде, что и профессиональные ученые, работа которых была описана в главе 8, и которым они были хорошо известны, но они превосходили их по умственным качествам, за исключением Хамфри Дэя, и они внесли более значительный вклад в прогресс и развитие металлургии платины, чем их предшественники.

Их совокупные достижения за относительно короткий промежуток времени включали успешное производство ковкой платины впервые в промышленном масштабе, а также открытие не менее четырех новых элементов, содержащихся в самородной платине, то есть фактора, который материально способствовал повышению чистоты и возможностей обработки самой платины.

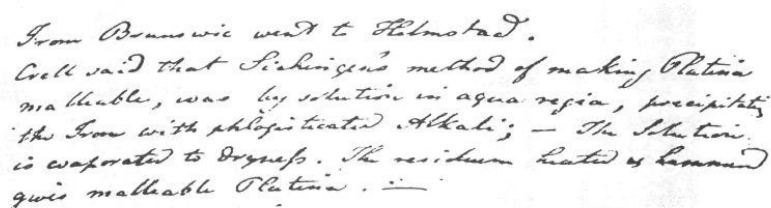
Младший партнер, который, фактически нес основное бремя в первые годы, Вильям Хайд Волластон вел педантичные записи своих экспериментов и расходов, а позже продаж платины, но они оставались нераскрытыми многие годы. Комплект его тетрадей и других рукописей, относящихся к его жизни и работе, включая краткие черновики так и ненаписанной биографии, сделанные его другом Ворбуртоном, в конце концов, были обнаружены в 1949 году покойным Л.Ф. Гилбертом на отделении минералогии и петрологии Кембриджского университета и стали предметом его статьи в 1952 году (1). В более недавние годы эти тетради и бумаги, которые теперь хранятся в Библиотеке Кембриджского университета, подробнее изучили доктор М.С. Ассельман (2) и доктор Дж. А. Чейлдкотт (3). Другие тетради, составленные Теннантом и хранящиеся там же, дали возможность доктору А.И. Уэлсу донести до научной общественности ценную информацию о его участии в этом совместном предприятии (4). Следовательно, данная глава во многом обязана своим появлением этим публикациям, а первый автор данной книги внес свой вклад, изучив деятельности Теннанта.

Сначала расскажем о старшем по возрасту Смитсоне Теннанте (1761-1815), который родился в Селби, Йоркшире, в семье священника. В 1781 году ему предложили обучение

под руководством Джозефа Пристли, который тогда жил в Бирмингеме, но этому не удалось осуществиться, и вместо этого он поступил в Эдинбургский университет изучать химию под руководством Джозефа Блэка, с которым он тесно сблизился и благодаря которому, как кажется, в нем появился первый интерес к платине. Он переехал в Кембридж, в октябре 1782 года, и еще студентом-выпускником, он был избран членом Королевского общества. Во время летних каникул в 1784 году он объехал Данию и Швецию, посещая рудники и химические заводы, и познакомился с Шеелем и Ганном, а на обратном пути навестил Лоренца Крелля в Хельмштадте. Выдержка из его дневника, воспроизведенная здесь, показывает, что он уже тогда интересовался ковкой платиной. На следующий год он посетил Париж и встретился с Лавуазье, а затем Дижон, где он был гостем Гайтона де Морво, которые активно занимались с платиной за несколько лет до этого. (Забавная сторона этих визитов открывается в письме от Гайтона де Морво в *Chemische Annalen* Крелля в 1876 году (6). Автор ссылается на “одного из моих друзей-химиков англичанина господина Теннанта”, к которому Крелл добавляет в сноске: “Я также имею удовольствие считать господина Теннанта одним из моих знакомых-химиков”).

В последний период своего пребывания в Кембридже Теннант подружился со своим младшим сокурсником по медицине Волластоном, который находился в Гонвилле и Кейсе с 1782 до 1789 года, и которого особенно интересовали описания визитов своего старшего сокурсника к ведущим химикам Европы.

**Партнер Волластона в продолжительных исследованиях самородной платины Смитсон Теннант заинтересовался платиной, когда был студентом в Кембридже. Вы видите отрывок из его дневника с записью от 4 октября 1784 года, когда ему было только 22 года, где он описывает свой визит к Лоренцу Креллю в Хельмштадте, записав подробности метода графа фон Зикингена, который он применял для придания платине ковкости.**



*From Brunswick went to Helmstadt.  
Crell said that Zincken's method of making Platinum  
malleable, was by solution in aqua regia, precipitating  
the Iron with phlogisticated Alkali; — The solution  
is evaporated to dryness. The residuum heated & hammered  
gives malleable Platinum.*

После окончания Кембриджа Волластон открыл медицинскую практику сначала в Хантингдоне, затем в Бери Сант Эдмунде, но в 1797 году он стал заниматься врачебной практикой в Лондоне, где его друзья считали, что он может найти своим способностям более широкое применение, по сравнению с его достижениями на поприще медицины. Теннант работал там врачом уже четыре года, после чего открыл для себя, что эта работа не годится для его темпераментного характера. В том же самом году он представил в

Королевское общество короткий доклад “О действии селитры на золото и платину” (7), цитируя более ранние работы Льюиса и Марграффа о самородной платине перед тем, как приступить к описанию своих собственных результатов по коррозионному воздействию на его более или менее чистую платину.

В 1799 году Волластон, который уже в то время уделял большую часть своего времени научным исследованиям, купил небольшое количество платины и начал изучать самые эффективные средства ее растворения в царской водке с различными формулами. К концу следующего года, несомненно, под влиянием аналогичных пристрастий и познаний своего друга Смитсона Теннанта, и, вероятно, после длительного обсуждения проблемы, они образовали неофициальное и неразглашаемое партнерство, направленное на осуществление различных коммерческих предприятий на основе химии; одним из них стало получение ковкой платины и торговля ею, и Волластон отказался от врачебной практики. В канун Рождества 1800 года они вложили 795 фунтов стерлингов в покупку очень большого количества, равного 5959 унциям, аллювиальной платины у некоего Хачинсона, о котором не известно ничего, но который почти наверняка был лондонским агентом, связанным с ямайским пунктом контрабандной торговли платиной из Картагены. В следующем феврале они купили 800 унций от Ричарда Найта, который, очевидно, не довел свой процесс до промышленного применения.

Лежащие в основе причины создания этого совместного предприятия, которому суждено было вылиться в долгие годы химических исследований и обескураживающих результатов, прежде чем достичь успехов, берут свое начало во времени их пребывания в Кембридже, но чувство безотлагательности появилось у них после перспектив, открывшихся в результате публикаций, о которых говорилось ранее – статьи аббата Рошона, появившейся в английском переводе в первом томе *Philosophical Magazine* в 1798 году, и доклада Ричарда Найта, заслушанном в Британском Минералогическом обществе в январе 1800 года и также опубликованном в *Philosophical Magazine* в следующем месяце. Интересная и возможная связь присутствует также и в том факте, что как раз напротив предприятия Ричарда Найта на Фостер Лейн была церковь Святого Векста, в которой венчались его родители в 1766 году, и где Ректором с 1779 по 1815 год действительно был отец Волластона, Его Преподобие Фрэнсис Волластон. Во всяком случае, стало понятно, что если технически разумным процессом можно получить кованую платину в достаточном количестве и при разумных затратах, то можно ожидать приличной финансовой выручки.

Теннант был состоятельным человеком по праву наследования. Что касается Волластона, то часто говорят, что ему приходилось зарабатывать деньги на своих исследованиях, но доктор Ассельман в ходе своего подробного исследования одного эпизода в карьере Волластона обнаружил, что в 1799 году его старший брат Джордж сделал ему подарок – ценные бумаги на сумму примерно 8000 фунтов стерлингов (8), что дало ему возможность в 34 года отказаться от своей врачебной практики, которую он не любил, и остаток карьеры посвятить своим научным устремлениям, которые он предпочитал гораздо больше.

Волластон питал огромное восхищение к Теннанту, который, как мы уже видели, установил личные контакты с несколькими французскими и немецкими учеными, работающими с платиной и которые, возможно, повлияли на выбор этого проекта, а его блестящий, но несколько непостоянный ум, имел особую ценность в первые годы их партнерства.

## Открытие иридия и родия

Перед тем, как мы рассмотрим основную работу Волластона - трудоемкое исследование средств получения ковкой платины в достаточном количестве - и ее успех после пяти лет обескураживающих экспериментов, мы должны обратиться к параллельному исследованию, которое проводил он и Теннант, доказавшее присутствие в самородной платине четырех других элементов, о чем не подозревали все те, кто работал в данном направлении до них. Надо вспомнить, что когда самородную платину растворяли в царской водке, всегда оставался черный нерастворимый остаток. Зикинген пытался расплавить его под бурой, но его дипломатические обязанности не дали ему дойти в своих исследованиях до конца. Пруст обратил внимание, что осадок составляет от двух до трех процентов от первоначального минерала, но считал, что это "есть ничто иное, как графит или порошок графит". В начале своих совместных исследований было решено, что пока Волластон будет проводить изучение раствора платины в царской водке, Теннант должен сосредоточиться на нерастворимом остатке. Его любопытство проснулось, и к лету 1803 года он уже начал исследовать нерастворимое вещество, к счастью, упомянув в то время Сэру Джозефу Банксу, Президенту Королевского общества, что "он не состоит из порошкового графита, как это полагали, а содержит несколько неизвестных металлических ингредиентов". Таким образом, он установил свой приоритет, поскольку почти одновременно работу над этой проблемой начали и во Франции.

Многие из тех, кто работал с осадком ранее, наблюдали, что осадок, образованный нашатырем в растворе самородной платины в царской водке, время от времени отличается по цвету, иногда он бывал светло-желтый, иногда проявлял оттенки оранжевого, а иногда красный, который может быть и темно-красным. Первым исследовал это французский горный инженер Х.В. Колле-Дескотил (1773-1815), который прочитал доклад в Institut National 26 сентября 1803 года, опубликованный в Annales de Chimie и воспроизведенный в Journal Николсона на следующий год (9). Он докладывал, что черный нерастворимый порошок постепенно реагирует на действие царской водки, особенно в присутствии дополнительного количества азотной кислоты, и он смог проследить связь между этим явлением и цветом осадка, полученного нашатырем в жидкости. Чем больше растворялся черный порошок, тем краснее был осадок. Далее он обнаружил, что если красный осадок отжечь, а губку обработать царской водкой, то раствор дает с нашатырем осадок не такой красный, как прежде. И, наконец, он заметил, что присутствие восстановителей в растворе платины приводит к образованию лишь желтого осадка, а красные цвета получаются только после того, как раствор был окислен. Он пришел к выводу, что

"Эти свойства, как мне кажется, не принадлежат ни одному из известных металлов и заставляют меня полагать, что это - новое вещество, металл, который окрашивает красным соли платины. "

В то же самое время, когда Колле-Дескотил выполнял свою работу, шло параллельное исследование, выполняемое Антуаном Франсуа Форкром (1755-1809) со своим партнером и помощником Николасом Луи Вокелемом (1763-1829), о котором будет еще говориться в следующей главе, и первая часть их доклада была прочитана в Institut сразу же после того, как это сделал Дескотил (10). Они начали выяснять, какое влияние "могут иметь посторонние вещества, которые сопровождают платину в ее руде, на свойства этого металла в большом масштабе". Они определили и удалили все минералы и

неблагородные металлы и затем подошли к черному нерастворимому порошку Пруста. Поскольку кислоты оказывали на него очень незначительное действие, они попробовали щелочи и обнаружили, что на него действует, в конечном счете, полностью, расплавленное едкое кали. Расплав давал зеленый раствор с водой и зеленый хлопьевидный остаток. В первом предположили хромовую кислоту, и твердые частицы после растворения в кислоте были проанализированы различными способами; результаты привели исследователей к теории о том, что присутствует то же самое вещество, которое вызывает “расхождение цвета, принимаемое осадком платины, образованный нашатырем.” Они полагали, что это – новый металл, но хотели изолировать его в металлическом состоянии, чтобы окончательно убедиться в этом.

Далее они обнаружили, что если провести осаждение раствора самородной платины в две стадии нашатырем, то первый осадок будет бледно-желтый или оранжевый, а второй – темно красный. Они подтвердили открытие Колле-Дескотила о том, что последний, если его обжечь и обработать царской водкой, всегда оставляет немного черного нерастворимого порошка. В нем они узнали абсолютный аналог металла, который они прежде открыли в нерастворимом веществе, оставшемся после действия царской водки на самородную платину. Не весь этот металл был удален царской водкой из платины, которая содержалась в красной соли, потому что этот новый раствор также дал осадок красноватого цвета, но менее красный, чем прежде. Но если эти операции повторить несколько раз на одном и том же образце платины, то, в конце концов, этот незнакомый металл удаляется полностью.

Однако в данной области они работали не одни. Теннант продолжал свою работу в течение зимы 1803-4 годов и внимательно изучал статьи Колле-Дескотила и Форкроя и Вокелина. (Он имел большое преимущество по сравнению с французскими химиками, поскольку у него было большое количество остатка для своей работы – побочного продукта исследований Волластона по очистке платины.) Однако скоро он понял, что там, где они предполагали наличие одного нового материала в черном порошке, фактически их было два. Для разделения материала он применял метод, аналогичный методу, применяемому Вокелином, а именно, поочередное действие едкого кали и кислоты. Второй материал он обнаружил в щелочном растворе, который, как предполагал Вокелин, содержит хром. Теннант не смог подтвердить это заключение, но дальнейшее изучение показало, что раствор содержит летучий оксид, который можно отделить кислованием и дистилляцией. Это было бесцветное вещество, которое сначала загустело в маслянистую жидкость, затем отвердело в полупрозрачную массу. На всех стадиях у него был сильный и очень характерный запах. Именно этот факт заставил его закрепить за новым металлом название “Osmium”, от греческого слова, означающего “запах”. Что касается другого металла, работа Теннанта подтвердила и расширила наблюдения Форкроя и Вокелена по этой теме, и его он назвал «Iridium, из-за поразительного разнообразия цветов, которое он принимает при растворении в морской (Marine) кислоте”. Теннант читал свой доклад, который был шедевром ясности и краткости, в Королевском научном обществе 21 июня 1804 года (11) и был награжден медалью Коплея за тот год. Ему делает честь и то, что Французские исследователи приняли приоритетность его открытия безоговорочно в 1806 году в статье о новых металлах, открытых в сырой платине.

Другой исследователь также заметил различие цвета осадка при применении нашатыря. Луиджи Бругнателли, профессор химии в университете Павии и коллега Вольта, писал своему другу Баптисту Ван Монсу из Брюсселя, редактору химического журнала, и сообщал, что видел французские статьи, и что он за несколько лет до этого получил

“вещество, которое придает цвет растворам платины”, приложив образец красного осадка (13).

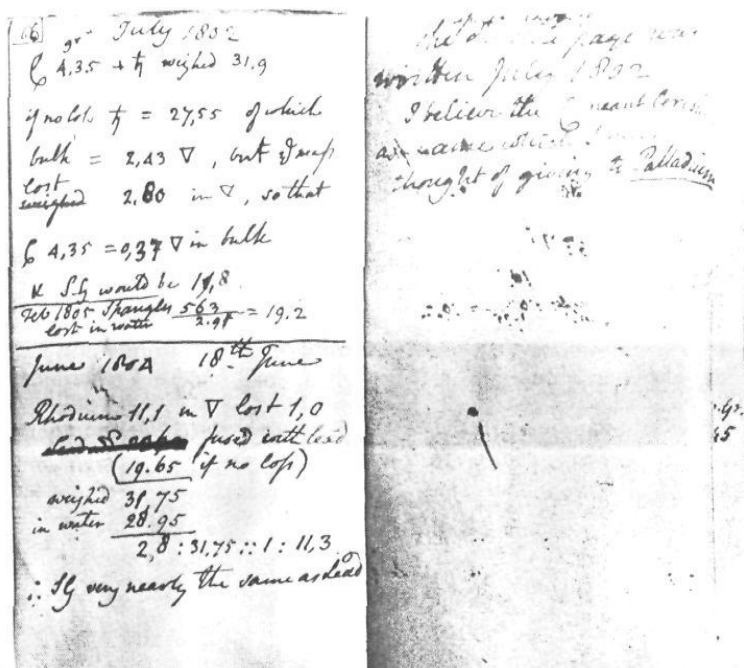
В начале своих совместных исследований было решено, что Теннант будет изучать черный нерастворимый осадок, оставшийся после растворения платины в царской водке, а Волластон сконцентрирует внимание на растворимой части. Начав работу летом 1803 года, Теннант определил два новых элемента, которые он назвал иридий - “из-за поразительного разнообразия цветов, которые он принимает при растворении в морской (Marine) кислоте” - и осмий, из-за резкого запаха его летучего оксида. Здесь вы видите начало его доклада, который он прочитал в Королевском научном обществе в 1804 году.

XVI. *On two Metals, found in the black Powder remaining after the Solution of Platina. By Smithson Tennant, Esq. F. R. S.*

Read June 21, 1804.

UPON making some experiments, last summer, on the black powder which remains after the solution of platina, I observed that it did not, as was generally believed, consist chiefly of plumbago, but contained some unknown metallic ingredients. Intending to repeat my experiments with more attention during the winter, I mentioned the result of them to Sir JOSEPH BANKS, together with my intention of communicating to the Royal Society, my examination of this substance, as soon as it should appear in any degree satisfactory. Two memoirs were afterwards published in France, on the same subject; one of them by M. DESCOTILS, and the other by Messrs. VAUQUELIN and FOURCROY. M. DESCOTILS chiefly directs his attention to the effects produced by this substance on the solutions of platina. He remarks, that a small portion of it is always taken up by nitro-muriatic acid, during its action on platina; and, principally from the observations he is thence enabled to make, he infers, that it contains a new metal, which, among other properties, has that of giving a deep red colour to the precipitates of platina.

M. VAUQUELIN attempted a more direct analysis of the substance, and obtained from it the same metal as that discovered by M. DESCOTILS. But neither of these chemists have observed,



Одна из первых тетрадей Волластона открывается на странице первой записью о палладии, обозначенном «С». На противоположной странице он писал:

“Верхняя часть противоположной страницы была написана в июле 1802 года. Я полагаю, что “С” означало Церерий, это название я когда-то предполагал дать Палладию.”



## Открытие палладия

В начале своей работы с раствором платины в царской водке Волластон предполагал, что после осаждения с нашатырем присутствует еще нечто, что не является ни самой платиной, ни иридием Теннанта. Первое упоминание об этом находим в одной из его записных книжек, датированное июлем 1802 года, в которой описываются свойства сплава свинца с “С”. На противоположной странице он писал:

“Верхняя часть противоположной страницы была написана в июле 1802 года. Я полагаю, что “С” означало Церерий, это название я когда-то предполагал дать Палладию. ”

Палладий впервые упомянут под таким названием в августе. Планета Церера была открыта немецким астрономом Генрихом Олберсом в январе 1802 года; он открыл другую малую планету Паллада в конце марта того же года, и это, несомненно, подсказало Волластону изменить свое намерение.

Волластон предполагал продолжить свою работу с этим раствором, и, следовательно, он не опубликовал свои результаты, но для того чтобы установить приоритет, он прибег к весьма нетривиальной процедуре, которая вовлекла его в неприятную и неловкую полемику. К концу апреля 1803 года почти девять месяцев после записи в тетради, регистрирующей открытие палладия, а к этому времени он смог уже выделить достаточное количество этого металла, члены лондонского научного сообщества получили по почте рекламный листок, описывающий свойства нового благородного металла, известного как “Палладий или новое серебро”. В листке, который вы видите здесь в натуральную величину, объявлялось, что этот новый металл можно получить только в магазине мистера Форстера на Джерард Стрит в лондонском Сохо по пять шиллингов, полгиней и одной гинее за образец. Этот магазин, как определил профессор Фрондель из Гарварда, принадлежит Джекобу Форстеру (1739-1806), известному коллекционеру и торговцу минералами, в честь которого позднее минерал кремнекислый магний был назван форстеритом(14). Он много путешествовал и провел несколько лет в России, где в 1802 году граф Мусин-Пушкин купил у него большую коллекцию образцов для Горного кадетского корпуса за 50 000 рублей. Мусин-Пушкин также рассказывал, что он приобрел свои собственные партии самородной платины у Форстера, который, что достаточно странно, был родственником Георга Форстера, чье письмо с описанием большого листа платины графа Зикингена уже упоминалось ранее.

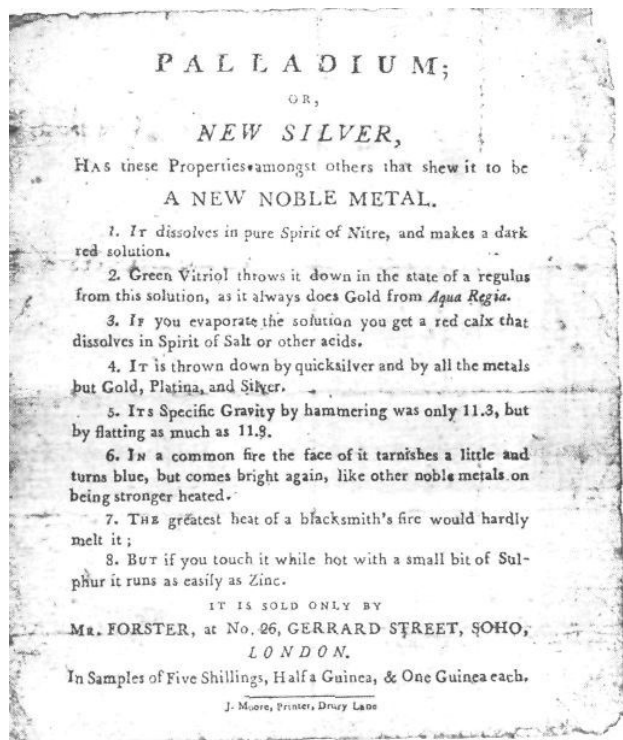
В период его пребывания в Санкт-Петербурге дела в Лондоне вела миссис Форстер, и она в определенное время получила некоторое количество палладиевой фольги весом 420 гран, вместе с экземпляром рекламного листа, а источник отправки ей был совершенно незнаком.

Джон Николсон, учредитель и редактор Journal for Natural Philosophy, Chemistry and the Arts, также получил один экземпляр, и в комментариях редактора он писал:

“Миссис Форстер (так!), оказывается, всего лишь продавец и совершенно незнакома с человеком, который отправил в ее дом металлическое вещество и отпечатанный листок... Я получил небольшой листок по почте” (15).

## Полемика с Чиневиксом

Помимо привлечения всеобщего внимания в научных кругах, такой необычный способ объявления об открытии нового элемента вызвал сильный интерес у довольно незаурядного молодого ирландского химика Ричарда Чиневикса (1774-1830), внучатого племянника знаменитого епископа Вотерфордского с таким же именем, который уже заслужил себе репутацию как аналитик и был избран в Королевское научное общество в 1801 году. Он немедленно навестил магазин на Джеррард Стрит и купил на пятнадцать гиней всего 332 грана палладия, который еще не был продан, подозревая, что эта любопытная процедура есть ничто иное, как подделка и мошенничество. После двух недель лихорадочного экспериментирования Чиневикс читал длинный доклад Королевскому обществу в течение двух вечеров 12 и 13 мая, описывая свои эксперименты (16). Он согласился, что вещество обладает всеми свойствами, заявленными в рекламном листочке, но придерживался мнения, что это всего лишь сплав платины и ртути в отношении два к одному. Он признал, что не смог подтвердить это анализом, но придерживается мнения, что ему удалось синтезировать палладий, хотя его смущает большое несоответствие в удельном весе, предполагаемое для сплавов платины и ртути, который должен быть намного выше значения 11,3 к 11,8, заявленного для палладия в листочке. Его не остановил даже эксперимент, как он писал, который выполнил Хамфри Дэви в его присутствии, в котором полоску палладия подвергли обжигу “мощной гальванической батареей Королевского института и сожгли с очень сильным светом и белым дымом, но ртуть при этом выделена не была”.



**В апреле 1803 года среди ученых Лондона анонимно было распространено несколько рекламных листов с заявлением об открытии нового благородного металла под названием Палладий или Новое серебро. В нем описывались основные свойства нового металла, который можно было приобрести только в магазине Джекоба Форстера, известного коллекционера минералов в лондонском Сохо. Такой необычный прием стал причиной большого спора и создал неловкую ситуацию для Волластона. Листок воспроизводится здесь в натуральную величину.**

**Фотография сделана с разрешения синдиков Кембриджского университета.**

Эта статья, вводная часть которой иллюстрируется здесь, вызвала своего рода сенсацию, и ее быстро воспроизвели во французских и немецких журналах (17). 4 мая Чиневикс написал Вокелену в Париж, начав письмо так:

“Здесь научный мир ни о чем другом не говорит, как о палладии; все получили несколько дней назад напечатанную записку, подобную которой я вам высылаю здесь. Я отправляю вам небольшой кусок, вместе с запиской, чтобы вы сами могли видеть, что это такое” (18).

Вокелен должным образом проверил свойства, о которых объявлялось в листочке, и обнаружил, что они соответствуют истине, но не смог найти ни платины, ни ртути в образце, и гипотетически предположил, что это на самом деле может быть новым элементом. В замечании редакторов *Annales de Chimie*, добавленном к его отчету, было сделано заключение, что “все это должно вызывать сомнения”.

Вскоре после прочтения своего доклада Чиневикс уехал из Парижа, чтобы встретиться с Бертолле, затем провел больше года в Германии, посещая химиков в Мангейме, Касселе, Лейпциге, Эрфурте и Фрайбурге в том числе. Два известных берлинских аналитика Валентин Роус и А.Ф. Гелен провели многочисленные тщательные опыты, пытаясь воспроизвести платиново-ртутный сплав Чиневикса, получив удельный вес 14 к 15, но не смогли получить палладий (19). Подобным же образом Дж. Б. Рихтер повторил процедуры, описанные Чиневиксом для подготовки “искусственного палладия”, но снова безуспешно (20). Клапрот в письме из Берлина Вокелину в январе 1804 года также писал, что ему совершенно не удалось повторить этот синтез (21), но, возможно, самым критическим стало замечание, сделанное профессором Тромсдорфом из Эрфурта после того, как Чиневикс уехал от него, чтобы остаться на продолжительное время во Фрайберге.

“Я тщетно повторил часть исследования, проведенного Чиневиксом, чтобы приготовить так называемый палладий: только бог знает, откуда он появился” (22).

XII. *Enquiries concerning the Nature of a metallic Substance lately sold in London, as a new Metal, under the Title of Palladium. By Richard Chenevix, Esq. F. R. S. and M. R. I. A.*

Read May 12, 1803.

On the 29th of April I learned, by a printed notice\* sent to Mr. KNOX, that a substance, which was announced as a new metal, was to be sold at Mr. FORSTER's, in Gerrard-street. The mode adopted to make known a discovery of so much importance, without the name of any creditable person except the vender, appeared to me unusual in science, and was not calculated to inspire confidence. It was therefore with a view to detect what I conceived to be an imposition, that I procured a specimen, and undertook some experiments to learn its properties and nature.

Характер анонимного объявления об открытии палладия вызвал подозрение у Ричарда Чиневикса, который немедленно закупил большую партию металла и приступил к проведению быстрой серии экспериментов. Спустя всего две недели он представил в Королевском научном обществе доклад, в котором он придерживался мнения, что это не новый металл, “как об этом стыдливо было заявлено”, а всего лишь сплав платины и ртути. Он настаивал на своей точке зрения, пока в 1805 году Волластон не открыл тайну о том, что первооткрывателем является он.

Затем в начале 1804 года в Journal Николсона появляется еще одна анонимная заметка, воспроизведенная здесь полностью (23), с предложением награды в 20 фунтов, которые хранятся миссис Форстер,

“тому, кто может сам получить всего 20 гран настоящего палладия в присутствии любых трех господ химиков, которых вы назовете, одним из которых можете быть вы сами, если хотите”.

Николсон выбрал Чарльза Хатчета и Эдварда Хауэрда, выдающихся химиков и членов Королевского научного общества, стать экспертами вместе с ним, но доказательств того, что эта награда была когда-либо вручена, нет.

SCIENTIFIC NEWS.

*Reward of Twenty Pounds for the Artificial Production of Palladium.*

THE following is a copy of a paper received by me under cover, by the two-penny post. It is written in the same hand as a note which covered a small piece of the palladium mentioned to have been received by me last Midsummer. (See Philof. Journal, June, 1803. Vol. v. p. 136.) Upon inquiry, I find, that Mrs. Forster has received the sum of 20 £. with instructions conformable to this paper. This original is cut indent-wise on the margin, and has part of a manuscript flourish or paraph on each border, but no signature.

(COPY.)

December 16, 1803.

SIR,

AS I see it said in one of your Journals, that the new metal I have called palladium, is not a new noble metal, as I have said it is, but an imposition and a compound of platina and quicksilver, I hope you will do me justice in your next, and tell your readers I promise a reward of 20 £. now in Mrs. Forster's hands, to any one that will make only 20 grains of real palladium, before any three gentlemen chymists you please to name, yourself one if you like.

That he may have plenty of his ingredients, let him use 20 times as much quicksilver, 20 times as much platina, and in short of any thing else he pleases to use; neither he nor I can make a single grain.

Pray be careful in trying what it is he makes, for the mistake must happen by not trying it rightly.

My reason for not saying where it was found, was, that I might make some advantage of it, as I have a right to do.

If you think fit to publish this, I beg you to give the names of the umpires, as I have desired Mrs. Forster to keep the money till next Midsummer, and to deliver it only in case they can assure her that the real metal is made by a certificate signed by you, and by them, on this check.

I hope a little bit of whatever is made may be left with Mrs. Forster.

*Letter*

В декабре 1803 года Волластон, по-прежнему анонимно, пишет в *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts* Николсона, предлагая награду в двадцать фунтов всякому, кто сможет получить 20 гран настоящего палладия в присутствии “любых трех господ химиков”, назначенных Николсоном. Конечно, на награду так никто и не претендовал.

Автор этой записки, был, конечно, Волластон, который снова попытался убедить Чиневикса в его ошибке, но впереди была еще одна полемика, смущающая Сэра Джозефа Банкса, и появление новой статьи Чиневикса, который признал, что из тысячи экспериментов только четыре оказались успешными (24), (о чем подробно рассказывает в обзоре всей цепи событий, Ассельман (8)).

## Открытие родия

24 июня 1804 года спустя всего лишь три дня после прочтения доклада Смитсона Теннанта об иридии и осмии, Волластон прочитал перед Королевским научным обществом доклад “О новом металле, содержащемся в сырой платине” с описанием своего открытия

“другого металла, до сих пор неизвестного, который, возможно, будет правильно определить именем Rhodium, из-за розового цвета разбавленного раствора солей, содержащих его” (25).

Далее он ссылается на результаты различных экспериментов:

“которые убедили меня, что металлическое вещество, предложенное в прошлом году было на продажу под именем Палладий, содержится (хотя и в очень небольшой пропорции) в руде платины,... если мы примем во внимание трудности получения даже несовершенной имитации палладия, тщетность всех попыток разложить его на какие-либо известные металлы,... а также количество и индивидуальность его характерных свойств, я думаю, что мы можем включить его в класс тех веществ, которые весьма резонно мы можем считать элементарными металлами”.

Волластон тогда по-прежнему не раскрыл, что таинственным рекламодателем является он, но уже в следующем феврале он снова написал в Journal Николсона, объявляя себя первооткрывателем палладия и давая объяснение своего неординарного поведения. Сославшись на свой проект получить ковкую платину, он писал:

“Цель оставалась прежней, и, при ее достижении я столкнулся с различными непредвиденными явлениями, некоторые из них привели меня к открытию палладия; но были другие обстоятельства, которые нельзя было объяснить существованием только одного этого металла. По этой и другим причинам я приложил усилия, чтобы отложить на будущее целенаправленное изучение тех трудностей, которые последующее открытие еще одного нового металла, названного мной родиём, дало мне возможность объяснить, чего не могли предвидеть даже те зарубежные химики, внимание которых было направлено конкретно на эти поиски. ”

Наконец, в пространном докладе, заслушанном Королевским обществом 4 июля 1805 года “Об открытии палладия; с наблюдениями за другими веществами, содержащимися в платине” (27) Волластон положил конец этой тайне. Открытие тайны, стало, конечно, полной неожиданностью для Чиневикса после его длительного оспаривания существования этого нового элемента, но, по-видимому, он принял поражение достойно, вопреки суждениям предыдущих авторов, которые изобразили его “рухнувшую репутацию”, и он бывал гостем Волластона в Клубе Королевского общества не раз в последующие годы. Далее он занялся сочинительством романов и пьес.

Мотивы Волластона для анонимного объявления о своем открытии палладия стали темой многих размышлений, но думается, нет необходимости искать более глубокие причины, чем его собственное заявление в письме Николсону в феврале 2005 года. Главной целью его работы было определение лучшего способа получения ковкой платины, но в ходе своих трудов, он натолкнулся на доказательство присутствия сначала одного нового металла, а затем и другого. Стремясь довести это до конца, и сознавая, что по пятам

идут Дескотил, Форкрой и Вокелен, показалось вполне естественным отложить одно исследование, не потеряв при этом право на приоритетность в другом. Ассельман также подчеркивает (8), что основной причиной его задержки было то, что лишь в 1805 году ему, наконец, удалось получить по-настоящему ковкую платину через пять лет интенсивного и часто разочаровывающего исследования. Вмешательством в это дело довольно въедливого Чиневикса определенно расстроило его планы.

## Производство ковкой платины

Теперь мы можем вернуться к главному достижению Волластона – трудоемкой разработке процесса получения ковкой платины в значительном масштабе и внедрение его в промышленное применение. Доля участие Теннанта в этой работе была меньше, чем у первого, хотя он оказывал большую практическую помощь в первые годы. Его же финансовое участие прекратилось в 1809 году.

14 June 1804 48  
~~After solution~~  
Metallic ~~is~~ washed with Oxalic  
juice  $\frac{1}{2}$  of a little Pall -  
R then took the remainder &  
with add<sup>n</sup> of common salt was  
vaporated to dryness.  
Alcohol took the greater part  
but left Rose col<sup>d</sup> residuum -  
~~is~~ soda - muriate of a New Met<sup>l</sup>  
Call it Rhodium -  
~~is~~ by  $\frac{1}{2}$  & thro'ly dried Black.

Выдержка из тетради Волластона от 14 июня 1804 года, где он описывает открытие родия и объяснение его названия из-за розово-красного цвета его солей. По этому случаю об открытии было немедленно заявлено в докладе, который был заслушан в Королевском научном обществе 24 июня.

Фотография сделана по разрешению Синдикатов Кембриджского университета.

Крупная покупка самородной платины в декабре 1800 года уже упоминалась. В феврале 1801 года Волластон принялся за очищение платины всерьез, работая в лаборатории на заднем дворе своего дома на Букингем Стрит возле площади Фицрой,

растворяя свой материал партиями по 16 или 20 унций, затем растворяя нашатырем, нагревая и проводя ковку. Эти первые попытки были сопряжены со многими трудностями, и многие его слитки трескались или раскалывались под молотком: эта проблема значительно уменьшилась после того, как тщательный анализ самородной платины позволил удалить ранее неизвестные металлы палладий и родий. Далее, удачно регулируя пропорции хлористоводородной и азотной кислот в царской водке, и позже пользуясь разбавленными смесями, ему удалось достичь самого экономного способа растворения.

Далее он обратил свое внимание на прием порошковой металлургии, и после детальных исправлений методов Найта и Кока ему, наконец, удалось, спустя три года беспрестанных усилий и с помощью своего верного слуги Джона Дауза получить коммерческий продукт. Весь процесс, который претерпел за эти годы ряд изменений и улучшений, хранился в строжайшем секрете, и лишь спустя долгое время после того, как работа прекратилась, и Волластон в 1828 году узнал, что болен неизлечимой болезнью, он согласился опубликовать хоть какое-то описание своего процесса. Затем, уже лежа в постели, он дал полное описание, продиктованное своего другу Генри Ворбуртону и прочитанное как Бейкерианская лекция в Королевском научном обществе 20 ноября того же года, за месяц до его смерти. (28)

Перед тем, как перейти к обсуждению подробностей его процедуры, нам следует рассмотреть оба его источника поставок и затем продажу его продукции.

## **Роль Джона Джонсона**

Количество самородной платины, приобретенное Волластоном, до 1815 года совместно с Теннантом, в общем, составило примечательную цифру – 47 000 унций. При более пристальном изучении рукописей в Кембридже и счета Волластона в Кауттс Банке Ассельман (29) подтвердил и расширил данные, полученные Гилбертом, и мнение, выраженное в первом издании этой книги, о том, что гораздо большая часть этого количества – свыше 38 000 унций - поступила от Джона Джонсона за период с 1808 по 1809 году. Отец этого человека, тоже Джон Джонсон, создал себе имя на Мейден Лейн Лондонского Сити как пробирщик, проработав недолго золотых дел мастером. Сын, который родился в 1765 году, был у него в ученичестве в 1779 году и после смерти отца в 1786 году взял его дело в свои руки, развивая пробирный анализ руд и металлов. Также он занимался покупкой и продажей слитков (30). Фактически он был единственным пробирщиком в Лондоне, другие же работали на Королевском монетном дворе или в Почтенной компании золотых дел мастеров. Почти двадцать лет Джонсон жил и работал на Мейден Лейн, которая теперь является частью Грешам Стрит. Затем в 1805 году, когда его бизнес процветал, он переехал в загородный дом в Сток Невингтон, являвшийся центром ученых, многие из которых были квакерами. Здесь он подружился с семьями Айкин и Кок, как и многими другими, а Волластона он уже знал и проводил для него анализы. Подтверждением их знакомства служит письмо от Джонсона своему сыну Чарльзу, который служил в армии Веллингтона в Испании, от 22 апреля 1814 года. В нем он ссылается на “моего друга доктора Волластона” (31).

Джонсон столкнулся с платиной, которая использовалась как примесь в золоте, проводя свои анализы, и, возможно, благодаря этому он заинтересовался металлом и



занялся его импортом и продажей, выступая как агент купцов Ямайки. Первые записи о факте продажи металла Волластону датируются декабрем 1806 года и январем 1807 года, затем идет запись о продаже 1000 унций по два шиллинга 10 пенсов за унцию в октябре 1808 года, затем 1750 унций по цене 2 шиллинга 9 пенсов позже в этом же месяце. Плата за каждую доставку материала наемным конным курьером, составила 3 шиллинга 6 пенсов. Операции такого рода, с количествами от 72 до 5100 унций одной доставкой, продолжались более чем одиннадцать следующих лет. Очевидно, Волластон был готов купить всю самородную платину, которую Джонсон мог достать, и поддерживал для него текущий счет с этой целью, и эти сделки были очень выгодны для них обоих. В начале 1817 года Джонсон временно отошел от дел, оставив бизнес в руках своего сына Персиваля, которой позже в этом же году основывает фирму, ставшую затем “Джонсон, Мати и Компания”, но вернулся в 1818 году и продолжал активную деятельность до самой своей смерти в 1831 году.

Другим доказательством интереса Джонсонов к платиновым металлам служит статья, представленная в *Philosophical Magazine* в 1812 году Персивалем, которому тогда было 19 лет, по анализу платиново-золотых сплавов; в постскриптуме с инициалами отца и сына, мы читаем:

“Возможно, также читателям стоит обратить внимание, что мы находим платину такой распространенной в составе бразильского золота, что часто от этого меняется цвет. Особенно это заметно в бразильских монетах, которые мы отбраковывали с первого взгляда, подозревая, что они поддельные. Мы обнаружили ее недавно в бразильском слитке в количестве 20 процентов, при этом цвет его был почти такой же, как у палладия.” (32)

В последние годы работы у Волластона иногда появлялись другие источники поставок, включая 2000 унций, приобретенные у довольно необычного человека Джустуса Эрика Болльмана (1769-1821), немецкого врача и химика с характером авантюриста, который эмигрировал в Америку и с тех пор делил свое время между Филадельфией и Лондоном, иногда заезжая в Колумбию и на Ямайку. Описание его полной приключений карьеры и его связей с Волластоном недавно было предоставлено доктором Дж.А. Чейлдкоттом (33). Одна из его последних покупок в апреле 1819 года составила 600 унций у некоего “Ходгсона”, который, скорее всего, был Джоном Ходгсоном из Баклерсбери, южноамериканским купцом, и последние 400 унций – у Джона Джонсона в августе того же года.

Из общей суммы 47 000 унций купленной сырой платины Волластон получил и продал немного больше 38 000 унций аффинированного и ковкого металла по средней цене 16 шиллингов за унцию. Его очень крупные покупки явно создавали монополию, и какому-либо потенциальному конкуренту в Англии было бы трудно, если вообще возможно, обеспечить себе надежные поставки. Но к 1820 году платину стало труднее получать из независимой теперь Колумбии, и его деятельность подошла к концу, а заказы остались невыполненными.

## **Рынок платины Волластона**

К началу 1805 году Волластон уже контролировал процесс производства и, наконец, мог предложить свою платину на продажу. Очевидно, он не хотел иметь заключать многочисленные коммерческие сделки и поэтому он пришел к договоренности с неким Вильямом Кэрри (1759-1825), лондонским мастером по изготовлению лабораторных инструментов, который обосновался на Стрэнде. Кэрри познакомился с их семьей десять лет ранее этого события, когда он сделал меридианный круг, к полному удовольствию отца Волластона, Преподобного Фрэнсиса, а сам Волластон приобрел у него ряд инструментов. Эти и другие подробности их знакомства недавно подробно изложил доктор Дж.А. Чейлдкотт (34). В феврале и марте 1805 года Волластон делает запись в своих тетрадях о поставке нескольких тиглей и слитков и прутков для волочения проволоки общим весом 258 унций. Факт этой договоренности не разглашался, или почти не разглашался, хотя 22 марта в письме от сэра Джозефа Банкса Ричарду Чиневиксу есть утверждение о том, что;

“Волластон открыл мануфактуру по производству платиновых тиглей и других предметов, которые продаются от его имени, в соответствии с заказами, мастером по изготовлению математических инструментов Кэрри.

Первая опубликованная ссылка на тигли Волластона появилась в мае 1806 в статье по анализу нового минерала, обнаруженного в Корнуолле профессором Киддом из Оксфорда, бывшим студентом и другом Этли Купера. В этом исследовании он сообщил о применении “небольшого тигля из платины, выполненного доктором Волластоном (36)”.

В общем, как показывают записи, примерно 1700 унций платины ушло на изготовление тиглей и крышек – нововведения, на котором очень настаивали аналитики того времени по соответствующим дисциплинам, которые к данному времени имели достаточную степень точности. Один показательный комментарий сделал великий Берцелиус, ведущий химик и аналитик, в письме к своему другу и патрону барону Хисингеру в октябре 1815 года:

“Я только что получил из Англии изумительную платиновую выпарительную чашку, в которую помещается больше чем  $\frac{1}{2}$  stop. Это целое сокровище” (37).

(Староскандинавская единица емкости – stop – равна 654 миллилитра).

14 June 1804

48

~~After solution~~  
Metallic  $\approx$  washed with Oxalic  
juice & a little Salt  $\approx$

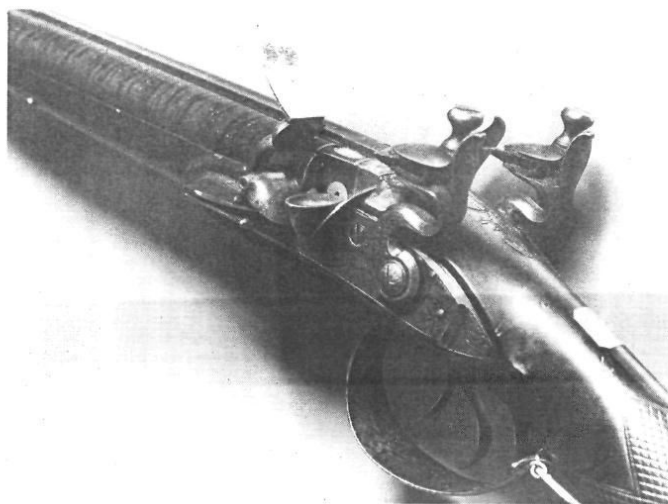
As then took the remainder &  
with add<sup>n</sup> of common salt was  
evaporated to dryness.

Alcohol took the greater part  
but left Rose col<sup>d</sup> residuum

~~As~~  $\approx$  soda - muriate of a New Metal  
call it Rhodium -

$\approx$  by  $\text{Fe}$  & thro'ly dried Black.

К 1805 году после длительных и разочаровывающих исследований Волластону удалось получить платину в товарном количестве. Его первыми продуктами стали тигли и крышки, которые шли в продажу через Клэра, хорошо известного лондонского мастера по изготовлению инструментов. Здесь вы видите один из его первых тиглей, который хранился в семье Волластонов, затем был передан в Музей науки в 1932 году. Его высота – около 2 дюймов, а вес – 1,59 тройской унции, что намного легче, чем тигли, сделанные примерно в то же время Вильямом Алленом и Томасом Коком.



Другим примером первого применения платины Волластона являются бойки кремневых пистолетов и охотничьих ружей, в которых она заменила золото и была предпочтительней его из-за своей твердости и более высокой точки плавления. Эта охотничья двустволка, выпущенная примерно в 1810 году с облицовкой бойка и украшением, которые были выполнены из платины, сейчас хранится в Арсенале Лондонского Тауэра. Большое количество платины использовалось для противовесов на гравитирующих фиксаторах – это было изобретение, запатентованное Джозефом Мантоном в 1812 году для предотвращения случайного разряда взведенных на курок ружей.

Многочисленные другие виды химической аппаратуры, включая чашки весов и паяльные трубки, были изготовлены Волластоном и проданы через Кэрри за период с 1806 по 1822, но гораздо большее количество шло в продажу в виде слитков, и общий вес составил свыше 28 000 унций.

Но намного больше платины продавалось лондонским оружейникам для изготовления полок и бойков кремневых пистолетов и охотничьих ружей. В этом типе огнестрельного механизма производства выстрела, который был хорошо освоен к концу семнадцатого века, использовался кремнь, кусок которого закреплялся в зажимах между поворотной головкой или курком. Когда спусковой крючок нажимали, курок выбрасывался вперед, и кремнь резко ударял о стальную часть, закрепленную на крышке, которая предохраняла воспламеняющий заряд; искра, образованная от удара, поджигала заряд. Взрыв вызывал значительную коррозию и эрозию металлического бойка, который по этой причине медленно увеличивался в размере, что приводило к потере мощности, когда ружье выстреливало. Чтобы избежать этого, на практике стали облицовывать бойки самых качественных ружей золотом, но после появления ковкой платины выбор решился в пользу

платины, поскольку она имела дополнительные преимущества из-за более высокой точки плавления, большей твердости и более низкой цены.

В то время Лондон был центром оружейного дела, и лидирующими мастерами - оружейниками были братья Джон и Джозеф Мартоны, которые ввели платиновые бойки в начале века, и их примеру последовали почти все английские оружейники, число которых доходило почти до двухсот. Полное описание этого периода истории платины и ее применения предоставил Т.Е. Коттингтон (38), который поддерживает мнение доктора Ассельмана (2) по поводу того, что не менее 27 000 унций платины Волластона, скорее всего, было использовано именно таким образом – и это стало самой крупной отдельно взятой областью применения его ковкой платины. К концу данного периода ударное воспламенение уже заменило кремь, но хотя этот тип механизма по-прежнему требовал применения небольшого количества платины, эра Волластона закончилась, и поставки значительно сократились.



На этом ярлыке от ящика для ружей, которые были сделаны величайшим мастером-оружейником Джозефом Мантоном, с датой 1805 год, имеются слова "Изобретатель платиновых бойков".

## Котлы для серной кислоты

Большую часть своей платины Волластон продавал через Кэрри, но оставляя для себя основной продукт, в получении которого он принимал личное участие, и в котором количество платины было намного больше в расчете на каждую отдельную продажу. В производстве серной кислоты камерный процесс, который ввели в 1746 году Джон Роубак и Самуэл Гарбетт, давал относительно слабую кислоту, и ее приходилось концентрировать. Эту процедуру проводили в стеклянных ретортах, установленных в песке внутри железных котлов, и риск разрушения при этом был значительным. К началу деятельности Волластона производство серной кислоты уже значительно возросло, и стоимость, естественно, уменьшилась. Еще в декабре 1805 года Волластон сконструировал первый котел из платины для мелкого производителя кислоты Филиппа Сэндмана из Саутворка. Он имел вес около 406 унций, вместимость 30 галлонов, а цена составила 282 фунта. Здесь вы видите соответствующую запись из тетради Волластона. Есть доказательство, что Смитсон Теннант принимал участие в проекте и создании этого котла, но изготовлен он был шеффилдским серебряных дел мастером Чарльзом Силвестером за сумму немного более пятидесяти фунтов. Интересный комментарий по поводу этого первого котла дает Самуэл Паркс (1761-1825), который сам был производителем кислоты, в своем Химическом катехизисе от 1807 года:

“ Нетрудно понять, в каких важных сферах применения можно использовать этот драгоценный металл, если принять во внимание, что он объединяет в себе неразрушаемость золота с такой степенью твердости, которая почти равна твердости железа; что он проявляет стойкость к действию самого бурного пламени и самых концентрированных кислот. Зная об этих свойствах, некий химик, живущий по соседству с Лондоном, не пожалел потратить несколько сотен фунтов стерлингов, чтобы изготовить один вид химической посуды для ректификации серной кислоты” (39)



“Когда я, наконец, расстался с вами, я надеялся, что не потребуется приписывать дополнительную сумму на то, чтобы закончить сосуд, к тому незавершенному счету, который я вам предоставил; но когда я после этого поговорил с Майлсом на эту тему, я узнал, что прежняя сумма - £14 10.0 не может компенсировать его время и труд, а также фактические затраты, и что он требует дополнительной суммы в целом £19, сказав в то же время, что если бы он мог предвидеть все хлопоты, он бы не взялся за эту работу за сумму менее £30. Теперь, когда у меня нет сомнений, что немного больше здравого смысла способствовало бы уменьшению объема работы; мы наняли его таким, какой он есть, и я склонен думать, что ему необходимо заплатить” (40).

В 1809 году фирма Ричард Фармер и Сын, в Кеннингтон Коммон, Лондоне, заказала Волластону котел. Полагают, что он был сделан Джоржем Майлсом, серебряных дел мастером на Кларкенвелл, который был молодым кузеном и протеже Джона Джонсона. Смета показывает, что он был сделан из листов пайкой золотом, которые были расплющены проковкой между листами меди. Волластон также



**спроектировал платиновый сифон для этого, и позднее котлы обеспечили продолжительность операции.**

Очевидно, Майлс не произвел приятного впечатления на Волластона, и когда он получил еще один заказа на котел от Пеппера и Смита, производителей серной кислоты в Оулд Форде, на востоке Лондона, он обратился к своему другу Джону Джонсону за помощью. У Джонсона не было возможности и места для решения такой задачи в стенах своих аналитических помещений, и кажется вероятным, что после покупки необходимых 413 унций платины он контролировал работу своего кузена Майлса и обеспечил, чтобы на этот раз была применена более удовлетворительная процедура в соответствии с техническим заданием Волластона. В 1810 году это дело у Майлса шло не особенно успешно, поэтому неудивительно, что он отказался от него и стал пробирщиком в Компании Уважаемой компании золотых дел мастеров.

В тетрадях есть записи относительно еще тринадцати котлов, и сведения о заказах на изготовление десяти котлов Волластон обратился к лондонскому котельщику Джону Кеппу с Чандос Стрит в Ковент Гарден. (этот бизнес позднее стал принадлежать Джоу Кеппу и Эдварду Кеппу, которые называли себя “Медники и мастера по меди и платине”, а в 1854 году это название сменилось на “Бенам и Фрауд, бывшие Р. и Э. Кепп”, и они занимались производством платины еще долго после смерти Волластона). В 1811 году Самуэл Паркс, в химическое предприятие которого входило и производство серной кислоты, купил котел Волластона вместимостью ровно на 30 галлонов. Доказательство проявления огромной заботы и большого интереса, которые Волластон питал к конструкции и эффективности работы своих котлов, можно найти в письме к Парксу в январе 1812 года:

“Теперь, когда большой сосуд применяется у вас уже двенадцать месяцев, есть все основания предположить, что вы уже полностью испытали его достоинства, и я надеюсь, что вы не сочтете неразумным с моей стороны просить вас написать несколько строк по этому предмету, поскольку мне доставило бы удовольствие услышать, что он полностью отвечает вашим ожиданиям....я надеюсь, вас не затруднит дать дополнительную информацию по пунктам экономии, которые, я полагаю, вы уже тщательно подсчитали (экономия времени, экономия топлива, экономия за счет отсутствия убытков из-за поломок, экономия труда), вы бы оказали еще одну услугу своему самому верному и покорному слуге

В. Х. Волластону “ (41)

Относительно ответа Паркса записей нет, но в одной из тетрадей Волластона ниже даты 17 января 1812 года есть короткая запись; “С. Паркс, платиновая реторта удовлетворяет хорошо”, а во втором издании Химических очерков Паркса, опубликованных в 1823 году после того, как Волластон прекратил производить ковкую платину по причине нехватки самородной платины, он писал:

“У меня был один из этих сосудов, и я находил его легким в обращении и очень экономичным,...однако, мне сейчас было бы трудно обеспечить такой сосуд вследствие большой нехватки как сырой, так и самородной платины” (42).

Знаменитая химическая фирма Чарльза Теннанта из Глазго купила первый котел Волластона у Сэндмана после его смерти в 1815 году, и его эффективность привела к

решению купить еще два котла на следующий год, и еще по одному в 1817 и 1818. В записи, сделанной рукой Волластона в феврале 1816, говорится:

“Выпаривание три раза в день и выработка 50 бутылей по 150 фунтов в неделю. Они рассчитывают окупить первичные расходы за два года, купоросное масло теперь по 3¼ шиллинга за фунт.” (43)

Другие платиновые котлы были доставлены Джону Смиту, оставшемуся в живых партнеру компании Пеппера и Смита, Дж.В. Норрису из Галифакса, Джону Маккени из Дублина и Греггу и Бойду из Белфаста, а еще три – Фармеру. Сообщение о том, что платиновый котел и сифон были доставлены производителю кислоты Даблдей и Истербай в Ньюкасл, о чем сообщали Гилберт и другие, оказалось ошибочным, как показал В.А. Кэмбэлл (44), который назвал покупателем расположенное по соседству предприятие Х. Л. Паттисона, изобретателя процесса удаления серебра из свинца.

Всего в этой сфере применения было использовано свыше 7 000 унций платины Волластона. Из записи о котле Фармера, сделанной в блокноте, будет видно, что сосуды изготавливались золотой спайкой отдельных листов платины, которые были расплющены проковкой между листами меди. Когда примерно в 1819 году деятельность подошла к концу, у Волластона было еще семь заказов на руках, которые остались невыполненными, включая запросы от Чарльза Теннанта, Фармера, Маккени и один от Даблдей и Истербай. Однако котел для серной кислоты оставался стандартным продуктом на протяжении более чем столетия, и этот вид химического оборудования изготавливался какой-то период во Франции, а позже в Англии.

## **Другие сферы применения платиновых металлов Волластона**

Помимо лабораторной аппаратуры и бойков ружей, о чем уже говорилось, Волластон ввел несколько других сфер применения платины, в то же время стараясь, хоть и без особого успеха, найти применение своему палладии и родию.

Одной из первых идей для использования поразительных свойств платины, и что потом будет активно претворяться в жизнь другими, заключалась в создании биметаллического термометра. Как обнаружил доктор Чейлкотт (45) в 1807 году в его тетрадах есть ссылки на “два платиновых термометра” и “Платиновый термометр для М. Теннанта”. Очевидно, биметаллические элементы – платина, спаянная с медью и прикатанная – были сделаны Чарльзом Силвестером из Шеффилда, а готовые термометры были сделаны мастером по инструментам Чарльзом Малакрида из Лондонского Хай Холборна.

В тетрадах также есть записи о продаже скромных количеств, платины через Кэрри несколько лондонским золотых дел мастерам и примерно о 3000 унциях некоему Томасу Парсонсу, бирмингемскому золотых и серебряных дел мастеру и также одной партии хирургу стоматологу; Силвестер, как известно, сделал несколько ножей, один из которых – нож для бумаг с рукояткой из слоновой кости – остался в семье Волластонов, а недавно был подарен Музею науки. На нем есть надпись:

“Это лезвие выполнено в платине одной из первой партий, которые были получены В.Х. Волластоном, доктором медицины, и подаренной его брату Ф. Дж. Х. Волластону, который подарил ее своему сыну Ф. Х. Волластону, придав ей эту настоящую форму”.

Другой второстепенной сферой применения, которая остается в практике и сегодня, стало производство очень тонкой проволоки, которая до сих пор известна как проволока Волластона, для окуляров астрономических приборов. Это применение возникло в связи с его живым интересом к астрономии и носило оно скорее филантропический, чем коммерческий характер, с целью повышения точности телескопических измерений. Получить проволоку толщиной всего 1/10 000 дюйма или меньше в диаметре, было, конечно, выше пределов, возможных при обычном волочении проволоки. Отливая расплавленное серебро в цилиндрическую изложницу, в которой он поместил по центру платиновую проволоку, полученную волочением до диаметра 1/100 дюйма, протягивая отвердевший прут до диаметра по возможности самого тонкого, и затем растворяя серебро в азотной кислоте, он смог получить платиновую проволоку с диаметром в пределах 1/10 000 и ниже до - 1/30 000 дюйма. Этот процесс был описан в докладе под названием “Метод волочения сверхтонкой проволоки”, который был заслушан в Королевской академии наук в 1813 году (46), а Ассельман и два его коллеги недавно подробно описали успехи, достигнутые в его экспериментальной работе. (47).

Волластон достиг меньшего успеха, пытаясь найти рынок для своего палладия и родия. В последнем исследовании его работы в этом направлении Ассельман (48) подчеркнул, что эти два металла стали доступными задолго до того, как наука и технология нашла им применение. Из 47 000 унций сырой платины, аффинированной Волластоном в период между 1800 и 1821 годами, он извлек около 300 унций палладия и около 250 унций родия. Первый предлагался в продаже по исключительно высокой цене, и оказалось, что он не имеет свойств, которые могли бы уникально подходить для какого-либо конкретного применения. Самое обычное применение было в форме палладиево-золотых слитков для градуирования астрономических приборов, разработанных в сотрудничестве с хорошо известным мастером инструментов Эдвардом Траутоном. Самым известным примером является большой стенной квадрант, построенный в Гринвиче в 1812 году, а французский мастер-инструментальщик Жан Николас Фортин использовал аналогичный сплав для стенного круга в Парижской обсерватории.

Еще 20 июля 1805 года Ричард Найт купил одну унцию палладия за двенадцать гиней и в скором времени написал Николсону, который включил в августовский выпуск своего Journal следующее замечание:

“Письмом от мосье Найта с Фостер Лейн я информирован, что новый металл, палладий, можно купить на их товарном складе” (49).

Есть записи о небольших объемах продажи палладия Роберту Бингли на Королевский монетный двор и Фредерику Аккаму из Королевского института, и есть еще несколько примеров его применения для производства аналитических разновесов, в соответствии с идеей, выдвинутой Волластоном, для использования особо точных приборов. Один исторический комплект разновесов из палладия, который был обнаружен спустя много лет в Университете Святого Эндрюса, как полагают, был изготовлен для него Джоном Дальтоном, а позже перешел к их общему другу профессору Томасу Томсону (50). Волластон подарил значительное количество палладия Королевскому научному обществу.

Если возможности продажи палладия были слабые, то возможности для родия были еще более обескураживающие. Его невозможно было ни расплавить, ни сделать ковким, и единственный рынок сбыта, который Волластон определил для него – это в виде сплава с оловом в пропорции 4:1 для наконечников ручек, которые он продал мастеру по изготовлению инструментов и весов Томасу Чарльзу Робинсону и который прежде уже покупал платиновые полки для ружей и разновесы для своих весов. Ручка с наконечником из сплава родия и олова, подаренная Волластоном своему другу Сэру Эдварду Кодрингтону в 1822 году, сохранилась в семье, затем была передана в музей науки.

## Процесс Волластона становится открытым

Лишь после того, как в течение последних недель 1828 года Волластон узнал, что умирает, он согласился открыть подробности своего процесса аффинажа платины. Уже не поднимаясь с кровати, он продиктовал своему другу Генри Ворбуртона доклад для Королевской академии наук (28), который подробно излагал результаты его последних процедур, к которым он пришел после тщательной и продолжительной экспериментальной работы. Он прозвучал, как Бейкериянская лекция 20 ноября и был напечатан в начале следующего года, спустя примерно месяц после его смерти. В первых абзацах он выражает неуверенность по поводу того, что сделал все возможное для того, чтобы избежать в прошлом растворения иридия в растворе. Он пытался это сделать, разбавив нужным образом царскую водку, и сейчас рекомендует, чтобы “к каждой используемой мере самой сильной соляной кислоты добавляли равную меру воды; более того, чтобы азотная кислота была концентрированной” Затем он медленно нагревал, постепенно поднимая температуру, чтобы разваривание продолжалось три или четыре дня, постоянно в присутствии излишка самородного металла. Все эти меры принимаются для того, чтобы замедлить растворение иридия. Затем он фильтровал раствор и давал ему отстояться достаточное время. Потом фильтровал снова и добавлял конкретные количества концентрированного раствора нашатыря. Осадок фильтровал и очень тщательно промывал до полного удаления примесей. Затем он подвергал его сжатию и очень осторожно нагревал в графитовом тигле “при таком медленном нагревании, чтобы только удалить весь нашатырь и чтобы вызвать по возможности самое малое сцепление частиц платины, поскольку от этого зависит конечная ковкость продукта. Серый губчатый продукт, если он был приготовлен правильно, будет иметь легкое сцепление, и тогда оператор перетирает его руками в порошок “такой мелкий, чтобы он мог просеяться через мелкое сито.” Более крупные частицы затем измельчают деревянным пестиком, “но ни в коем случае никаким более твердым материалом, который может выгладить частицы платины; поскольку сглаживание в любой степени может помешать сцеплению частиц на дальнейших этапах процесса”. На последних стадиях измельчения добавляют воду для промывания металла и также для сцеживания более мелких частиц. Промывку, взбалтывание и фильтрование повторяют до тех пор, пока не получают однородную пульпу, готовую для следующего процесса. “Для этого требуется латунный цилиндр длиной  $6\frac{3}{4}$  дюйма, слегка суженный внутри и со стальной пробкой на большем конце, которая заходит в цилиндр на глубину одного дюйма. Внутреннюю часть хорошо смазывают, и помещают туда пульпу под водой, чтобы избежать попадания воздуха. Оба конца цилиндра тщательно закрывают и применяют высокое давление специально сконструированным коленорычажным прессом, в котором приложенная сила увеличивается в три и более раз.

Таким образом, получается жесткий агломерат, достаточно твердый, чтобы он при обработке не разрушился. Его медленно нагревают до красного каления на огне, получаемом от сгорания древесного угля, чтобы удалить влагу и произвести еще большее

сцепление. Затем агломерат помещают в вертикальном положении одним концом вверх на слой чистого кварцевого песка на глиняную подставку. Затем накрывают огнеупорным сосудом, так чтобы он не касался агломерата. Все это помещают в самодувную печь на двадцать минут при максимальном нагревании.

“Агломерат теперь вынимают из печи, помещают в вертикальном положении на наковальню, отбивают в горячем положении в направлении сверху тяжелым молотком, чтобы при единственном нагревании эффективно закрыть металл. Если в этом процессековки цилиндр согнется, его ни в коем случае не следует отбивать ударами молотка сбоку, поскольку при такой обработке он непоправимо треснет, но его необходимо выпрямить, нанося удары по краям, умело направляя, чтобы уменьшить выпуклости до получения прямой линии... Как и любому другому металлу при нагревании и ковке, слитку можно придать любую форму. “

В докладе даны указания, как убрать окалину, и подробно описаны свойства, приобретенные платиной после такой обработки. Волластон заявил, что его продукт имеет удельный вес от 21,25 до 21,5; он обнаружил, что прочность на разрыв (предположительно в холоднотянутом состоянии) колеблется от 27 до 36 тонн на квадратный дюйм.



**Мощный горизонтальный пресс, сконструированный Волластоном для сжатия сырой платиновой губки. Он хранится в Виплемском музее истории в Кембридже, но, к сожалению, цилиндр и поршень были потеряны. При применении очень высокого давления получался агломерат платины, достаточно прочный, чтобы выдержать обработку во время операции нагревания иковки.**

Интересно проверить этот процесс с точки зрения современного знания методов аффинажа платины и порошковой металлургии и увидеть, насколько точно в некоторых аспектах Волластон предвидел детали. Во-первых, он применял разбавленную царскую водку при растворении, а также медленное нагревание в присутствии излишков самородной платины. Эта процедура была направлена на уменьшение раствора иридия, и таким образом в основном устранила необходимость отделения его от платины на более позднем этапе. Далее, растворение хлороплатината аммония из разбавленного раствора дает крупнокристаллический осадок, который на медленном обжиге при самой низкой по возможности температуре дает продукт с более скелетообразной структурой и большей поверхностной активностью.

23 (1801) Casts P.  
 in small barrel 13 20 20  
 1. 3.0 broken 21  
 in large barrel  
 Apr. 15 5. 4. 20 snuffed  
 5. 19. 16 rolled well  
 5. 16. 1 split  
 16 5. 2. 0 flaked  
 6. 0. 7  
 H.C. 5. 14. 11 snuffed  
 6 5. 10  
 6. 3. 0 snuffed  
 reduced from 20 by 5 2 17 broken  
 Apr. 29 . . . 5. 16. 7  
 5. 10. 18  
 6. 8. 19  
 small barrel pig 2. 5. -  
 May 7 . . . 6. 7. -  
 6. 3  
 23 5. 6  
 5. 14. 1/2  
 5. 7 1/2  
 5. 2 1/2  
 101 9 1/2

**Волластон приступил к своим попыткам получить ковкую платину в 1801 году, работая в лаборатории, расположенной позади своего дома и с помощью одного из своих слуг Джона Дауса. В этой записи своих многочисленных попыток в том году говорится, что его так называемые “отливки” страдали от многих механических дефектов во времяковки. Конечно, это было до открытия и выделения иридия, осмия, палладия и родия.**

Через сто лет после лекции Волластона высококвалифицированный работник в данной области – Дж.С. Стрейчер, главный металлург Американского предприятия по выпуску платины (51) добавил свою оценку его достижения, выделяя следующие пункты:

Измельчение губки в порошок, применяя такое давление, какое необходимо, особенно избегая любого контакта с металлом, ведет к минимальной холодной обработке на частицах металла. Любая агломерация разглаживанием особенно вредна. Проявляя внимание к этому аспекту, сохраняют максимальную поверхностную активность частиц.

Доведение губчатого порошка до однообразной крупности просеиванием и декантированием и последующей обработкой водой обеспечивает удаление почти всех следов солей.

Образование агломерата из губки под водой позволяет избежать попадания газов.

Очень медленная сушка влажного агломерата, затем равномерное нагревание до 800 – 1000°C обеспечивает максимальное сцепление во время следующей операции.

Ковка агломерата при максимально возможной температуре завершает процесс и дает тот высококовкий металл, который принес Волластону известность.

Предположение о том, что недостаточно внимания было уделено удалению иридия, привело к широко распространенному мнению, что присутствие следов иридия было причиной дефектов в продуктах первых работников.

Это, как недавно подчеркнул доктор Дж. С. Частон (52), просто неправда, и Волластон, наверняка знал об этом, поскольку трудно представить, чтобы он, так тесно работающий со Смитсоном Теннантом, открывшим иридий, не наблюдал его действие в качестве легирующего элемента с платиной. Смеси порошков платины и иридия можно объединить, и работать с ними, как и с чистой платиной, и в течение многих лет порошковая металлургия была предпочтительным методом подготовки сплавов, содержащих от 5 до 30 процентов иридия. Частон предположил, что эта довольно озорная попытка набросить завесу секретности на вопрос совершенства порошковой металлургии является очень характерным примером любви Волластона к небольшим мистификациям. Однако на самом деле в докладе Волластона практически нет объяснения, как ему удавалось избегать трещин, разрывов и обжатых образцов, о которых он писал в своих тетрадах.

Тем не менее, не может быть сомнений, что он получил лучшую платину из всего того, что была получена до него, и суждено было пройти многим годам, а может быть и целому веку, прежде чем была получена платина, эквивалентная по качеству.

К сожалению, через несколько лет после его смерти было высказано предположение, что его успех является плодом не только его усилий, и что он обязан некоторыми своими фундаментальными принципами другому человеку. Эта история попала в ряд учебников и энциклопедий, которые до сих пор иногда цитируют, поэтому здесь следует установить факты. Томас Кок, работа которого была описана в предыдущей главе, якобы заявлял, что метод продолжительного давления на губку платины был предложен им Волластону во время его посещения лаборатории Вильяма Аллена. Теперь мы уже знаем, как метод сварки губчатой платины горячей ковкой постепенно развивался, переходя от одного исследователя к другому, и каждый добавлял немного нового к этому методу. Де Милли сдавливал горячий металл железным прутком; Джанети ударял о свои раскаленные плавы пестиком; Эльер и Шабане “измельчали” горячую губку железным пестиком; Рошон заворачивал губку в кусок фольги и затем отбивал ее в горячем состоянии «клеимителем», а Ричард Найт утрамбовывал свой осадок в глиняном конусе, когда его постепенно нагревали, доводя до белого каления. Метод Кока состоял в том, чтобы сжимать губку в холодной состоянии и не методом простого утрамбовывания, а под значительным механическим давлением в винтовом прессе. Гилберт нашел запись в бумагах Волластона в Кембридже без даты, но он полагает, что, скорее всего, она была написана в ноябре 1800 года, в которой Волластон задает себе вопрос, не следует ли металл “подвергнуть существенному сжатию перед ковкой” (1). Этим доказывается, что идея была у него в голове еще тогда, когда Кок был школьником, и Гилберт также нашел запись о покупке вместе со Смитсоном Теннантом двух прессов еще в 1801 году. Несомненно, мощность прессов со временем становилась больше, пока не был получен уровень, о котором говорится в бейкерианской лекции. В то же время постепенно стало ясно, что Волластон применял холодное сжатие к своему порошку в мокром состоянии. Первое упоминание о “шламе” было обнаружено в тетрадях Гилбертом, датированное августом 1802 года (1). Из этих данных читатель может судить сам о том, насколько много Волластон узнал от Кока, если вообще что-то узнал. А если все же такое могло быть, надо помнить, насколько незначительную роль играло во всем процессе Волластона это холодное сжатие, и как велика роль других деталей в успехе этого процесса. В корне неправильно предполагать, что успехом Волластон обязан Коку, и что он был истинным первооткрывателем данного процесса., Ранними публикациями отчета о своей работе Кок сыграл свою роль в развитии данного метода, но очевидно, что Волластон, по уровню своего знания и опыта уже был далеко впереди Кока во время визита Волластона в Плау Корт, и он, возможно, узнал мало или вообще ничего не узнал нового из того, что он там увидел.

## **Заключение**

Положительные качества, которые умножились в результате работы Волластона и Смитсона Теннанта, его партнера в течение первых лет, уходили корням, прежде всего, в их аналитическую работу и определению палладия, родия, иридия и осмия. Впервые почти полностью был открыт фактический состав самородной платины, что дало возможность отделить эти пять элементов от платины. Дорога к получению стандартного продукта была проложена, и таким образом упростились дальнейшие процессы производства, хотя потребовались еще долгие годы работы, которую предстояло выполнить другим исследователям, прежде чем практические уроки стали частью обычного процесса аффинажа и массового производства.



Письмо от Берцелиуса своему другу Александре Марсету является всего лишь одним свидетельством уважения, которое к Волластону питало научное сообщество. Он встречался с Волластоном во время посещения Лондона в 1812 году, и в письме Бертоллету в Париж он пишет:

“Но больше всего я ценю личное знакомство с замечательным исследователем Волластоном...Я уверен, что среди химиков, которые находятся в расцвете сил в настоящее время, нет такого человека, кого можно было бы сравнить с Волластоном по глубине и точности ума, а также по изобретательности, и все это сочетается в нем с благородными манерами и истинной скромностью” (53)

В начале 1829 года Берцелиус писал своему бывшему студенту Айлсхардту Мишерлиху, который в то время был профессором химии в Берлине:

“Смерть Волластона печалит меня. Его спецификации для производства ковкой платины получали одновременно с известием о его смерти”.

Его достижения отмечались в 1953 году – 150-десятой годовщины открытия палладия – большой выставкой в Лондоне, организованной Институтом металлургов при поддержке Baker Platinum, Johnson Matthey, Mond Nickel Company и Sheffield Smelting Company; на этой выставке было собрано многие из предметов, произведенных им, и других памятные вещи.

Его партнер Теннант, человек порывистой гениальности, играл все меньшую и меньшую роль в работе с платиной после первых лет совместной работы, но, несомненно, был движущей силой в начале всего исследования. В 1813 году он был назначен профессором химии в Кембридже и в начале июля того же года, он, возможно, получил некоторое удовлетворение, проведя два дня в доме Джона Джорджа Чилдрена (1777-1852) в Тонбридже города Кенте, где у него была частная лаборатория, оборудованная, помимо многого другого, и огромной батареей.

20 июня Теннант писал Берцелиусу о своих мыслях по поводу первого раздела лекций и своем выборе “гальванической машины” и далее он пишет:

“Второго числа следующего месяца я собираюсь в дом мистера Чилдрена, чтобы посмотреть машину, пластины которой составляют 16 квадратных футов. Целью является получение очень высокой температуры, и я попробую ее действие на иридии, к которому не прикоснется пламя, усиленное даже с помощью кислородом” (55)

Тридцать восемь ученых, включая Дэйви, Волластона, Теннанта, Хатчета и Алена, в тот вечер вместе пообедали, провели вместе вечер, а утром они успешно расплавили небольшой кусок иридия – современное величина его точки плавления равняется 2443oC – пропуская через него ток высокого напряжения, вырабатываемый батареей (56).

К сожалению, Теннант дал лишь один курс лекций в Кембридже. Воспользовавшись воцарением мира после отречения Наполеона в 1814 году, он снова провел несколько месяцев в путешествиях по Франции, но во время конной экскурсии на обратном пути в Булон в феврале 1815 года он погиб в результате несчастного случая. Его трагическая смерть в возрасте всего 53 лет была несчастьем не только для Кембриджа, но и для науки в целом.

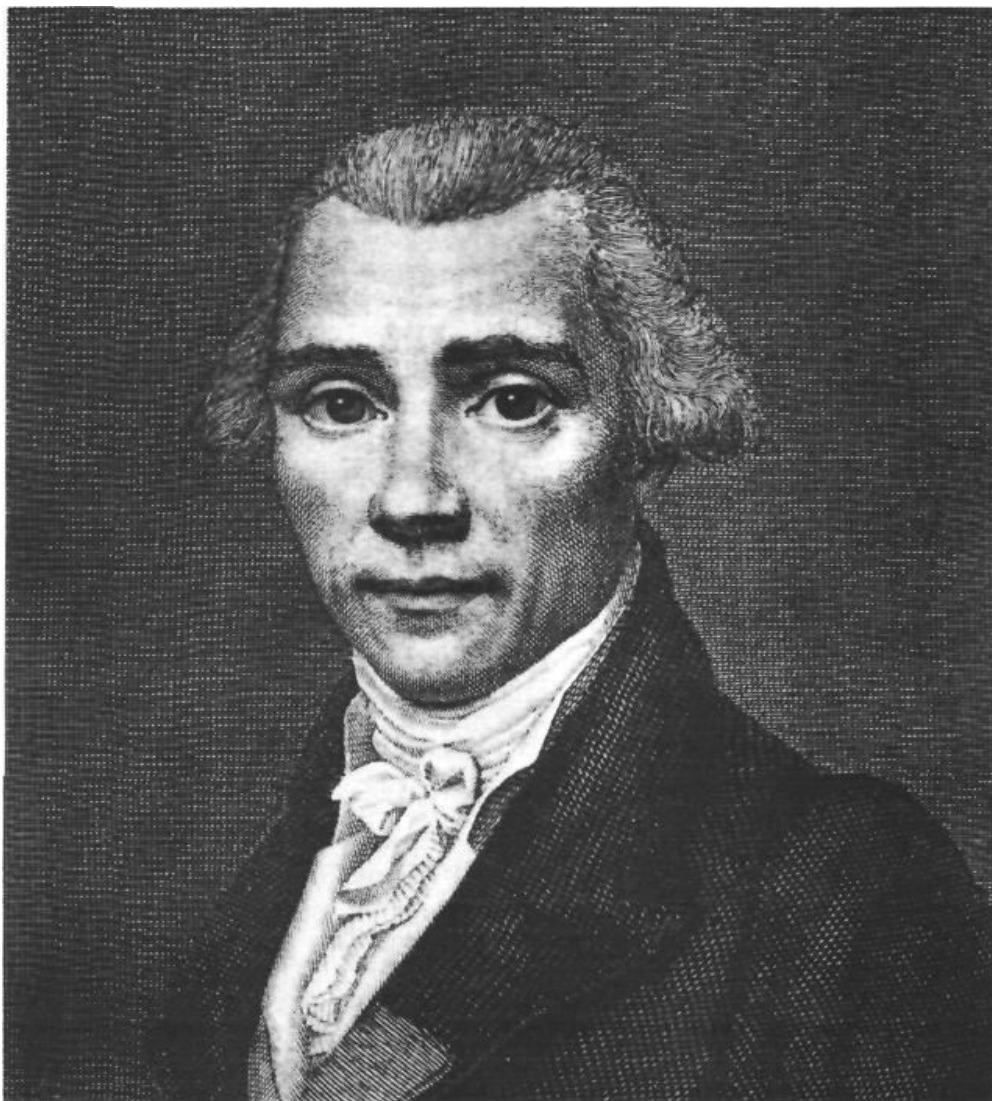
Восхищение, которое Волластон чувствовал по отношению к Теннанту, было глубоким, и однажды он выразил свое неуверенность по поводу того, что он когда-либо может стать равным ему как химик; но там, где Волластон проявлял упорство и умение владеть собой, Теннант проявлял апатию и нерешительность. Тем не менее, его влияние на Волластона было значительным, хотя это и не всегда признают.

## Библиография к главе

- 1 L. F. Gilbert, *Notes & Records Roy. Soc.*, 1952, **9**, 311–332
- 2 M. C. Usselman, *Platinum Metals Rev.*, 1978, **22**, 100–106
- 3 J. A. Chaldecott, *Platinum Metals Rev.*, 1979, **23**, 112–123
- 4 A. E. Wales, *Nature*, 1961, **192**, 1224–1226; *The Life and Work of Smithson Tennant*, forthcoming
- 5 D. McDonald, *Notes & Records Roy. Soc.*, 1962, **17**, 77–94; *Platinum Metals Rev.*, 1961, **5**, 146–148
- 6 L. B. Guyton de Morveau, *Chem. Ann (Crell)*, 1786, (i), 156–157
- 7 Smithson Tennant. *Phil. Trans.*, 1797, 219–221
- 8 M. C. Usselman, *Ann. Science*, 1978, **35**, 551–579
- 9 H. V. Collet-Descotils, *Ann. Chim.*, 1803, **48**, 153–176; *J. Nat. Phil. Chem. Arts (Nicholson)*, 1804, **8**, 118–125
- 10 A. F. Fourcroy and N. L. Vauquelin, Abridged in *Ann. Chim.*, 1803, **48**, 177–183; in full in *Ann. Chim.*, 1804, **49**, 188–218
- 11 Smithson Tennant. *Phil. Trans.*, 1804, **94**, 411–418
- 12 A. F. Fourcroy and N. L. Vauquelin, *Ann. Mus. Hist. Naturelle*, 1806, **7**, 401–409
- 13 L. Brugnatelli, *J. Chim. de Van Mons*, 1803, **4**, 357–358
- 14 C. Frondel, *Mineral. Mag.*, 1972, **38**, 545–550
- 15 J. Nicholson, *J. Nat. Phil. Chem. Arts, (Nicholson)*, 1803, **5**, 136
- 16 R. Chenevix, *Phil. Trans*, 1803, **93**, 290–320
- 17 R. Chenevix, *Ann. Chim.*, 1803, **47**, 151–202; *J. des Mines*, 1803, **14**, 372–408; *J. de Phys.*, 1803, **57**, 127–139, 217–218; *Neues Allg. J. Chem.*, 1803, **1**, 174–212
- 18 N. L. Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1803, **46**, 333–337
- 19 V. Rose and A. F. Gehlen, *Neues Allg. J. Chem.*, 1803, **1**, 529–547
- 20 J. B. Richter, *Neues Allg. J. Chem.*, 1803, **1**, 547–554
- 21 M. H. Klaproth, *Ann. Chim.*, 1804, **49**, 255–256
- 22 J. B. Trommsdorff, *Neues Allg. J. Chem.*, 1804, **2**, 238–239
- 23 *J. Nat. Phil. Chem. Arts (Nicholson)*, 1804, **7**, 75
- 24 R. Chenevix, *Phil. Trans*, 1805, **95**, 104–130
- 25 W. H. Wollaston, *Phil. Trans*, 1804, **94**, 419–430
- 26 W. H. Wollaston, *J. Nat. Phil. Chem. Arts (Nicholson)*, 1805, **10**, 204–205
- 27 W. H. Wollaston, *Phil. Trans*, 1805, **95**, 316–330
- 28 W. H. Wollaston, *Phil. Trans*, 1829, **119**, 1–8
- 29 M. C. Usselman, *Ann. Science*, 1980, **37**, 253–268
- 30 D. McDonald, *The Johnsons of Maiden Lane*, London, 1964
- 31 Letter from Johnson to his son Charles dated April 22nd 1814 in the possession of the Johnson family
- 32 P. N. Johnson, *Phil. Mag.*, 1812, **40**, 3–4
- 33 J. A. Chaldecott, *Platinum Metals Rev.*, 1981, **25**, 163–172
- 34 J. A. Chaldecott, *Platinum Metals Rev.*, 1979, **23**, 112–123
- 35 British Museum (Natural History), Sir Joseph Banks Correspondence, Dawson Turner Collection, **15**, 338–340

Formatted

- 36 J. Kidd, *J. Nat. Phil. Chem. Arts (Nicholson)*, 1806, **14**, 134–140
- 37 H. G. Söderbaum, Jac-Berzelius Brev, Uppsala, 1921, **4**, (i), 45
- 38 I. E. Cottington, *Platinum Metals Rev.*, 1981, **25**, 74–81
- 39 S. Parkes, *Chemical Catechism*, 2nd edn., London, 1807, 368–369
- 40 Letter from Wollaston to Farmer now in the Library of the Science Museum, London, MS 3d–14
- 41 Letter formerly in the Newell History of Chemistry Collection, University of Boston, quoted by P. T. Hinde, *J. Chem. Ed.*, 1966, **43**, 673–676
- 42 S. Parkes, *Chemical Essays*, 2nd edn., London, 1823, 535
- 43 Wollaston MSS., Notebook H, 4
- 44 W. A. Campbell, *The Chemical Industry*, London, 1971, 20
- 45 J. A. Chaldecott, *Ann. Science*, 1971, **27**, 409–411; *Platinum Metals Rev.*, 1972, **16**, 57–58
- 46 W. H. Wollaston, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1813, **103**, 114–118
- 47 L. L. Coatsworth, B. I. Kronberg and M. C. Usselman, *Hist. Technol.*, 1981, **6**, 91–111
- 48 B. I. Kronberg, L. L. Coatsworth and M. C. Usselman, *Ambix*, 1981, **28**, 20–32
- 49 *J. Nat. Phil. Chem. Arts (Nicholson)*, 1805, **11**, 304
- 50 J. S. Fonda, *Hexagon*, 1924, **15**, 81–82
- 51 J. S. Streicher, in *Powder Metallurgy*, ed. J. Wolff, Cleveland, 1942, 16
- 52 J. C. Chaston, *Platinum Metals Rev.*, 1980, **24**, 70–79
- 53 H. C. Söderbaum, Jac-Berzelius Bref, Upsalla, 1912–1914, **1**, 40–42
- 54 *Platinum Metals Exhibition, The Institution of Metallurgists*, London, 1953
- 55 Unpublished letter in archives of the Swedish Academy of Sciences, by courtesy of Dr. A. E. Wales.
- 56 Anon, *Life of William Allen with Selections from his Correspondence*, London, 1846, **1**, 67



**Никола Луи Вуклен**  
**1763-1829**

**Вуклен, помощник Форкроя, а позднее его партнер, был первоклассным экспериментатором, химиком-аналитиком и первооткрывателем берилла и хрома. После длительной серии исследований по составляющим самородной платины он стал сотрудничать с двумя коммерческими компаниями, которые занимались аффинажем платины и изготовлением изделий из нее.**

## 10 Платина в послереволюционной Франции

*“Сегодня платина приобрела ковкость, в которой, ей, как кажется, отказала природа; она вошла в область полезных искусств, и преимущество Франции состоит в том, что она обеспечила ею весь мир”.*

*Жан Пьер Жозеф Дарсе*

К 1795 году худшие крайности Французской революции были преодолены, и стало очевидным, что наступила новая фаза в развитии чистой и прикладной химии. Арест Лавуазье и его казнь в 1794 году лишила Францию ее величайшего химика, а все те исследователи, кто работал с платиной, к этому времени уже перешли к другим делам. Однако Гайтон де Морве – теперь просто гражданин Гайтон – по-прежнему проявлял активность и продолжал оставаться деятельным на протяжении эпохи Наполеона, а Бертолетт возглавлял новое поколение химиков, куда входил и Форкрый, а немного позже его протеже и последователь Вуклен; им обоим еще предстоит, так или иначе, участвовать в непрерывающейся работе с платиной и ее металлами-спутниками.

Эти ученые приняли и распространили новую систему химии Лавуазье, и тот факт, что Наполеон Бонапарт оказывал покровительство науке, а также развитие промышленной химии в силу экономического давления республиканцев и Наполеоновских войн – все это вкуче привело к периоду огромной научной активности во Франции, и в этом контексте удалось достичь дальнейших успехов в понимании природы платины и ее производстве.

### Новые метрические стандарты

Одним из последних занятий Лавуазье стала новая метрическая система весов и мер и его предложение кислородно-доменной печи, в которой можно было расплавить большое количество платины для получения стандартов метра и килограмма. Форкрый был также связан с Комиссией мер и весов, и в октябре 1793 года он представил правительству отчет о ходе ее работы и предстоящих расходах, подробности которых он, по-видимому, получил по большей части от Лавуазье. В заключение этого отчета он пишет:

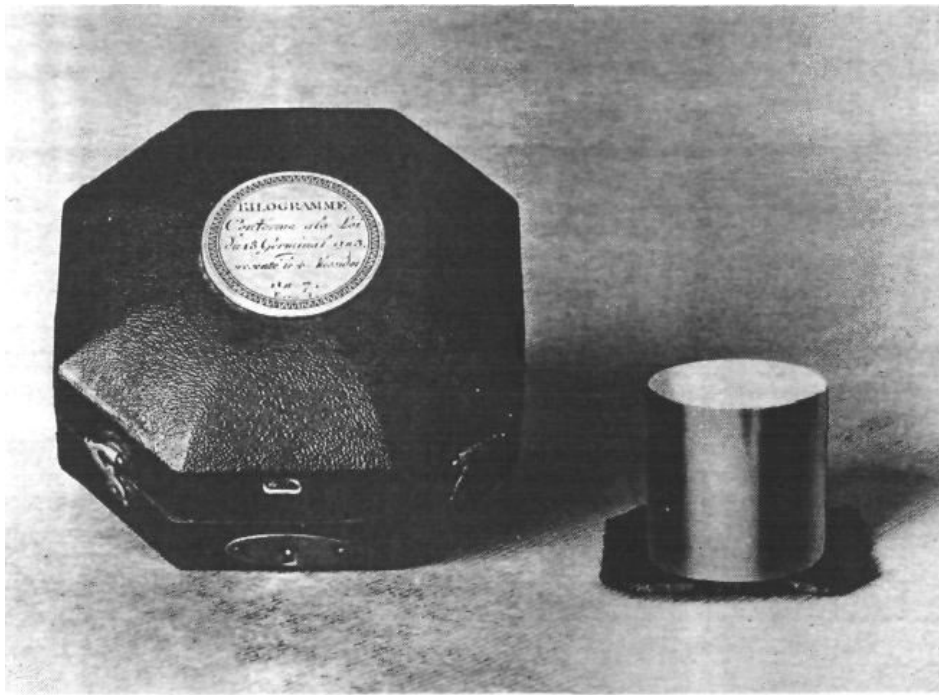
“Комиссия, занятая выбором металла, наиболее подходящего для стандартов, вынесла решение, что оригиналы стандартов, которые будут храниться в помещении

Национальной Конвенции, должны быть изготовлены из металла, известного своей чрезвычайной долговечностью, и наименьшей зависимостью от изменчивости времени и погоды, и они предлагают применить платину, в этом отношении превосходящую все другие известные металлы; платина в высшей степени обладает всеми качествами, которые были бы желательны для производства постоянных стандартов.”

Без Лавуазье и его печи Комиссии пришлось теперь обратиться к Марку Этьену Джанети, который, как написано в главе 5, благоразумно покинул Париж в 1794 году, и призвать его вернуться из Марселя. Он прибыл в сентябре 1795 года, заняв помещение, в котором первоначально находилось Аббатство Святого Германа, а в период революции - фабрика по производству селитры, и это помещение приобрело для него впоследствии особую важность (2).

Комиссия весов и мер выдала ему 200 марков (чуть меньше 50 килограммов) самородной платины, установив плату 15 франков за изготовление одной унции, указав норму лома 25 процентов. Джанети приступил к работе в ноябре 1795 года, по-прежнему применяя свой метод с мышьяком, и в течение следующих трех лет он получил четыре метра и четыре килограммовых веса, а окончательно их корректировали известный мастер по изготовлению инструментов Николас Фортин и инженер Этьен Ленуар. По одному стандарту торжественно поместили в Архивы Республики в июне 1799, и они до сих пор известны как “Архивные метр и килограмм”. Другие стандарты по-прежнему находятся в Париже. Вы можете здесь видеть килограммовый стандарт. А метр – это плоская полоса шириной 25,3 миллиметра и толщиной 4 миллиметра, длина определяется как расстояние между ее концами, но сейчас на нем видны следы износа. Окончательный отчет по всей этой работе был представлен в октябре 1801 года физиком Матурином Жаком Бриссоном, математиком Андре Мари Лежендром и Гайтоном под названием “*Sur le Travail du Platine pour les Etalons des Poids et Mesures par le Citoyen Janeti*” (3). В нем они цитируют утверждение Джанети о том, что ему пришлось изготовить тридцать килограммовых весов, чтобы получить четыре хороших стандарта, и заявляют, что уплатили ему 2620 франков наличными и еще 1260 франков после того, как он закончил ремонт одного стандарта веса, который повредил Фортин в результате своей калибровки.

После всех этих трудов Джанети вернулся к своей обычной работе ювелира и мастера по металлу, и, как мы увидим позже в этой главе, достиг еще большей славы как изготовитель платины.



Стандарт килограммового веса, который известен как Архивный килограмм, изготовленный из платины Марком Этьеном Джанети в 1798 году. На табличке, прикрепленной к футляру, читаем, пользуясь календарем Французской революции: "Kilogramme Conformé à la loi du 18 Germinal An 3, présenté le 4 Messidor An 7".

## Медаль Campo Formio



Медаль Campo Formio, спроектированная Бенджамином Дувивье и отчеканенная в платине в 1798 году в ознаменование победы Бонапарта в его Итальянской кампании. Он изображен во время возвращения с оливковой веткой в высоко поднятой правой руке; Беллона и Пруденс ведут его лошадь, Виктория держит над его головой лавровый венок, а в руках у нее статуя Аполлона Бельведерского.



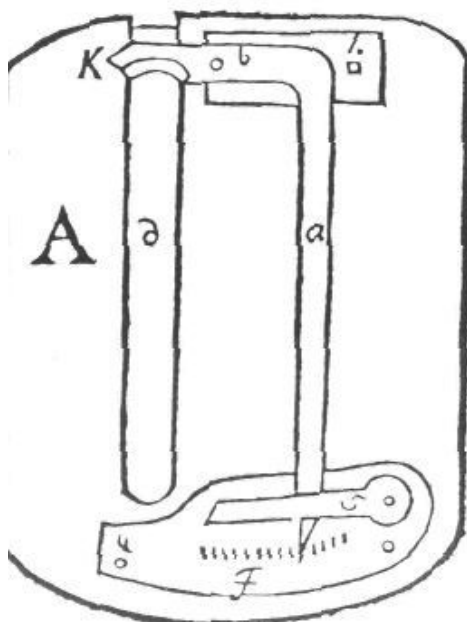
После основания в 1795 году Национального института науки и искусства, появилось место для проведения собраний ученых, а также историков и литераторов, и Первый класс был предназначен для ученых, заменив Академию наук, которая была запрещена в 1793. Именно в эту организацию был избран молодой Бонапарт в 1797 году после своего возвращения из успешно проведенной Итальянской кампании, закончившейся подписанием договора в Кампо Формио, деревушке возле Удин. В ознаменование этой победы была выпущена большая платиновая медаль по рисунку Бенджамина Дувивье, бывшего медальера короля Людовика XVI, и подарена Институту, который, в свою очередь, подарил ее Бонапарту в октябре 1799 года после его возвращения из Египта. На медали, представленной здесь, изображен Бонапарт после своего триумфального возвращения из Итальянской кампании. Ее диаметр составляет 57 миллиметров, а вес – 173 грамма. Платина идеально передает рисунок, но на обратной стороне можно видеть трещину.

## Более поздняя работа Гайтона де Морве

Начало работы Гайтона де Морве, связанной с платиной, и его вклад в изучение ее физических свойств были описаны в главе 7. В 1791 году он уехал из Дижона в Париж после того, как был избран в Национальную Ассамблею, и остался членом Конвенции; как член Комитета общественной безопасности в 1794 году он активно занимался учреждением *École Polytechnique* – первого в мире технологического колледжа - в котором он стал одним из профессоров химии (4). В 1799 году он был назначен Администратором Монетных дворов, общее их число составляло девять, и здесь, возможно, вдохновленный примером Исаака Ньютона, который был начальником Королевского монетного двора с 1696 до самой своей смерти в 1727, он заинтересовался деятельностью фальшивомонетчиков и лично расследовал возможность применения платины для подделки золота. В статье 1803 года он описал серию экспериментов с золотыми сплавами по определению влияния добавок платины на цвет и удельный вес сплавов, также подчеркнув, что факт нанесения тонкого слоя золота на платиновую монету можно легко обнаружить, обработав ее каплей царской водки, которая обнажит серый цвет платины (50). В заключении он пишет:

“ Насколько быстро фальшивомонетчики находят способы совершенствования своего пагубного искусства, настолько же быстро находятся и средства дискредитации их подделок”.

Гайтон также интересовался измерениями высоких температур в промышленных печах и печах для обжига, и в 1803 году он представил Первому классу Института пирометр, который он изобрел, применив принцип расширения платинового стержня (6). Этот инструмент более полно описывает доктор Дж.А. Чейлдкотт (7), а на рисунке, который представлен здесь, вы можете видеть конструкцию пирометра, воспроизведенного по немецкому описанию пирометра (8), в оригинале же статьи рисунок не приводился.



### **Платиновый пирометр Гайтона де Морве**

Первый пример из многочисленных применений платины при измерении высоких температур. Этот пирометр был сконструирован Гайтоном де Морве в 1803 году. Платиновый стержень длиной 45 миллиметров, укрепленный в бороздке, образованной в огнеупорной глине, своим свободным концом соприкасается с коротким плечом изогнутого рычага, а длинное плечо служит стрелкой, которая движется по градуированной шкале; все части изготовлены из платины. Таким образом, тепловое расширение стержня служит индикацией температуры. В более поздние годы Гайтон модифицировал и усовершенствовал конструкцию своего пирометра.

В дальнейшей исследовательской работе в 1809 году Гайтон рассматривал предел прочности на растяжение группы металлов, включая платину (9). Он определил вес, который выдержал бы отрезок проволоки каждого металла диаметром 2 миллиметра прежде, чем разорвется, и железная проволока рвалась, когда была приложена нагрузка в 250 килограммов, медная – 137 и платиновая – 125 килограммов. В конце своей статьи он дает комментарий, который был оценен по достоинству лишь через сто лет:

“Сила сцепления уменьшается несущественно, пока ковкость металла позволяет его частям скользить по поверхности друг друга без разрыва”.

## **Химия платиновых металлов**

В главе 9 в связи с открытием Смитсоном Теннантом иридия и осмия была сделана ссылка на работу, выполненную почти одновременно во Франции Дескотилом, а также совместно Вукленом и Форкроем, имеющую дело с составными компонентами

самородной платины. Дескотил исследовал ход изменения цвета в осадке, образованном при добавке нашатыря к раствору в царской водке, и сделал вывод, что присутствует какое-то новое вещество, но он не изолировал его и не дал ему названия (10). К Форкрою и Вуклену Институт обратился с просьбой проверить очищение платины методом, предложенным Мусиным-Пушкиным, а также аргументы Чиневикса относительно состава палладия, и они также сделали заключение, что присутствует новый и неизвестный металл (11). Фактически они наблюдали некоторые свойства иридия, но снова не предложили для него никакого названия; также заметили они и летучее вещество, полученное из нерастворимого осадка, которое раздражает глаза и дыхательные пути и которое, как они полагали, является окисью уже описанного металла. В своей статье 1804 года Смитсон Теннант четко идентифицировал и дал название как иридию, так и осмию – металлу с летучим оксидом – и это объявление ускорило работу французских химиков.

Когда в июне 1805 года это известие дошло до Вуклена, он как раз собирался уезжать в Марсель для встречи с Форкром, а оттуда он написал своему коллеге Бергману в Музей естественной истории и попросил начать работать над различными проблемами, а далее он пишет:

“Я также прошу Вас продолжать экспериментировать с платиной и постараться выяснить, содержит ли она два металла или только один. Абсолютно важно прояснить этот вопрос и признать нашу ошибку, если мы ее сделали.” (12)

Форкрой и Вуклен должным образом продолжали свою работу, и в докладе, который был заслушан в Институте в марте 1806 года, они еще раз рассмотрели свойства всех четырех вновь открытых элементов: иридия, осмия, палладия и родия, признав работу Теннанта более точной (13), хотя их собственная экспериментальная работа была также точной и подробной. В последнем кратком замечании они также признали вклад Дескотилиа на ранних стадиях этих открытий (14).



**Ипполит Виктор Колле-Дескотиль**

**1773-1815**

Будучи в молодости студентом Вуклена, Дескотиль был приглашен Бертолле и Монгом войти в состав научной группы, которая сопровождала Наполеона Бонапарта во время его экспедиций в Египет. По возвращению он получил назначение в Горную школу, с которой связал свою дальнейшую карьеру. Он первым исследовал причину изменения цвета в солях платиновых металлов и также изобрел экономичный процесс аффинажа.

Фотография предоставлена Горной школой и профессором Морисом Кросландом.

Дескотиль был членом группы ученых, во главе с Бертолле, которая сопровождала Бонапарта в Египет в 1798 году, и по возвращению он был назначен руководителем лаборатории в Горной школе. Его продолжительная дружба с Бертолле стала причиной того, что он получил приглашение стать членом Société d'Arcueil, основанной Бертолле и Лапласом в 1807 году; это общество представляло собой полуофициальную организацию выдающихся ученых, которые собирались и проводили исследовательскую работу в загородном доме Бертолле возле Парижа, и эта работа стала предметом подробного изучения, проведенного профессором Морисом Кросландом (15). В первые годы ее существования Дескотиль прочитал доклад "Об очистке платины" (16), в котором он предложил экономный способ применения царской водки и средство уменьшить количество иридия, выпавшего в осадок вместе с платиной. Вместо растворения самородной платины непосредственно в кислотах, он предложил сплавить ее с цинком и затем удалить последний серной кислотой, оставляя мягкий остаток платиновых металлов, которые можно эффективно обработать половиной количества

царской водки, необходимого в случае прямого воздействия. Он также отметил, что экономичнее сначала налить азотную кислоту на металл, постепенно добавляя хлористоводородную кислоту, пока воздействие не прекратится.

Чтобы более эффективно отделить иридий после фильтрования всего количества нерастворимого черного порошка, он испарял раствор “до идеально сухого состояния”. При добавлении небольшого количества воды золото и некоторое количество палладия остается нерастворенным. Остаток палладия выпадает в осадок под воздействием цианистой ртути, как предлагал Волластон, а железо и неблагородные металлы – карбонатом соды. Фильтрат всего этого превращали в щелочной дополнительный количеством соды и затем “оставляли на некоторое время на воздухе, и иридий отделялся в виде зеленого отстоя”; этот процесс можно было ускорить нагреванием до 50°C. После фильтрации платину осаждали нашатырем, как обычно, промывали несколько раз в небольших количествах воды и восстанавливали в металлическую форму. Дескотиль заявил, что платина получена “в самом чистом состоянии, какое известно в данный период”.



**Антуан Франсуа де Форкрой**  
**1755 – 1809**

Форкрой был профессором химии на протяжении более двадцати пяти лет в Jardin du Roi, переименованный в Музей естественной истории после Французской революции. Он занимал несколько других академических постов за время своей блестящей карьеры. Большую часть своей исследовательской работы он проводил в сотрудничестве с Вукленом, который получил назначение в Музей естественной истории в 1804 году. Вместе они исследовали нерастворимый осадок самородной платины, но не достигли таких успехов, как англичанин Смитсон Теннант в определении иридия и осмия. На этом портрете работы известного французского художника Давида он указывает на том своего классического труда *Système des Connaissances*, который был опубликован в 1800 году. Когда Форкрой умер, названия его работ были выгравированы на платиновой пластинке, подвешенной на платиновой цепочке, которую надели ему на шею перед тем, как похоронить.

Спустя какое-то время после смерти Форкроя в 1809 году, Вуклен, который по-прежнему работал в Музее естественной истории, прочитал еще два доклада в Институте, первый – в 1813 году по палладию и родию (17), второй – в начале 1804 года по иридию и осмию (18). В первом докладе он, проявив благородство, отдает должное первооткрывателю этих двух металлов:

“Хотя мосье Волластон использовал в своей работе только 1000 гранов самородной платины и в его распоряжении было всего по 6 или 7 гранов (половина грамма) каждого из этих новых металлов, все же он смог узнать их основные свойства, за что надо воздать безграничные почести его проницательности, поскольку поначалу все это казалось совершенно невероятным. С моей стороны, хотя я работал с количеством почти 60 марков (15 килограммов) сырой платины, я столкнулся с многочисленными трудностями при отделении именно палладия и родия от платины и других металлов, которые присутствуют в этом минерале, а также при получении их в абсолютно чистом виде”.

Во второй статье, посвященной подробному описанию отделения иридия и осмия и их свойствам, он снова выражает признательность первооткрывателю этих новых элементов, которые “мы, то есть мосье Форкрой и я, принимали за две разновидности одного уникального вида”. К сожалению, он приписал синий цвет раствора, который он получил в этой работе, иридию, таким образом, упустив возможность открыть шестой платиновый металл – рутений - который был открыт лишь в 1844 году.



**Лекционный театр и химическая лаборатория Музея естественной истории, бывший Jardin du Roi, где Форкрой и Вуклен провели большинство своих совместных исследований. После смерти Форкроя в 1809 году Вуклен продолжал публиковать результаты своей работы по аффинажу иридия, осмия, палладия и родия, а также и по изучению их свойств.**

Другой помощник Вуклена и кузен Форкроя Андре Лужер (1770-1832) также заинтересовался осмием и в 1813 году прочитал в Институте доклад, посвященный новому методу отделения осмия от самородной платины в большем количестве, чем ранее и более экономичным способом.

## **Производственная деятельность отца и сына Джанети**

После завершения напряженной работы по изготовлению стандартов метра и килограмма Марк Этьен Джанети вернулся к изготовлению платиновых ювелирных украшений и еще более расширил свою деятельность по изготовлению химической аппаратуры. На выставке в Париже в 1802 году он продемонстрировал свои образцы продукции и получил серебряную медаль. Его новый дом и фабрика находились на Ру Коломбьере, которая сейчас носит название Ру Жакоб, что между Сеной и Бульваром святого Германа, и здесь в 1800 году Форкрой и Вуклен купили соседнюю фабрику для производства чистых химических продуктов, совместно с Джанети используя колодец и насос на общем дворе (20). Возможно, в таком соседстве были заинтересованы оба профессора, и в равной степени они, должно быть, вдохновляли Джанети на работу с платиной. Действительно, есть одна ссылка на то, что "ему помогал советами великий химик Вуклен" (21).

В 1801 году в Париже появилась новая организация - Общество содействия национальной промышленности (Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale), по

модели Британского общества содействия искусству, производителям и торговле, которое было основано в 1754 году, а в описываемый период было известно как королевское общество искусств. Был назначен комитет по прикладной химии, куда вошли Форкрой, Гайтон де Морве, Вуклен и Дескотиль, а председателем стал Бертоллет, и в нескольких отчетах этого комитета в течение следующих пятнадцати лет содержалось большое количество информации относительно деятельности самого Джанети, а также деятельности его сына Франсуа Жозефа Марка Джанети, который также вступил в бизнес и позднее стал его последователем.

В 1810 году в сообщении Дж.П.Дж Дарсе для Общества говорилось:

“Мосье Джанети, которому мы отдаем должное за то, что он применяет лучший процесс из существующих в настоящее время, за его метод обработки и получения ковкой платины, со времени последнего публичного заседания представил Обществу различные изделия из этого металла, заслуживающие самого полного внимания; вы поручили Комитету по прикладной химии проверить эти предметы, и от имени Комитета я сейчас делаю это сообщение.

Мосье Джанети представил вам:

Десять платиновых медалей с одинаковым диаметром, но различного типа.

(2) сосуд в форме ведерка диаметром 189 миллиметров и глубиной 135 миллиметров, который он выправлял и отбивал молотком, пока вес не оказался равен лишь 160 граммов.

Реторту с горловиной вместимостью 1 литр и весом всего лишь 800 граммов.

Вы знаете, с каким упорством на протяжении более чем тридцать три года мосье Джанети боролся с теми препятствиями, которые мешали превратить самородную платину в ковкий металл. Именно ценой постоянного труда и потерей здоровья, ценой состояния и своей профессии сумел он преодолеть их, и те счастливые результаты, которые он представил вам здесь, являются, несомненно, плодом величайшего самопожертвования, которое когда-либо было принесено для достижения прогресса в искусстве” (22).

Двумя годами позже Дарсе снова делал доклад от имени комитета, на этот раз, делая ссылку на “Мосье Джанети-сына, ученика и последователя своего отца”, который примерно в это время отошел от дел. Предметами, представленными Обществу сыном по этому случаю, были сосуды еще большей емкости – 22 и 16 литров соответственно, которые были предназначены для облицовки котлов из литого железа для концентрации серной кислоты, а также кастрюля и дорожный нож с несколькими лезвиями. Младший Джанети также объявил, что уже на протяжении года он не применяет мышьяк в подготовке своей платины, и что он обратился к порошковой металлургии. (23).

И опять на общем собрании Общества в 1814 году было записано, что Джанети-младший продемонстрировал несколько предметов из платины, в их числе столовые приборы, цепочки для часов, тигли и капсулы, одна из которых имела диаметр более 300 миллиметров, “являя собой пример тонкой работы, что еще более поразительно, поскольку всем известна чрезвычайная трудность придания ковкости платине” (24).

Успешное движение вперед продолжалось. В 1818 году оба Джанети были удостоены серебряной медали от Общества поддержки с благодарственными словами:

“Мы должны помнить, что мосье Джанети был первооткрывателем этой области деятельности, в которой Франция превзошла и обошла другие нации; что он принес в



жертву этой работе тридцать три года своей жизни, свою судьбу, свое здоровье; что его сын смог оценить и усовершенствовать это наследие, продолжив исследовательскую работу; что в 1912 году сосуды и ювелирные изделия, представленные им, вызвали удивление, и мы считаем своим долгом торжественно отметить рождение этой новой отрасли промышленности” (25).

На следующий 1819 год в Париже состоялась Большая выставка, и жюри, под председательством Бертоллета, присудило Джанети-младшему и его новому партнеру Леонарду Четни еще одну серебряную медаль за их платиновые сосуды и ювелирные изделия, а также за несколько стандартных линейек, изготовленных для Лондонского королевского общества и Академии наук Санкт-Петербурга (26).

Джанети-старший умер в 1820 году; бизнес продолжался еще несколько лет, а затем в 1823 году умер Джанети-младший, и от его вдовы дело перешло Бреану под названием “Старая фирма Джанети”. Как показал доктор У. Г. Брок, еще в 1828 Либиг покупал платиновые приборы у Джанети (27), но к 1830 году он уже стал обращаться к Квоку и Котурьеру. Деятельность обоих Джанети, которая продолжалась более сорока лет, тем не менее, составляет важную часть этой истории, и они внесли огромный вклад в ту область деятельности, которую избрали для себя.

## **Заслуги Жана Роберта Бреана**

Конечно, у Джанети был конкурент. Вскоре после поражения Наполеона в 1815 году и возвращения Фердинанда VII на Испанский трон, правительство Мадрида решило продать большое количество платины, которая накопилась у них со времен Шабани и Пруста, и для которой они теперь не находили ни применения, ни метода переработки. Это стало известно Пьеру Августину Квоку (1778-1851), юристу из Лиона, который много путешествовал в связи с бизнесом и стал заниматься закупками и экспортом. Взяв в качестве партнера Котурьера - торговца металлами - он закупил около 1000 килограммов платины из Испании и учредил фирму “Квок Котурьер и Ко” в Париже. Знаний по химии не имел ни один из них, и они обратились за советом к одному из пробиреров на Парижском монетном дворе Жану Роберту Бреану (1775-1850). Уроженец Нормандии Бреан служил на монетных дворах в Руане, Тулузе и Ла Рошелле перед тем, как был назначен в Париж в сентябре 1814 года, и он также не был компетентен в аффинаже платины. Однако он знал Вуклена, также уроженца Нормандии, и, заручившись советом Вуклена, к тому же проведя некоторое время в его лаборатории, Бреан согласился взяться за аффинаж такого большого количества металла.

В это время метод Волластона еще не был опубликован, и вполне возможно, что Бреан опирался на процессы Томаса Кока и Ричарда Найта. В любом случае он достиг заметных результатов очень быстро, изготавливая большие слитки, и к февралю 1817 года Квок и Котурьер смогли продемонстрировать Обществу поддержки котел, сделанный из цельного листа аффинированной Бреаном платины, весом в 15 килограммов, вместимостью не менее 162 литров (28). Несколько других котлов было уже изготовлено в то время для концентрации серной кислоты.

Еще перед этим Бреан сделал котел, используя четыре листа платины, изготовленные прокаткой слитков по 5 килограммов каждый, которые были сначала склепаны вместе, затем спаяны золотом. Этот котел был отправлен на химическую фабрику в Ле Терм за пределы Парижа, где младший Чептел был партнером Дж.П.Дж. Дарсе в экспериментальной работе по концентрации серной кислоты, но Бреан не был удовлетворен таким методом изготовления и поэтому увеличил размер своих слитков, чтобы получить листы по четыре квадратных дюйма. Ему также удалось автогенная пайка платины и он продемонстрировал Обществу трубу в шесть футов длиной “кромки которой были соединены идеально, без применения припоя”.

В том же отчете упоминалась большая экономия времени концентрации серной кислоты – до трети по сравнению с периодом времени, необходимым для концентрации с применением стеклянных сосудов, а также и устранение риска разрушения сосуда. Эти котлы были приняты к применению в производстве серной кислоты во Франции, а немного позже Бреан стал поставлять сифоны из платины, что давало возможность непрерывного производства.

Подробное описание одного из своих платиновых сифонов, а также той экономии, которую обеспечивало их применение, было дано производителем серной кислоты Азелином Пайеном, партнером Картье, на предприятии которого в Понтуазе это оборудование было установлено (29). К нему было подведено водяное охлаждение, и полчаса времени, необходимые для декантации большого котла, удалось сократить до шести минут.

На Выставке 1819 года Квок и Котурьер продемонстрировали лабораторные аппараты из платины, ряд медалей, и платиновый “сусаль”, толщина которого была такой же, как толщина сусали из золота, а также еще один большой котел для производства серной кислоты вместимостью 200 литров. За эти изделия они были награждены серебряной медалью, а Бреан получил такую же медаль “за очистку платины в большом количестве, придав ей свойство ковкости при затратах гораздо меньших, чем это удавалось прежде” (26).

В 1819 году Бреан поделил компанию со своими коллегами и основал свою собственную по адресу Мормартр 64, а Квок и Котурьер продолжали работать на Ру де Ришелье, возле Пале Рояль, позднее переехав на Ру Лулли, где оставались до 1830-х годов, когда все снова собрались, чтобы основать фирму под названием “Демоти”, различные преемники которых по-прежнему работают и в наши дни. Дальнейшие успехи этой компании будут рассмотрены в одной из последующих глав.

Аффинажный процесс, применяемый Бреаном, был описан со всеми подробностями, но не им, а Жаном Пьером Баруэлем (1780-1838) из Медицинской школы, в английском переводе, “по просьбе химика этой страны, который пожелал знать фактический метод, применяемый в настоящее время в Париже, для подготовки больших масс платины, из которой Котурьер изготавливает свои красивые перегонные кубы” (30).

Как и в методе Джанети, самородный металл сначала промывали под струей воды, чтобы удалить песок. Затем присутствующую ртуть удаляли нагреванием. Далее шла кратковременная обработка слабым раствором царской водки, чтобы удалить золото и медь, обычно вместе с небольшим количеством платины. После этого нерастворенный материал промывали водой и аммиаком и кипятили в реторте с концентрированной

царской водкой, и этот процесс повторяли пять раз. Нерастворимый “черный порошок” отфильтровывали, фильтрат упаривали и собирали дистиллят, содержащий осмий. Концентрированный раствор платины разбавляли водой, проводили осаждение раствором нашатыря, а осадок фильтровали и отжигали. Полученную металлическую губку обрабатывали разбавленной царской водкой, которая растворяла платину, но оставляла большую часть иридия. После отфильтровывания иридия раствор снова обрабатывали нашатырем, а осадок фильтровали и отжигали. Следовательно, здесь впервые в опубликованной технологии была сделана попытка не только уменьшить раствор иридия, но также удалить ту часть, которая ушла в первый осадок, повторно растворив в разбавленной царской водке полученную губку. Следовательно, был получен гораздо более ковкий и более однородный металл. Чтобы уплотнить его, губку загрузили в тигель, нагрели и, когда она уменьшилась в объеме и агломерировалась под давлением, добавили дополнительное количество “даже до 20 или 30 фунтов”. Когда достигли такого объема, тигель накрыли и нагревали до белого каления, и платину затем быстро переместили в стальную изложницу, в которой ее подвергли давлению несколько раз в мощном винтовом чеканочном прессе.

Этот процесс повторялся пять или шесть раз в изложнице под пилошлтампом, и к тому времени металл был достаточно уплотнен, и его поместили на открытый огонь древесного угля и попеременно нагревали и проковывали примерно тридцать раз. Затем слиток был готов для прокатки в листы, которым после этого молотом придали форму “красивых тиглей Котурьера”. Баруэл также дал подробные указания по извлечению из различных нерастворимых материалов и маточных растворов палладия, родия, иридия и осмия в более или менее чистую форму. Касаясь химической части этого процесса, английский переводчик замечает, что он “фундаментально такой же, как и процесс, опубликованный мосье Вукленом в 1813 году в 88-ом томе “Анналов Химии”” (17).

Этот процесс, в том виде, как он был описан Баруэлом, имеет несколько новых особенностей. Растворение в царской водке и последующее упаривание выполнялось в ретортах или аналогичных аппаратах для дистилляции, так чтобы можно было собрать дистиллят и значительную часть осмия, который был испарен, поскольку его четырехокись можно извлечь. Далее, как уже подчеркивалось, французы для получения платины достаточно свободной от иридия, не удовлетворились, подобно Волластону, уменьшением того количества, которое уходило в раствор применением разбавленной царской водки, а начали отделять его физическим способом из первоначальной платиновой губки, обрабатывая ее в слабой царской водке. Их способ извлечения палладия был основан на процедуре осаждения “низшей валентности субхлористого аммония палладия” (дихлоро-диаммино-палладия) Вуклена, а не на столь же эффективном применении цианистой ртути. Они также предприняли шаги, направленные на то, чтобы изолировать и собрать родий и осмий. Во всей предшествующей работе в промышленном масштабе эти два продукта оставались в конечном продукте или уходили в маточный раствор или в дым как отходы.

До некоторой степени эти замечания относятся также и к работе Волластона, но что касается рабочих качеств полученной платины, думается, что между металлом английской и французской обработки есть мало отличий. Переводчик статьи Баруэла замечает, что и тот, и другой металл “в настоящее время одинаково чистые, ковкие и эластичные, и цена приблизительно одинаковая”. Французский метод изготовления демонстрирует значительный шаг вперед по сравнению с британским в том аспекте, что получение все более и более крупных и таких же прочных слитков дало возможность приготовить большее количество листов металла. Это, в свою очередь, означало все меньшее и

меньшее применение пайки, и как следствие, большую прочность сосудов. Это не только представляло собой настоящее продвижение вперед, но и введение Бреаном приема кузнечной сварки, впервые создав возможность применить автогенное соединение платины.

## Применение палладия

Аффинируя свои 1000 килограммов испанской минеральной платины, Бреан смог извлечь и очистить около 900 граммов палладия, чем он, казалось, особенно гордился. Его начальник по Парижскому монетному двору Айм Паймаурин, который был заместителем своего отца - директора барона Паймаурина, сменив его на посту в 1830 году, поощрял его в этом отношении, и в июле 1823 года представил статью по палладию в *Bibliothèque Universelle* (31). В ней он ссылается на то, что редкость этого металла так велика, что вряд ли такая возможность получить его может представиться снова. Затем он подробно излагает свойства палладия, которые определил Бреан, а в заключении он пишет:

“если бы этот неокисляющийся металл был достаточно распространенным и стал бы еще одним промышленным материалом, то и тогда бы он успешно применялся для изготовления медалей и химических аппаратов; по своей ковкости и гляncy он вполне мог бы заменить серебро в ювелирных изделиях, а также его вполне можно было бы применять для галунов мундиров, поскольку его глянец никогда не тускнеет”.

За месяц до этого Бреан, в сопровождении барона Паймаурина был принят во время аудиенции короля Людовика XVIII, которому он преподнес медаль, выбитую из палладия (32). На ней был изображен бюст Короля с одной стороны и надпись с другой стороны:

1823.  
Sous le règne de LOUIS-LE-DESIRÉ  
Protecteur des lettres, des sciences et des arts,  
*Pour la première fois, le palladium purifié*  
Par M. Bréant  
A servi à la fabrication des médailles.  
Médaille en palladium présentée au Roi,  
*Par M. Bréant.*

Другая медаль из палладия Бреана, увековечивала открытие королем Людовиком Филиппом и королевой Амелией Музея Департамента монет и медалей в 1833 году.

Еще раньше из небольшого количества палладия Бреан изготовил два кубка, больший из них имел в диаметре 44 сантиметра, и был преподнесен в дар королю Чарльзу X в честь его восхождения на трон после своего брата Людовика XVIII в 1824 году и который по-прежнему хранится в Трианоне в Версале; кубок меньшего диаметра он оставил себе. В обоих случаях только чаша сделана из палладия, постамент же серебряный. Меньший кубок, который вы можете видеть здесь, Бреан держал на своем письменном столе на Монетном дворе, директором которого он стал в 1846 году, и на посту которого он находился до самой своей смерти, последовавшей через шесть лет, в

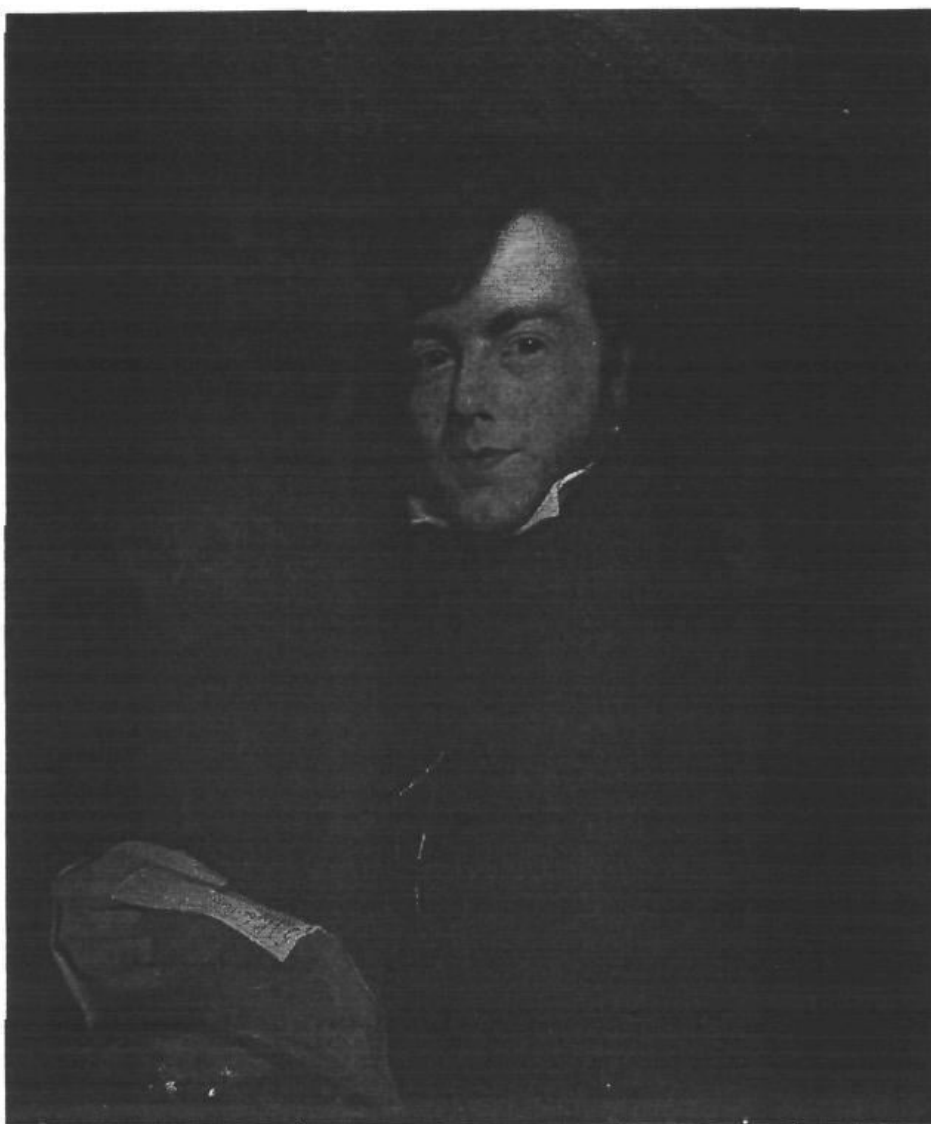
знак своей работы в области аффинажа платиновых металлов и изготовления больших слитков из платины, достаточно прочных, чтобы их можно было прокатать в большие листы и сделать сосуды лучшего качества для французской химической отрасли.



Из небольшого запаса палладия Бреан изготовил два кубка, преподнеся в дар больший кубок королю Чарльзу X по случаю его коронации в 1824 году, а меньшую копию, которую вы видите здесь, оставил себе. Ее он держал на своем столе на Парижском монетном дворе как сувенир в честь своего успеха в извлечении и аффинаже платины.

## Библиография к главе 10

- 1 Procès-Verbaux du Comité D'Instruction Publique de la Convention Nationale, Ed. J. Guillaume, Paris, 1894, **2**, 638–646
- 2 G. Kersaint, *Rev. Hist. Pharm.*, 1959, **47**, 25–30
- 3 M. J. Brisson, A. M. Legendre and L. B. Guyton de Morveau, quoted in C. J. E. Wolf, *Ann. Chim.*, 1882, **25**, 66
- 4 W. A. Smeaton, *Platinum Metals Rev.*, 1966, **10**, 24–28
- 5 L. B. Guyton de Morveau, *Ann. Chim.*, 1803, **47**, 300–302
- 6 L. B. Guyton de Morveau, *Ann. Chim.*, 1803, **46**, 276–278
- 7 J. A. Chaldecott, *Ann. Science*, 1972, **28**, 347–368
- 8 L. B. Guyton de Morveau, *Französ. Ann. allg. Naturgesch. Phys. Chem.*, 1803, **3**, 28–31
- 9 L. B. Guyton de Morveau, *Ann. Chim.*, 1809, **71**, 189–199
- 10 H. V. Collet-Descotils, *Ann. Chim.*, 1803, **48**, 153–176
- 11 A. F. Fourcroy and N. L. Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1803, **48**, 177–183; *ibid*, **49**, 188–224; 1804, **50**, 5–26
- 12 Letter from Vauquelin to Bergman, June 18, 1805, Bibliothèque Nationale Archives, quoted by G. Kersaint, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1603
- 13 A. F. Fourcroy and N. L. Vauquelin, *Ann. Mus. Hist. Nat.*, 1806, **7**, 401–409
- 14 A. F. Fourcroy and N. L. Vauquelin, *Ann. Mus. Hist. Nat.*, 1806, **8**, 248
- 15 M. Crosland, The Society of Arcueil, London, 1967
- 16 H. V. Collet-Descotils, *Mém. Phys. Chim. Soc. d'Arcueil*, 1807, **1**, 370–378; *Ann. Chim.*, 1807, **64**, 334–335; *Phil. Mag.*, 1811, **37**, 65–69
- 17 N. L. Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1813, **88**, 167–198
- 18 N. L. Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1814, **89**, 150–181; 225–250
- 19 A. Laugier, *Ann. Chim.*, 1814, **89**, 191–198
- 20 G. Kersaint, *Rev. Hist. Pharm.*, 1959, **47**, 25–30
- 21 H. Vever, Histoire de la Bijouterie Française au XIXe Siècle, Paris, 1906, 119–120
- 22 J. P. J. d'Arcet, *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1810, **9**, 54–57
- 23 J. P. J. d'Arcet, *ibid*, 1812, **11**, 207–208
- 24 Anon, *ibid*, 1814, **13**, 75
- 25 Anon, *ibid*, 1818, **17**, 388–389
- 26 Exposition de 1819, Rapport du Jury Centrale sur les Produits de l'Industrie Française, 170
- 27 W. H. Brock, *Platinum Metals Rev.*, 1973, **17**, 102–104
- 28 J. F. L. Mérimée, *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1817, **16**, 33–36
- 29 A. Payen, *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1827, **26**, 20–22
- 30 J. P. Baruel, *Quart. J. Sci. Lit. Arts*, 1822, **12**, 246–292; *Phil. Mag.*, 1822, **59**, 171–179
- 31 A. Puymaurin, *Bibliothèque Universelle*, 1823, **23**, 235; *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1823, **22**, 163–164
- 32 Le Moniteur Universel, 1823, June 22, 76



**Персиваль Нортон Джонсон**  
**1792 – 1866**

В 1807 году Персиваль был учеником своего отца пробирщика Джона Джонсона, а в 1817 году начал свое дело как пробирщик и мастер по аффинажу золота, приступив к аффинажу платины и ее металлов-спутников после того, как Волластон прекратил эту работу. На портрете работы Г. Дж. Робертсона (портрет принадлежит Джонсон Матти) он изображен читающим отчет по аффинажу от 1830 года; на нем можно видеть цепь, изготовленную из платины, которую он аффинировал. Он был избран членом Королевского общества в 1846 году.

## 11 Прогресс в Англии после Волластона

*“Этот красивый, великоленный и ценный металл во многих отношениях обладает другими замечательными свойствами, в дополнение к своему известному особому применению”*

*Майкл Фарадей*

Когда Волластон обнаружил, что продолжать получать партии самородной платины он не может, и в связи с этим прекратил предлагать свои изделия в 1820 году, в течение ряда лет лишь Персиваль Нортон Джонсон по-прежнему занимался аффинированием и изготовлением продуктов, хотя и в меньшем объеме. Такое доминирующее положение он сохранял за собой многие годы, хотя некоторое время ему представляли значительную конкуренцию французы.

В возрасте двадцати пяти Джонсон отделился от хорошо зарекомендовавшей себя пробирной практики своего отца в Лондонском Сити, и 1 января 1817 года с капиталом £150 он открыл свое собственное дело как “Пробирщик и практик-металлург”, сначала в Сити, а потом в 1822 году в Хаттон Гарден (1). В самый первый день своей самостоятельной жизни он женился на Элизабет Лидии Смит, одна из старших сестер которой еще раньше вышла замуж за Томаса Кока (1787-1842), состоятельного молодого человека, который до этого был ассистентом в известной лаборатории Вильяма Алена в Плау Корт, и который к описываемому периоду времени уже разработал процесс получения ковкой платины, как было указано в главе 8. Кок продолжал химическую работу в лаборатории в своем доме после того, как покинул Плау Корт после женитьбы, и когда Джонсон взялся за аффинаж платины, применял он именно процесс Кока и контролировал операции сам Кок, проводя на протяжении всей своей оставшейся жизни много времени в лабораториях Хаттон Гарден.

Джонсон, как мы уже видели, проявлял большой интерес к платине и поддерживал контакты с Волластоном, от общества которого когда-то получал удовольствие его отец. Однако сначала он был в большей степени увлечен палладием, с которым он и его отец столкнулись, имея дело с бразильским золотом, еще в 1812 году. Аффинируя золото, он достиг уровня точности, невиданного прежде, и это послужило причиной конфликта с дилерами по продаже слитков, которые привыкли к более широким границам, а, следовательно, и к более легким прибылям. Его результаты были поставлены под сомнение, и с его стороны последовало немедленное предложение покупать золото на основе его собственных анализов. С существенной суммой капитала, внесенной одним из братьев его жены лейтенантом Королевского флота У.Р.Б. Смитом, за домом в Хаттон Гарден была построена аффинажная фабрика, и с самого начала там пришлось перерабатывать значительные объемы бразильского золота, которое содержало палладий, поскольку Джонсон был единственным специалистом по аффинажу, кто был в состоянии это сделать. Его процесс оставался нераскрытым многие годы, но в 1846 году он стал кандидатом на



избрание в члены Королевского общества, и, наконец, он дает подробный отчет о своей процедуре в письме Президенту Общества маркизу Нортамтону (2). Оно начинается словами:

“Меня просят изложить перед Обществом открытый и применяемый мной на практике с 1817 года процесс по извлечению палладия, который входит в состав соединения с золотом, добываемым на руднике Гонго Зоко в Бразилии, а также на руднике Гандонга в этой же стране, и описать некоторые наблюдения касательно природы породы того пласта, в котором он встречается, а также рассмотреть и случаи применения этого металла для полезных целей.”

Далее в письме описывается процесс плавки золота с избытком серебра, разделение азотной кислотой, осаждения серебра хлоридом натрия и затем оседание палладия цинком, повторное растворение в азотной кислоте. Палладий, содержание которого доходило до 4 процентов количества этого самородного золота, осаждали хлористым аммонием, а затем нагревали, превращая в металлическую губку. Как и в случае с платиной, ее подвергали компрессии в железном ящике, осторожно проковывали и затем либо волочили в проволоку, либо прокатывали в лист.

Последний абзац письма Джонсона, воспроизведенный здесь, рассматривал его предложения по применению палладия в качестве защитного слоя серебра, в качестве сплава с серебром для зубопротезирования и в тройном сплаве с медью и серебром для изготовления инструментов.

Water on a filter is mixed and heated  
by which the fine Metallic Sponges of Palladium

This Metallic Sponge is then subjected to an  
encessive pressure in a. Hammer and carefully  
forged as with Platinum and drawn into  
wire or flattened into sheet as with that Metal

Finding that Palladium has the property of  
protecting Silver from the effect of Sulphuric  
Acid and for the same economical and  
practic facilitating manufacture for Dental  
Purposes I made an alloy of equal Parts  
of these Metals.

An alloy is also made of 30 Parts Palladium  
20 of Silver & 10 of Copper which has the elasticity  
of Steel and is used for the purpose of "conducting"  
Nerve and might be usefully introduced in  
Surgical Instruments.

When the honor to remain  
Yours Sir,

Most obedient Servant

Percival A. Johnson

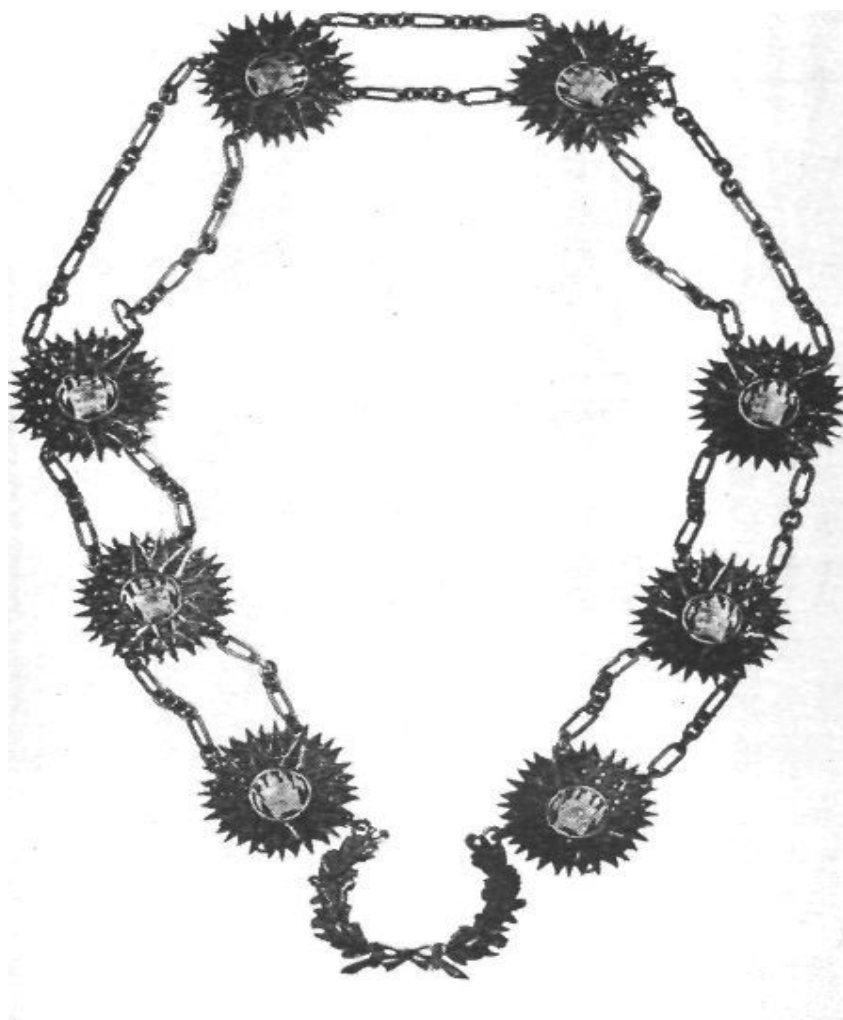
Заключительная часть письма от Персиваля Нортон Джонсона Президенту Королевского общества, где дается описание процесса извлечения палладия из бразильского золота, который он применял с 1817 года, а также свойств этого металла и некоторых его сплавов.



**Здания на Хаттон Гарден, разрушенные к нашему времени, куда Персиваль Нортон Джонсон переехал в 1822 году. По мере расширения его дела к самому первому зданию под номером 79 присоединяли дома, соседствующие с ним по обе его стороны, а позади контор и лабораторий был построен аффинажный завод.**

## **Цепь из палладия для короля Георга IV**

Как и Волластон, Джонсон столкнулся со значительной трудностью при реализации большого количества палладия, которое у него накопилось, и он искал возможности для рекламы его применения. Одна из первых идей, пришедших ему в голову, состояла в том, чтобы преподнести массивную церемониальную цепь из палладия королю Георгу IV, и это предложение было сделано через Сэра Эстли Купера, хирурга Короля, и естественно, родственника Джонсона со стороны жены. Эта цепь и сейчас хранится в Виндзорском замке, и вы имеете возможность видеть ее здесь, благодаря любезности Инспектора сокровищ Королевы мистера Джоффри де Беллайг. Письмо от Сэра Эстли Купера Сэру Вильяму Найтону, врачу Короля, который был назначен Хранителем денег, ассигнованных на личные расходы монарха, также находится в архивах в Виндзорском замке, где его недавно обнаружила миссис Ширли Бэри из Музея Виктории и Альберта.



**В июне 1826 года Джонсон нашел возможности рекламы достоинств палладия, преподнеся в дар эту массивную парадную цепь королю Георгу IV. Предложение было сделано через Сэра Этли Купера, выдающегося хирурга, который в 1798 году женился на сестре Томаса Кока и который прибегнул к своему влиянию в ряде случаев, прежде всего, обеспечив назначение Кока на должность в Плау Корт, а позже проявив интерес к деятельности Джонсона. Большая палладиевая цепь хранится сейчас в Виндзорском замке.**

My dear Sir William,  
Mr Johnson  
who is a great Metallurgist  
has a Chain of Palladium which  
is the only one which has been  
ever made, and which he wishes  
to present to our beloved Monarch.  
From his taste and talent I  
believe His Majesty would be  
pleased to accept it -  
I am  
June 25<sup>th</sup> 1826 - Yours truly  
Antony Cooper

Письмо от сэра Эстли Купера сэру Вильяму Найтону, который был Хранителем денег, ассигнованных на личные расходы монарха Георга IV. В нем говорится:

“Мистер Джонсон, который является великим металлургом, имеет цепь из палладия, изготовленную в единственном экземпляре, и он желает преподнести ее в дар нашему возлюбленному Монарху. Я полагаю, что, обладая присущим ему вкусом и талантом, его Величество будет рад принять ее.”

Фотография приводится с разрешения Ее Величества Королевы.

Количество извлеченного бразильского золота начало существенно увеличиваться, когда в 1826 году начала свою деятельность новая добывающая компания, но из-за сложностей при аффинаже непроданные запасы этой компании скопились на лондонском складе. Эта ситуация стала известна Джонсону в 1832 году, и он сразу же взялся за переработку золотых слитков, применяя процесс, только что описанный выше, и в течение более чем двадцати следующих лет он провел аффинаж свыше четверти миллиона унций бразильского золота, и при этом извлечение палладия достигло больших количеств также. К ноябрю 1835 года он фактически извлек 2600 унций и продолжал рекламную кампанию в пользу применения палладия для изготовления чашек и коромысел химических весов, нержавеющей хирургических инструментов, отражателей маяков и для заменителя стали во многих случаях мелких применений.

В письме в один из номеров журнала Mining Journal в 1835 году, с обратным адресом “Пробирная палата и работы по металлу, Хаттон Гарден, 79” он писал:

“Палладий попал в поле зрения лишь несколько лет назад вследствие слишком малого его наличия, а единственным источником являлась руда платины, из которой этот металл извлекали и в которой его открыл доктор Волластон в 1803 году. Я заметил присутствие палладия в бразильском золоте в 1812 году, но пока я не начал работать на имперскую Бразильскую добывающую компанию, его извлечения в чистом виде в скольконибудь значительных количествах не было... Свойства этого металла придают ему ценность в искусстве, он имеет большинство качеств платины, которую он также напоминает по цвету, он идеально ковкий, а то, что его удельный вес составляет лишь  $11\frac{3}{4}$ , является преимуществом по сравнению с платиной, когда речь идет о его практическом применении.” (4)

В сентябре 1836 года в Mining Journal появилось еще одно письмо (5), указывающее на ошибку в предыдущем выпуске еженедельника, в котором констатировалось, что палладий пока что получали только из сырой платины и до сих пор не находили ему применения. Автор письма далее подчеркивает, что этот металл широко извлекается из бразильского золота “и применяется для многих полезных целей”. Письмо продолжается так:

“Мистер Персиваль Джонсон, проживающий по адресу Хаттон –Гарден, 79, недавно прочитал лекцию по металлургии, в Хэмпстеде, и вот как он описал этот металл:

“Его стойкость к воздействию атмосферы и большинству слабых кислот превращают его в полезный металл для зубопротезных целей, для градуированных шкал математических инструментов, и как сплав для изготовления колпачков пеналов, вместо использования стали; он имеет такую же эластичность и не подвержен коррозии. Его окись дает каштановый цвет в живописи цветными эмалями.

Можно добавить, что этот металл можно полировать до блеска, и его можно успешно применять для рефлекторов в маяках и для хирургических инструментов, особенно в таком климате, где атмосферная влажность так пагубна для стали. Он особенно пригоден для изготовления инструментов для прививки оспы, и здесь его превосходство над сталью совершенно очевидно, поскольку нередко случалось так, что пациенты прививались в отдаленных от столицы графствах заржавленным ланцетом, а воспаление, вызванное этим, ошибочно принимали за болезнь; отсюда, в некоторых случаях проявление оспы после вакцинации. Этот металл также полезен для применения в изготовлении точных лабораторных весов: американцы так убеждены в этом факте, что несколько лабораторных весов сейчас применяются на Монетном дворе Соединенных Штатов в Филадельфии. Я видел, что двое аналогичных весов также применяются в Англии.

Если вы считаете, что эти замечания стоят того, чтобы опубликовать их в вашем издании, я буду чувствовать себя обязанным вследствие этого, и остаюсь вашим покорным слугой.

В.М. Пуссет

Здание капитула Святого Павла, 29 августа 1836

P.S. Я имею возможность утверждать, основываясь на моих собственных знаниях, что несколько сотен унций металла уже было использовано для этих целей.

В.М.П.”

Автор этого письма Вильям Пуссет женился еще на одной из сестер миссис Джонсон и в 1823 году был принят Джонсоном на службу в контору на Хаттон Гарден клерком и продавцом! Указанный им адрес был адресом его тестя Томаса Смита, который занимал должность сборщика налогов при Настоятеле собора и капитула Святого Павла.

Нескольким годами ранее он совершил длительную поездку в Германию и провел там несколько недель в Академии горного дела в Фрайберге, установив дружеские связи с профессором химии и металлургии Вильгельмом Августом Лампадиусом (1772-1842). В 1836 году он отправил Лампадиусу образцы бразильской руды – двойную соль палладия в виде осадка и металл, полученный его восстановлением при нагревании. Все это было тщательно изучено и стало темой статьи, появившейся на следующий год (6), которая, как надеялся автор

“вышла настолько своевременно, чтобы внести вклад в историю химии палладия, а также признать ценность метода переработки палладия-золота, разработанного мистером Джонсоном”.

Очередная благоприятная возможность для рекламы появилась в 1845 году, когда Джонсон преподнес геологическому обществу, членом которого он был с 1824 года, палладий в количестве достаточном, чтобы изготовить медали Волластона на несколько лет вперед.



**Одна из медалей Волластона, присуждаемая ежегодно Геологическим обществом за выдающиеся исследования. В течение нескольких лет ее чеканили из палладия, предоставленного Обществу Персивалем Нортонем Джонсоном, который состоял членом этого Общества с 1824 года.**

Процесс, изобретенный Томасом Коком, не принимал в расчет другие металлы платиновой группы, открытые Волластоном и Теннантом между 1803 и 1805 годами, но Джонсон, в сотрудничестве с Коком, успешно стал извлекать и аффинировать их вскоре после основания своего дела. Одно из ранних исследований, выполненных Майклом Фарадеем в Королевском институте в сотрудничестве с Джеймсом Стодартом (который, будучи гораздо старше его по возрасту (1760-1823), был известным мастером по изготовлению режущих и хирургических инструментов), рассматривало эффекты добавок платины, палладия, иридия, родия, осмия, а также серебра и платины к стали, и оно

продолжалось почти пять лет, начавшись в 1819 году. Цель этого исследования заключалась в том, чтобы убедиться, будут ли режущие кромки из любого такого сплава со сталью лучше, или окажутся ли они более стойкими к коррозии. Первый отчет был представлен Королевскому институту в 1820 году (7), а более подробная статья - Королевскому обществу через два года (8). Хотя это исследование опередило то время, когда стальные сплавы будут поняты и внедрены в практику, все же был достигнут определенный успех, особенно при добавлении платины и родия. Образец платины-стали, например, “после пребывания на воздухе в течение многих месяцев, не имел ни единого пятнышка на поверхности”, а в письме своему другу профессору Гаспарду де ла Риву в Женеву Фарадей писал:

“Возможно, лучший сплав, который мы когда-либо делали до сих пор – это сплав с родием. Снабдил нас этим металлом доктор Волластон, поэтому у вас не должно быть сомнений относительно его чистоты и подлинности. Полтора процента этого металла было добавлено в сталь, и такой сплав оказался функциональным. Он был очень ковкий, но гораздо тверже, чем обычная сталь, и из него получались отличные инструменты. Лезвия, изготовленные из этого сплава, резали восхитительно”.

Эти трудоемкие эксперименты Фарадея и Стодarta, которые подробно описал Сэр Роберт Хатфильд в 1931 году (10), не принесли каких-либо значительных результатов. Но один производитель стали и изготовитель режущих инструментов все же проявил достаточный интерес в продолжении этого направления. Это была фирма из Шеффилда – “Грин Пикслей и Ко.”, откуда Фарадею в апреле 1824 года пришло письмо по поводу того, что они предполагают “провести эксперименты в большом масштабе”. Позже в том же году они снова написали:

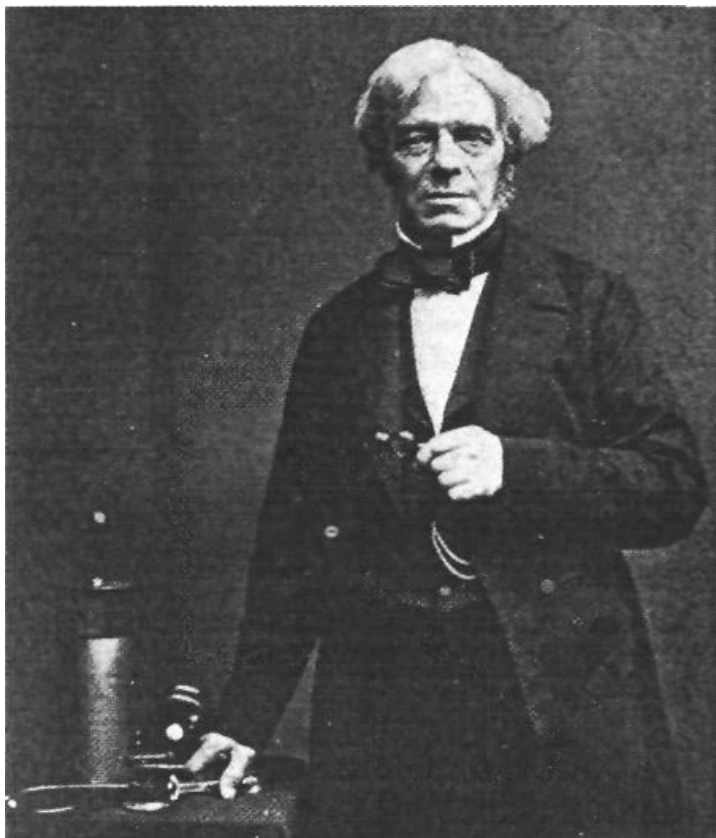
“Грин, Пикслей и Ко. рады сообщить мистеру Фарадею, что они провели ряд экспериментов со сплавами, рекомендуемыми им, и обнаружили, что сталь претерпела значительные улучшения; они отправляют образец сплава с серебром, иридием и родием, который они считают лучшим из тех, что они получили; эти сплавы, а также некоторые ценные замечания были предоставлены мистером Джонсоном, адрес Хаттон Гарден номер 79; в отчете кузнечных дел мастеров говорится, что сталь обрабатывается под молотом лучше, чем сталь, которую они применяли прежде, и подобным же образом превосходно закаляется. Грин Пикслей и Ко. просят мистера Фарадея принять в дар пару бритв, изготовленных из этой стали. Они с удовольствием отправят другие образцы режущих инструментов по мере продолжения своих экспериментов.” (11)

Таким образом, самое позднее к 1824 году Джонсон смог приготовить и наладить поставку других металлов-спутников платины. Последующее доказательство этого, как и укрепления его репутации, касается разработок по иридию для изготовления кончиков первых золотых перьев. Вслед за применением Волластоном сплава родия-олова для этой цели, английский инженер Джон Айзек Хокинс (1775-1865) обнаружил, что иридий в этом случае применения более эффективен, и какое-то время он получал этот металл от Джонсона. Но к 1835 году Хокинс уже выбрал весь иридий, подходящий для этой цели, из запасов Джонсона. Затем он записал:

“Следовательно, я отправился в Британскую ассоциацию развития науки, которая собиралась на свое заседание в Дублине 10 августа 1835 года, чтобы навести справки у Великих химиков того времени, которые, как предполагалось, должны были присутствовать на нем, относительно того, где я мог бы приобрести этого драгоценный металл. Я адресовал своей запрос относительно того, где я мог бы достать это вещество, доктору Дальтону из Манчестера, доктору Томасу из Глазго, доктору Добени из Оксфорда и многим другим выдающимся Химикам, присутствующим на собрании, и все они, не



сговариваясь друг с другом, отвечали, что я могу получить его от мистера Джонсона, Хаттон Гарден, в Лондоне” (12).



**Майкл Фарадей**  
**1791-1867**

Жил практически в тот же период времени, что и Джонсон. Фарадей брал у него платину и ее металлы-спутники для исследований, которые он проводил в Королевском институте по электрохимии, по магнитным свойствам металлов и соединений и по плавке оптического стекла в платине. Он был в числе поручителей Джонсона при его избрании в Королевское общество.

## **Плавка оптического стекла в платине**

После смерти Стодarta в 1823 году Фарадей прервал свои исследования по сталям, и в следующем году Королевское общество поручило ему предпринять совершенно другое исследование для улучшения свойств стекла для оптических целей. Для обсуждения этой темы с членами Комиссии по географической долготе в попытке улучшить качество телескопов был назначен комитет, состоящий из выдающихся ученых: Президента Хамфри Дэйва, Волластона, Ворбуртона, Хэтчета, Брейнда и Долланда с членами Департамента, а ведущих мастеров по изготовлению стекла стекольного завода Фалкона в Саутворке Эпсли Пеллата и Джеймса Грина попросили построить подходящую печь. Некоторое время особых успехов не было, а затем в 1827 году печь была построена в Королевском

институте, и в апреле 1828 года Фарадей начал использование платины и записал свои первые замечания:

“Обнаружено, что в небольших количествах в платиновой фольге можно сделать чистое стекло, с содержанием глета 70 и кремнезема 10 ”(13).

Он использовал этот новый метод на протяжении еще шести месяцев, столкнувшись с многочисленными трудностями, вызванными восстановлением свинца и его воздействием на платину, а также неблагоприятным воздействием железной пластины, на которой стоял платиновый сосуд. Но после того, как он поместил платиновую фольгу под этот сосуд вместо железной пластины, в январе 1829 года он смог написать:

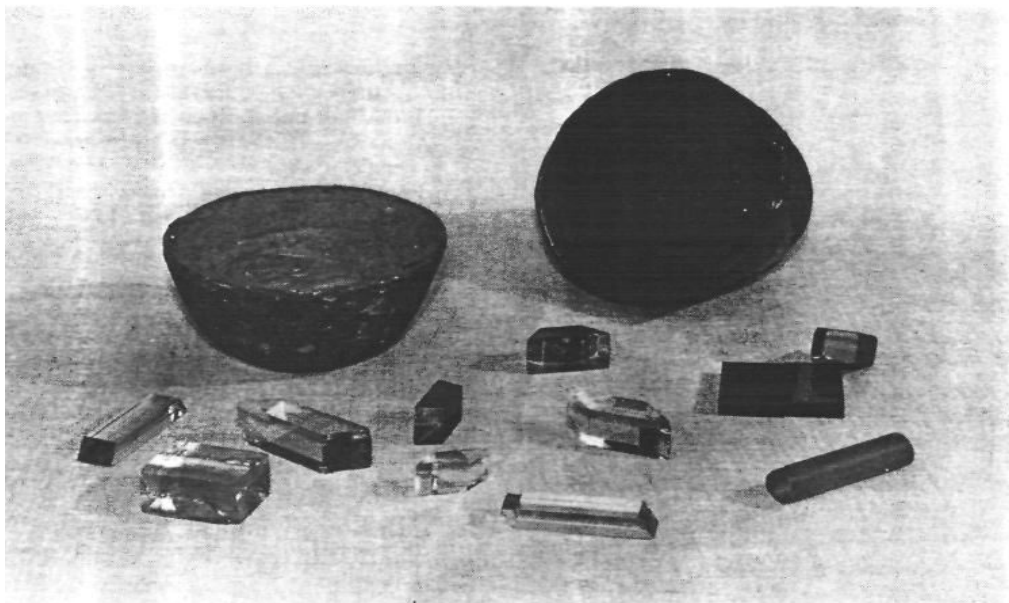
“Платиновый сосуд оказался достаточно стойким, хотя очень небольшое количество стекла обнаружилось внизу на фольге, но значительных потерь не было”.

Результаты этого продолжительного и утомительного исследования были доложены Королевскому обществу в Бейкерианской лекции в ноябре и декабре 1829 года “О получении стекла для оптических целей”, которая представляла собой длинный доклад, читаемый на протяжении трех вечеров (15). В ходе этого доклада Фарадей рекомендовал плавить стекло сначала в тиглях из чистого фарфора, затем выливать платиновым ковшом в платиновый сосуд. Полученное таким образом необработанное стекло затем надо было снова расплавить в платиновом лотке площадью 10 дюймов, который был изготовлен из “хорошего слитка, прокатанного постепенно и тщательно”.

Образцы гораздо более высокого качества были приготовлены для оптика Джорджа Долланда и отправлены на контроль астроному Сэру Джону Гершелю. В отчете Комитета по повышению качества оптических стекол от 1831 года читаем:

“Телескоп, изготовленный с оптикой мистера Фарадея, был изучен капитаном Катером и мистером Пондом. Он имеет такую мощность, какую только можно было бы практически ожидать, и высокую ахроматичность. Следовательно, комитет рекомендует просить мистера Фарадея изготовить идеальное стекло такого размера, которое можно применять в его аппарате, и также обучить несколько человек производить стекла для широкой продажи”

Фарадей просил об освобождении от дальнейшего участия в этой работе; и снова он обогнал свое время, и прошло еще много лет, прежде чем плавка оптического стекла в платине стала стандартной практикой.

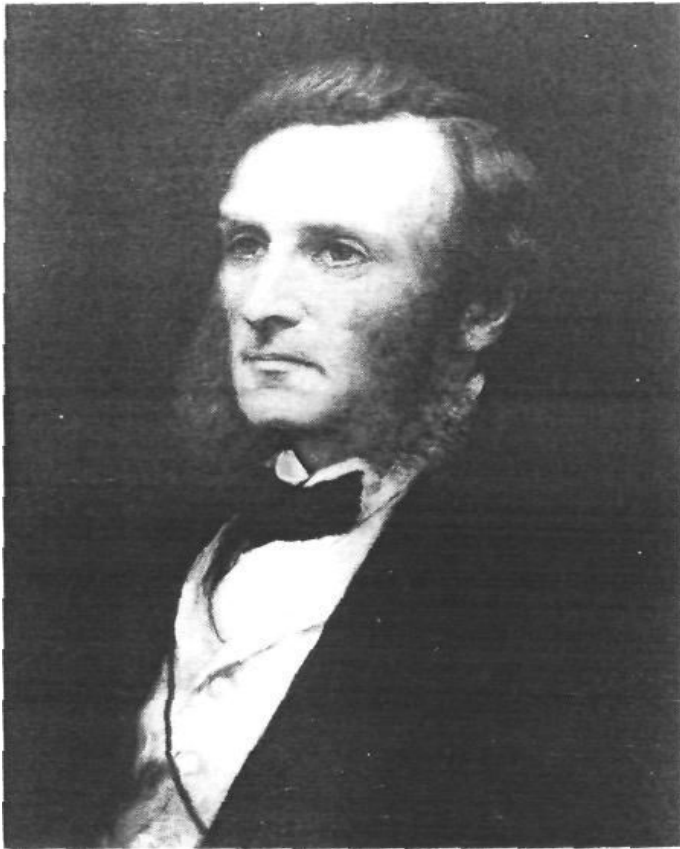


**Несколько фрагментов оптического стекла, изготовленного Фарадеем. Он первым предложил плавить стекло для телескопов в платиновом оборудовании во время продолжительного исследования, выполненного для Королевского института в сотрудничестве с Комиссией по долготе, но прошло много лет, прежде чем это стало стандартной практикой в производстве стекла**

**С разрешения Королевского института**

## **Вильям Джон Кок входит в бизнес Джонсона**

Джонсон расширил свою долю в процветающей в тот период времени разработке рудников свинца, меди, серебра и олова в Девоне и Корнуолле, сначала как пробирщик, затем как собственник нескольких рудников, и эта сторона его деятельности была связана с частыми и длительными отлучками из Лондона. Чувствуя потребность в помощнике, в 1826 году он нанял пробирщика по имени Джордж Стоукс, которого он сделал своим партнером в 1832 году, но оно прекратило свое существование в связи со смертью Стоукса всего лишь через три года. Затем он обратился за советом к своему старому другу, шурину и сотруднику Томасу Коку, который предложил кандидатуру своего второго сына Вильяма Джона, достигшего к тому времени 21 года. Он стажировался у адвоката в 1828 году, но подобно своему отцу, имел склонность к физическим наукам, и, получив предложение от Джонсона, он отказался от этой профессии, вошел в бизнес, став партнером в 1837 году, и фирма после этого стала называться “Джонсон и Кок”.



**Вильям Джон Кок**  
**1813-1892**

**В. Дж. Кок был сыном Томаса Кока, шурина Джонсона, который изобрел метод получения ковкой платины, работая вместе с Вильямом Алленом в Плау Корт в 1805 году. Он был партнером Джонсона по расширению бизнеса платины с 1837 по 1845 год, когда он оставил дело по причине слабого здоровья. И он, и его дядя входили в число основателей Химического общества, и он предложил статью по аффинажу и сплавам палладия в 1843 году.**

Младший Кок быстро приобрел знания по химии и металлургии и начал увеличивать размер оборудования, таким образом, увеличивая и размер слитков платины от шести до примерно шестидесяти унций, введя секционную изложницу и заменив старый винтовой пресс гидравлическим. Однако нет доказательства, что были попытки извлечь пользу из работы Волластона и применить его методы сохранения поверхностной энергии металла в самом активном состоянии. В частности, платиновую губку всегда подвергали сжатию в сухом виде, как было рекомендовано в первоначальной спецификации Кока, а не в мокром, как было предписано в процессе Волластона. Практически не вызывает сомнения то, что металл был не такого хорошего качества, как у Волластона, и что он имел раковины и пористость, но он был, очевидно, достаточно хорошего качества, чтобы удовлетворять требованиям того периода.

По мере того, как шло время, слитки и листы платины, полученные из них при прокатке, постепенно все более увеличивались в размерах. Следуя примеру Волластона, Джонсон и Кок вошли в бизнес по производству котлов для получения серной кислоты, и в

курсе лекций по минералогии и металлам, который читался в Литературном институте Лондонского Сити в 1843 году, Джонсон утверждал, что сделал сосуд вместимостью 63 галлона и стоимостью £750 (16). Изготовлен этот сосуд был, весьма вероятно, фирмой Кеппа, которые изготовили большинство сосудов Волластона, и с которыми Джонсон поддерживал тесные деловые отношения.

Другим случаем применения платины Джонсона, вслед за Францией, стало ее использование в изготовлении стандартов веса. В 1829 году немецкий ученый Кристиан Хейнрих Шумахер (1780-1850), профессор астрономии из Копенгагена, который провел экспериментальную работу по декретным единицам веса для датского правительства, заказал экземпляр стандарта королевского тройского фунта из платины, который ранее в 1758 году изготовил из латуни Томас Чарльз Робинсон, известный мастер по изготовлению весов, для сравнения с Датским стандартом веса. Этот экземпляр, как он предлагал, "необходимо изготовить не из металла, подверженного окислению, а из платины. Следовательно, платиновый фунт был заказан мистеру Робинсону". Чтобы провести эту сравнение, он отправил в Лондон одного из своих помощников – Капитана Неуса, который также воспользовался возможностью откалибровать этот новый вес по сравнению с другим платиновым тройским фунтом, приготовленным за несколько лет до этого Вильямом Кэрри по просьбе Королевского общества (17).



**После уничтожения Королевских стандартов веса во время пожара, который разрушил Здание Парламента в 1834 году, было решено приготовить новые стандарты из платины. Новый стандартный фунт, вместе с четырьмя экземплярами и комплектом меньших стандартов веса, были изготовлены в 1844 году Генри Барроу из ста унций платины, предоставленной Джонсоном и Коком. Стандартный фунт, который вы видите здесь, первоначально хранился в Казначействе, а сейчас находится на попечении Национальной физической лаборатории.**

В 1834 году в разрушительном пожаре сгорело Здание парламента. Как и многие другие ценные предметы, Королевские стандарты веса были либо утеряны, либо потеряли свою ценность. В 1836 году была назначена Комиссия для руководства работой по восстановлению стандартов, и через три года она выступила с докладом и с рекомендациями о принятии фунта «эвердьюпойс» (английская система мер веса для всех товаров, кроме благородных металлов, драгоценных камней и лекарств – прим. переводчика), равного 7000 гранам, вместо старого тройского фунта в 5760 гранов, а также об изготовлении нового стандарта и четырех его дубликатов из платины. Они были должным образом изготовлены, вместе с комплектом вспомогательных стандартов меньшего веса, в 1844 году Генри Барроу (1801-1870), к которому перешел бизнес Робинсона после его смерти в 1841 году, а примерно 101 унцию платины предоставили Джонсон и Кок. Калибровка этих стандартов, в которой оказал некоторую помощь профессор Шумахер, была описана очень подробно профессором В. Х. Миллером из Кембриджа в статье для Королевского общества (18), и стандарты были торжественно узаконены Парламентским указом. Главный стандарт веса был передан в Вестминстер в Отдел Казначейства, один дубликат - в Королевскую обсерваторию, второй – в Королевское общество, третий – на Королевский монетный двор, а четвертый был замурован в стену перестроенного Здания Парламента.

Платина также нашла применение для чеканки медалей в Англии. По случаю коронации Королевы Виктории в 1838 году было изготовлено несколько медалей из платины по рисунку Бенедетто Пиструччи, Королевского медальера, а также многочисленные серебряные и бронзовые медали (19).



В память о коронации Королевы Виктории в 1838 году на Королевском монетном дворе было высечено множество медалей из платины, а также серебра и бронзы. Они были выполнены по рисунку королевского медальера Бенедетто Пиструччи, и на них с одной стороны было изображение головы Королевы Виктории в короне, с обратной стороны – Королевы, держащей скипетр и шар, а также трех фигур в шлемах, представляющие Англию, Шотландию и Ирландию и подающие ей корону.

Джонсон и Кок стали основателями Химического общества в 1841 году, а Кок представил статью по извлечению палладия, которая вошла в первый том их трудов, и также подарил Обществу образец этого металла (20). Джонсон был первым почетным аудитором Общества и служил в его Совете с 1842 по 1844 год, позже передав некоторое количество палладия для обеспечения чеканки первых десяти медалей Фарадея. Как уже упоминалось, Джонсон был избран членом Королевского общества в 1846 году, а его поручителями были Майкл Фарадей, В.Х. Пеппис и Чарльз Витстоун. В предыдущем году он часто находился в обществе Фарадея, с которым они были практически ровесниками, когда тот изучал магнитные свойства широкого круга металлов и других веществ и открыл явление диамагнетизма. Статья Фарадея для Королевского общества по этой теме (21) включала в себя два следующих абзаца:

“ Платина – Я пока не нашел ни одного обработанного образца этого металла, который не имел бы магнетизма, и даже среди тех образцов, которые были приготовлены самим доктором Волластоном и остались у Королевского общества. Образцы чистой платины, полученной от доктора Джонсона, как оказалось, имели также некоторые магнитные свойства.

Палладий – Весь палладий, который имеется в распоряжении Королевского общества, и который приготовил доктор Волластон, представляющие собой десять слитков и прокатанных листов – магнитный. Образцы металла, полученные от доктора Джонсона, считающиеся чистыми, были также немного магнитными.”

Дневник Фарадея за тот период, также упоминают, что он получил от Джонсона образцы родия, иридия и осмия, а также различные соединения этих металлов для того же исследования (22).

## **Зарождение электрохимии**

Знаменитая серия количественных исследований, проведенных Фарадеем по электрохимическому разложению, начавшаяся в 1832 году, и продолжившая ранние исследования Дэйва, заложила прочный фундамент в основание нового предмета - электрохимии. По совету Его Преосвященства Вильяма Уивелла из Тринити Колледжа Кембриджского университета он также предложил термины, которыми мы пользуемся до сих пор – анод и катод, электролиз и электролит. Большая часть его блестящей работы была выполнена с применением платиновых пластин в качестве электродов в гениальном аппарате, который он придумал, поскольку он высоко оценил ”великолепную возможность выбрать для полюса среди прочих металлов такое вещество, которое будет стойким к воздействию со стороны элементов, являющихся целью извлечения”

Большие батареи, которые спроектировали Пеппис, Волластон и другие, теперь начали заменять простыми гальваническими элементами – источниками тока, хотя первые конструкции оказались подверженными разрушению после установки и поляризации, вызванной пузырьками газа, скапливающимися на поверхности электродов. Лишь в 1836 году эту проблему решил профессор Дж. Ф. Даниелл (1790-1845) из Кингс Колледжа в Лондоне, который был большим другом и почитателем Фарадея и придумал свой элемент самодеполяризации или “постоянную батарею” (23). За этим в 1839 году последовал элемент, предложенный В. Р. Гроувом, отличительной чертой которого было то, что применялся платиновый электрод, погруженный в концентрированную азотную кислоту в

пористом сосуде, отделявшим его от цинкового элемента, погруженного в слабую серную кислоту.

Идея пористой мембраны была выдвинута Антуаном Цезарем Беккерелем (1788-1878), профессором физики Музея естественной науки, и оба они работали вместе над созданием батарей. На заседании Британской ассоциации по развитию науки в Бирмингеме в сентябре 1839 года Гроув прочитал доклад “О небольшой гальванической батарее необыкновенной энергии”, описав батарею своей конструкции, которая была уже ранее представлена в Académie des Sciences Беккерелем в апреле того же года (25). Она состояла из “семи ликерных рюмок, в которых находились чаши обычных курительных трубок, металлы цинка и платины”, которые давали ток на уровне самых мощных батарей старого типа. Схема этой конструкции дана на следующей странице. Собрав ряд таких блоков в деревянном ящике, Гроув смог обеспечить очень мощный источник постоянного и непрерывного тока, а первая из таких батарей по-прежнему хранится в Музее науки в Лондоне (Каталог 1876-82). Их с успехом применяли многие годы, особенно в первые дни существования телеграфа в Соединенных Штатах, а также для первого Атлантического кабеля.

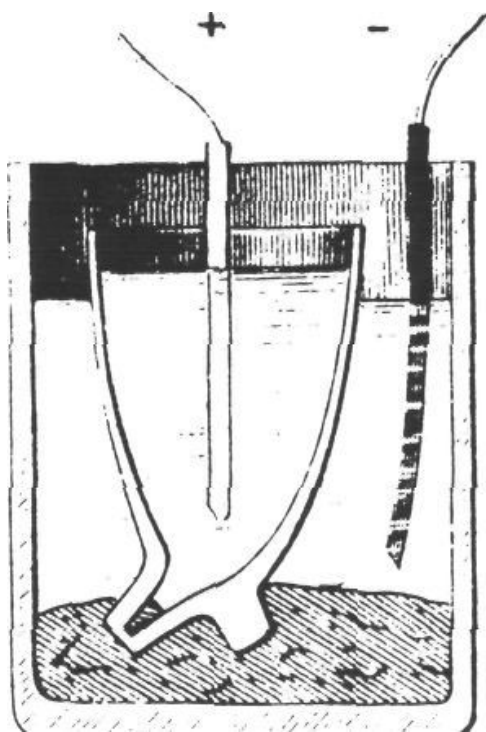


**Вильям Роберт Гроув**  
**1811-1896**

Гроув родился в Суонси и получил образование в Оксфорде, в колледже Брейзноус и в 1835 году стал адвокатом. Он провел несколько лет дома, проводя исследования по электрохимии, и изобрел гальванический элемент с использованием платинового электрода, а также то, что мы сейчас называем топливным элементом. В более поздние годы он сделал замечательную карьеру адвоката, став Q.C. в 1853 году, судьей в 1871, а еще через год был возведен в рыцарское достоинство.

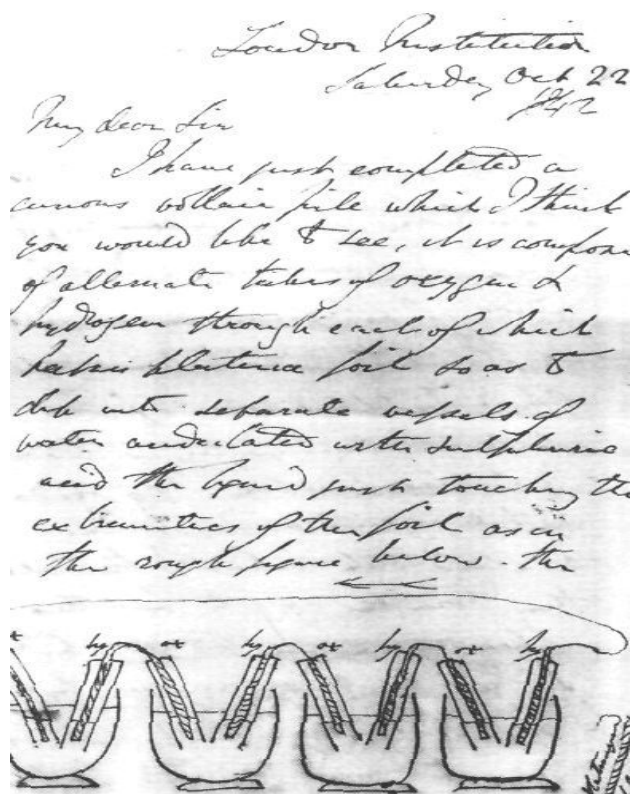


Гроув также стоял у истоков создания первого топливного элемента, что обычно считается достижением середины двадцатого века. В постскрипуме от января 1839 года в письме в журнал The Philosophical Magazine где он описал свою батарею, он рассказал об эксперименте (26) по поводу "важного применения платины для индикации комбинации газов", в котором гальванометр показывал постоянное отклонение при соединении с двумя полосками платины, накрытыми трубками, содержащими кислород и водород. К 1840 году он стал членом Королевского общества и был назначен профессором экспериментальной философии в Лондонский институт в Финсбери Серкус, и именно оттуда он отправил письмо от 29 октября 1842 года в журнал The Philosophical Magazine "О газообразной гальванической батарее" (27). Эта статья, а также и аналогичное письмо личного характера Фарадею, описывает первый практический топливный элемент с применением платиновой фольги, покрытой платиновой губкой, полученной электролизом хлорида. Как оказалось, конструкция из пятидесяти пар, установленных в соответствии с приводимой здесь оригинальной схемой Гроува, с разбавленной серной кислотой в качестве электролита, "дают картину вихревого движения вокруг иглы гальванометра", и пять человек, держащихся друг друга за руки, чувствуют болезненный удар током, а между наконечниками из угля образовывается яркая искра, и разлагается хлористоводородная кислота, иодид калия и подкисленная вода.



#### **Оригинальный гальванический элемент Гроува**

Гальванический элемент, придуманный В. Р. Гроувом в 1839 году, состоял из группы небольших элементов, которые помещались в стеклянные сосуды, а электролиты разделялись посредством отрезанных чаш глиняных курительных трубок. Положительный полюс был из цинка, а отрицательный – из платины. Свое устройство он демонстрировал в Британской ассоциации по развитию науки и Парижской Академией наук. Позднее он применял более сложную конструкцию, и батареи использовались многие годы, особенно в телеграфной связи.



#### Первый топливный элемент

В 1842 году В.Р. Гроув изобрел первый топливный элемент, в котором применялась платиновая фольга, со слоем платиновой губки в качестве электродов, и серная кислота в качестве электролита. Здесь представлено его письмо Фарадею, написанное за неделю перед тем, как он написал о своем изобретении редактору *Philosophical Magazine*. Его схема показывает конструкцию, *ох* означает трубу, подающую кислород, *hy* означает, что подается водород, заштрихованные линии – платинированные платиновые электроды.

Фотография предоставлена Королевским институтом.

### 3 Гальванопокрытие платиной и палладием

Введение способа электроосаждения золота и серебра в начале 1840-х годов, главным образом, Элкингтонами из Бирмингема и их помощником Джоном Райтом, естественно, привело к попыткам провести электроосаждение платины и палладия.

Сначала предположили, что поскольку платина и золото имеют столько много общих свойств, то платина равным образом может быть податлива к электроосаждению, но, к сожалению, ее свойство нерастворимости, будучи примененной в качестве анода, и сложная химия ее солей ставили непростые технические задачи. Тем не менее, за решение этих проблем с энтузиазмом принимались ученые в Англии, Франции и Германии, и

попытки разработать надежный процесс продолжались почти весь девятнадцатый век, пока не были получены удовлетворительные стандарты качества.

Но именно один из бывших студентов Даниэлла химического отделения Кингс колледжа достиг самых больших успехов в решении этих задач. Звали его Альфред Сми,; его дед и отец работали в Английском банке, и отец стал Главным бухгалтером в 1831 году. В то время Главный бухгалтер обыкновенно проживал со своей семьей в официальной резиденции в Банке, и необходимая безопасность заставляла их находиться дома в вечерние часы. Поэтому после окончания Колледжа молодой Альфред создал лабораторию в комнате, выходящей из семейной гостиной, рядом с помещением, где находились бухгалтерские книги и здесь, работая в одиночестве на самом элементарном оборудовании, отчасти одолженном у Даниэлла, он провел замечательную серию экспериментов по электрохимии.



**Альфред Сми**  
**1818-1877**

Сми родился в Камбервелле, получил образование в Школе святого Павла и Кингс Колледже в Лондоне, а затем получил подготовку в качестве хирурга в госпитале Бартоломею. Сми проводил все свои исследования по электролитическому осаждению в комнате, которая была выделена для него в Английском Банке, где его отец работал Главным бухгалтером. Он был избран членом Королевского общества в 1841 году, через год после опубликования своего труда “Элементы Электрометаллургии, или искусство обработки металлов в гальванической жидкости”, когда ему было 22 года. Выдающийся хирург Сэр Эстли Купер проявлял заинтересованность в карьере молодого Альфреда Сми, и именно он подчеркнул его

достоинства перед Управляющим Английского банка, сказав: “ вы не знаете, каким сокровищем вы приобрели в лице этого молодого человека”, и именно ему Сми обязан своим назначением хирургом в Банк. Сэр Эстли по жене был родственником и Томасу Коку, и Персивалю Нортону Джонсону, и они без сомнения, поддерживали и поощряли интерес Сми к платине и палладии.

Его первой задачей, которую он поставил перед собой, было изобретение батареи, более подходящей для действия процесса электроосаждения, и 28 февраля 1840 года он уже смог прочитать доклад перед Королевским обществом по теме ”О гальванических свойствах тел из металлических элементов с описанием новой химико-механической батареи” (29).

Принцип батареи Сми основывался на его наблюдениях о том, что электрод, имеющий шероховатую поверхность, созданную водородом, образованным во время реакции по диспергированию, тем самым предотвращает образование пленки из пузырьков. Его катоды были изготовлены из серебра, протравленного кислотой, или из платины, истертой “шкуркой”, и оба помещались в элемент батареи из “платины в царской водке” в качестве электролита. При этом получали тонкий слой платины в виде черного порошка, то есть имели простой и дешевый электрод, который был стойким к концентрации кислоты в любой элементе батареи. Комплекты элементов можно было менять по размеру от “стакана до сосуда на 10-12 галлонов”. Но успех заключался в простоте и в том, что эта батарея вызвала большой интерес к способу наслаивания одного металла на другой.

К концу 1840 года Сми, которому было тогда всего лишь двадцать два года, собрал материал и опубликовал замечательную книгу – “Элементы электрометаллургии”; введя в употребление этот термин. В ней он описывает своей процесс гальваники как для платины, так и для палладия. Он пишет:

“До этих пор восстановление этих металлов в любом другом состоянии, кроме как в виде черного порошка, всегда считался невозможным”.

Он заявил, что процессы ”платинирования и палладинирования основаны на авторитетности его книги. Далее он пишет:

” Платинирование металлов гальваническим током – это новая особенность в науке. Процесс аналогичен во всех отношениях золочению. Но он более трудный. Раствор платины в царской водке должен быть очень слабым, а в батарею должна быть залита разбавленная кислота. Предмет, на который требуется нанести покрытие, должен быть очень гладким и тщательно очищенный поташом перед тем, как приступить к процессу. Подготовив все это и приготовив раствор платины, очень тонкий отрезок платиновой проволоки, соединенный с серебром батареи, необходимо поместить так, чтобы опустить в раствор, но не погружать более чем на очень короткий участок. Предмет, на который будет наноситься слой платины, теперь готов для соединения с цинком батареи, после выполнения чего его необходимо обмакнуть в раствор. Сразу же газообразный кислород будет выделяться от платиновой проволоки, которая соединена с серебром. От медного или другого металла, который необходимо покрыть слоем платины, газ выделяться не будет, при условии, что не будет вырабатываться слишком много электричества. Через несколько минут этот предмет будет покрыт слоем платины. Нет необходимости говорить, что внешний вид этого предмета очень красивый. Такое покрытие может быть очень полезно для телескопов, микроскопов, квадрантов и сотен других предметов, которые приходится подвергать воздействию погодных условий” (30)

Для нанесения слоя палладия Сми применял аналогичный электролит – палладий в царской водке с палладиевым анодом:

“Этот металл белее, чем платина, но не такой блестящий, как серебро. Его можно было бы использовать в тех же случаях применения, и с тем же успехом, что и платину; и, кроме того, у нас в наличии есть вдвое больше металла с тем же весом.”



Рисунок с изображением лаборатории Альфреда Сми, сделанный его шурином Вильямом Хатчинсоном, с автографом единственного хозяина этой лаборатории. Пользуясь аппаратурой, заимствованной у профессора Даниэлла, и батареями собственной конструкции и применяя катоды из платинированного серебра, он выполнил длинную серию исследований по электроосаждению металлов, без всякой посторонней помощи. Лаборатория располагалась между семейной гостиной и помещением для хранения бухгалтерских книг Английского Банка, и случайного падения бухгалтерской книги в результате небрежности клерка было бы достаточно для того, чтобы погубить эксперименты Сми из-за нарушения контакта с батареей.

Репутация Сми как электрохимика быстро укреплялась. Он был избран членом Королевского общества в 1841 году, а еще ранее в том же году в Английском банке для него была создана особая должность, несколько почетная по своим обязанностям. Это назначение было сделано в основном по рекомендации Сэра Эстли Купера, выдающегося хирурга, и шурина Томаса Кука, который был другом Сэра Джона Рэй Рейда, управляющего, который иногда бывал в лаборатории Сми и видел его эксперименты. Он считал, что Банку следует “обратить научную гениальность Сми в свою пользу”, и соответственно, 1 января 1841 года молодой человек был назначен хирургом Английского

банка. Связи Этли Купера с Персивалем Нортонем Джонсоном оставляют мало сомнения в том, что он поддерживал интерес Сми к области гальванопокрытия платиной и палладием, и что он предоставлял все необходимые металлы и соли. То, что они были хорошо знакомы, подтверждается тем фактом, что Сми был стюардом по время обеда, который был устроен в 1844 году Обществом обучения слепых – эта организация была учреждена по инициативе Джонсона и его жены как раз перед этим событием.

Электролит Сми был лишь первым в ряду других электролитов, предложенных за последующие примерно двадцать лет. Его замечание о том, что нанесение слоя платины – “аналогично золочению, но более сложное” - оказалось хорошо обоснованным. Одним из экспериментаторов, понявшим, что из-за нерастворимости анода раствор необходимо периодически пополнять добавками подходящего соединения, был Генри Бьюмонт Лессон (1803-1872), лектор по химии госпиталя святого Томаса в Лондоне, который зарегистрировал объемный патент в 1842 году (31), описавший электрогальванику целого ряда металлов и включавший понятие возбуждения предмета, на который наносилось покрытие, либо гальванического раствора, чтобы получить ровное осаждение при высоких плотностях тока. Он понял причину трудностей, с которыми столкнулся Сми при нанесении слоя платины и палладия, и подчеркнул, что

“раствор необходимо снабжать свежей порцией металла, добавляя в такой раствор или электролитическую жидкость порцию подходящей соли, которую надо растворять или удалять время от времени, когда эта жидкость истощается”.

В 1846 году неким Георгом Хаувеллом из Лондона был зарегистрирован еще один патент, и в нем была сделана первая ссылка на раствор, который стал известен как стабилизированный платиновый электролит, приготовленный растворением хлорида платины в каустической соде и добавлением щавелевой, лимонной, винной или уксусной кислоты, затем едким кали (32).

И, наконец, в рамках рассматриваемого периода времени идет Томас Гетерингтон Генри (1816-1859), который многие годы, начиная с 1837 года работал химиком в пивоварне Трумана Ханбери и Бакстона в Спайтелфилде, в Лондоне, а позднее стал консультантом-химиком и аналитиком в Линкольнс-Инн. Он был также среди основателей и членов Химического общества и также был избран членом Королевского общества в 1846 году. Записей о применяемом им процессе, нет, но в коллекции образцов Джона Перси в Королевской школе сохранился тонкий лист меди со слоем палладия с обеих сторон, а также запись, сделанная рукой профессора Перси, о том, что этот лист ему был предоставлен покойным Т. Г. Генри. Рычаги двух весов Эртлинга, выставленные на Большой выставке в 1851 году, также имели слой, который был нанесен Генри, у одних весов – платины, у других – палладия (33).

Все эти расследования, а также и аналогичные исследования, проведенные во Франции и Германии, а дальнейшие и более успешные достижения в данной области, недавно подробно описал доктор Пита Бучанан (34).



**Сэр Эстли Пастон Купер**  
**1768-1841**

**Выдающийся хирург короля Георга IV и Президент Королевского общества с 1802 года. Хотя он не принимал активного участия в исследованиях по платине, его влияние неоднократно приносило пользу. В 1800 году он обеспечил назначение на должность своему молодому шурина Томасу Коку, в лабораторию своего друга Вильяма Алена; позднее он оказал посреднические услуги Джонсону, чтобы преподнести его палладиевую цепь в дар Георгу IV, а в последний год своей жизни именно он убедил Управляющего Английского банка назначить Альфреда Сми на такую должность, где он мог бы продолжать свою работу по электрохимии.**

## **Заключение**

Таким образом, в течение трех десятилетий с того времени, когда Волластону пришлось отказаться от своего производства ковкой платины и примерно до 1850 года, господствовал, с одной стороны, научный гений Майкла Фарадея, которого позже поддерживали несколько его учеников, а с другой стороны, металлургическое мастерство и предприимчивость Персиваля Нортон Джонсона. Однако в 1945 году здоровье младшего Кока стало доставлять много беспокойства, он отказался от партнерства, и фирма снова стала называться “П.Н. Джонсон и Компания.” В работе с платиной его сменил молодой человек по имени Джордж Мати, который в 1838 году в возрасте тринадцати лет стал работать в бизнесе учеником. Его необычайно продолжительная карьера и его огромные успехи в создании отрасли платины в Англии будут рассмотрены в последующей главе, но необходимо включить в эту главу одну последнюю ссылку на имя Джонсона. К 1850 размер слитков платины стал значительно больше и превысил прокатные возможности, предлагаемые лондонскими металлургами. В том году в ознаменование производства

своего самого большого слитка, который был получен до сего времени, Джонсон отвез его в Бирмингем, вместе со своим шурином Смитом (который к этому времени взял девичью фамилию своей матери – Селлон) для того, чтобы прокатать его. Из куска полученного листа он изготовил крышку табакерки с рельефным изображением римского консула Лючиуса Джуния Брута, приговорившего двух своих сыновей к смерти. Эта табакерка, корпус которой сделан из серебра, теперь хранится в Лондонском музее Виктории и Альберта.



**Чтобы увековечить получение особенно большого слитка из платины в 1850 году, из части этого прокатанного слитка Персиваль Нортон Джонсон сделал крышку табакерки. Футляр табакерки изготовлен из серебра с пробирным клеймом Бирмингема того года, а на крышке - рельефное изображение римского консула Лючиуса Джуния Брута, приговорившего двух своих сыновей к смерти за организацию заговора. Сейчас табакерка передана в Музей Виктории и Альберта.**



## Библиография

- 1 D. McDonald, Percival Norton Johnson, London, 1951
- 2 Letter from P. N. Johnson dated March 11th, 1846, Archives of the Royal Society; abridged in *Phil. Mag.*, 1846, **29**, 130
- 3 Letter from Sir Astley Cooper to Sir William Knighton, June 25th, 1826, Royal Archives, Windsor Castle, RA/26296
- 4 P. N. Johnson, *Mining J.*, 1835, **1**, 83
- 5 W. M. Poussett, *Mining J.*, 1836, **3**, 75
- 6 W. A. Lampadius and P. N. Johnson, *J. Prakt. Chem.*, 1837, **11**, 309–315
- 7 J. Stodart and M. Faraday, *Quarterly J. Science*, 1820, **9**, 319–329
- 8 J. Stodart and M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1822, **112**, 253–270
- 9 Letter from Faraday to de la Rive, June 26, 1820, quoted in L. Pearce Williams, *The Selected Correspondence of Michael Faraday*, Cambridge, 1971, **1**, 117–120
- 10 Sir Robert Hadfield, *Faraday and his Metallurgical Researches*, London, 1931
- 11 Letter from Green Pickslay & Co., to Faraday, Archives of the Royal Institution
- 12 J. Foley, *History of the Invention and Making of Foley's Diamond Pointed Gold Pens*, New York, 1875, 58–60
- 13 M. Faraday, Glass Furnace Notebook, *Roy. Soc. MSS*, October 8, 1828, 234
- 14 *ibid*, January 16, 1829, 287
- 15 M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1830, **120**, 1–58
- 16 P. N. Johnson, *Mining J.*, 1843, **13**, 182
- 17 C. H. Schumacher, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1836, **126**, 457–495
- 18 W. H. Miller, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1856, **146**, 753–945; *Phil. Mag.*, 1856, **12**, 540–552
- 19 Public Record Office, Mint 4/48, 49
- 20 W. J. Cock, *Proc. Chem. Soc.*, 1843, **1**, 161–164
- 21 M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1846, **136**, 41–62
- 22 M. Faraday, Royal Institution Archives, December 12–19, 1845
- 23 J. F. Daniell, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1836, 107–124
- 24 W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 1839, **14**, 388–390
- 25 W. R. Grove, British Assocn. Report, 1839, 36–38
- 26 W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 1839, **14**, 129–130
- 27 W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 1842, **21**, 417–420
- 28 E. M. Smee (Mrs. Odling), *Memoirs of Alfred Smee*, London, 1878
- 29 A. Smee, *Phil. Mag.*, 1840, **16**, 315–321
- 30 A. Smee, *Elements of Electrometallurgy*, London, 1840, 94
- 31 H. B. Leeson, British Patent 9374, 1842
- 32 G. Howell, British Patent 11,065, 1846
- 33 Report of the Juries, Exhibition of 1851, 258
- 34 P. D. Buchanan, *Platinum Metals Rev.*, 1981, **25**, 32–41



### **3 Иоганн Вольфганг Деберайнер**

**1780 – 1849**

Отец Деберайнера был кучером, а он сам сначала был аптекарем, а затем, к своему большому удивлению, получил приглашение стать профессором химии в городе Иене, где он также выступал химиком-консультантом Гете. Его открытие способности тонко измельченной платины обеспечить окисление спирта и синтеза воды из водорода и кислорода вызвало сенсацию в химическом мире и стало основой изучения катализа.

## 12 Открытие и первый период истории катализа

*“Я пытался получить этот феномен со всеми металлами, но удалось мне это только с платиной и палладием”*

*Хамфри Дэви*

Наконец наступило такое время, когда стали достаточно понятны наиболее важные свойства платины и ее спутников, и сформировалась основа для нескольких областей применения. Но все же открытие одного заметного свойства, которое позже стало значительным вкладом в химическую отрасль, еще ждало своего часа.

И как это часто случается, это открытие произошло случайно, в результате совершенно другого исследования. Разрушительный взрыв, произошедший на одной из угольных шахт на Севере Англии в 1812 году, за которым последовали ряд аналогичных взрывов, послужили причиной того, что к Хамфри Дэви в Королевский институт обратились за советом, и в результате были проведены хорошо известные научные исследования пламени и изобретение им безопасной шахтерской лампы. В докладе, который Дэви читал для Королевского общества 23 января 1817 года, он описал свои эксперименты по повышению пределов сгораемости смесей каменноугольного газа и воздуха при увеличении температуры:

“Для этой цели я поместил маленькую безопасную лампу в проволочной сетке с тонким проводом из платины, закрепленной выше пламени, в сгораемую смесь, содержащую максимальное количество каменноугольного газа, и когда в цилиндре из проволочной сетки произошло воспламенение, я добавил каменноугольный газ, ожидая, что теплота, необходимая для прохождения смешанного газа через проволочную сетку, не даст излишкам газа загасить огонь. Пламя горело в течение двух или трех секунд после того, как было введен каменноугольный газ; а когда оно потухло, та часть платиновой проволоки, которая оказалась самой горячей, оставалась раскаленной и продолжала гореть еще в течение многих минут.

Сразу же стало очевидно, что это – результат, который я надеялся получить другими методами, и что кислород и каменноугольный газ в контакте с проволокой образовывали комбинацию в отсутствии пламени, и все же образовывали достаточно теплоты, чтобы проволока оставалась раскаленной и поддерживать свое собственное горение. Я доказал правдивость этого заключения, сделав аналогичную смесь, нагрев тонкую проволоку из платины и введя ее в смесь. Немедленно она стала раскаленной почти до белого каления, как будто бы сама по себе на самом деле самовоспламенилась, и продолжала светиться долгое время, а когда она погасла, то оказалось, что смесь полностью лишилась свойства воспламеняемость.

Я постарался произвести этот феномен с различными металлами; но я преуспел только с платиной и палладием; что касается меди, серебра, железа, золота и цинка, этот эффект не был достигнут. “ (1)

Таким образом, Дэйви открыл явление гетерогенного каталитического окисления и, хотя он достиг тех же самых результатов с эфиром и спиртом, получив кислый продукт, который Фарадей, а затем и Дэнниэль идентифицировали как смесь ацетальдегида и уксусной кислоты, он не проводил дальнейшего изучения этого глубоко важного эффекта. Его разум был полностью занят проблемами сгорания, к этому времени он уже был полностью удовлетворен лампой безопасности и намеревался рассмотреть явление, которое он открыл, как он писал одному из своих друзей-управляющих шахтами “более как чудо, чем что-либо, что я до сих пор видел.... Оно зависит от абсолютно нового принципа сгорания”

**Первая страница рукописи статьи Сэра Хамфри Дэйви, которую он прочитал на заседании Королевского научного общества 23 января 1817 года - “некоторые новые эксперименты и наблюдения над комбинацией газообразных смесей, с описанием метода по поддержанию света в смесях горючих газов и воздуха в отсутствие пламени”. Статья продолжалась так: “ Я намеревался подвергнуть тонкую платиновую проволоку воздействию кислорода и этилена и кислорода и водорода во время их**

медленного образования комбинаций в различных условиях, когда случайно подошел к открытию новой и любопытной серии явлений". Дэйва открыл гетерогенное каталитическое окисление, но, к сожалению, не смог до конца оценить важность своих результатов

Предоставлено Королевским институтом

VIII.  
~~IX.~~ Some new exp<sup>s</sup> on combinations in the 7<sup>th</sup>  
combination of gaseous mixtures, ~~without flame~~  
with an account of a method for keeping  
a continued light in mixtures of <sup>hydrogen</sup> ~~hydrogen~~  
~~and air without flame~~ by H. Davy. Phil  
Mag. Vol. 2. - Mar. Jan. 23. 1807.  
I have read before the Royal  
Society at their last two meetings  
I have described the phenomena of the  
slow combustion of Hydrogen & Olefiant  
gas without flame. In the same  
paper I have shown that the temperature  
of flame is infinitely higher than that  
necessary for the ignition of solid bodies.  
It appeared to me therefore probable  
that in certain combinations of gaseous  
bodies, for instance those above referred to  
where the increase of temperature was  
not sufficient to render the gaseous

## Исследовательская работа Эдмунда Дэйва

Несмотря на это, статья Дэйва пробудила большой интерес; она была переведена на немецкий и французский языки, и также побудила его кузена Эдмунда Дэйва взяться за эту проблему. Эдмунд, который был на семь лет моложе Хамфри, работал его ассистентом в 1804 году, затем в 1831 году получил должность профессора химии в Королевском институте Корка. Еще работая в Королевском институте, он проводил исследования в области химии платины и публиковал длинные статьи в *Philosophical Magazine* (3). В 1817 году он продолжил эти исследования и представил статью в Королевское общество о новом гремучем

соединении платины (4). В основном он находился в тени Хамфри, и когда в 1820 году он опубликовал статью, описывая подготовку мелко раздробленной платины, восстанавливая раствор сульфата платины спиртом и заявлял о его большой активности при комнатной температуре в окислении дополнительного количества спирта, то лишь записал:

“В этом случае получается кислота, на которую впервые обратил внимание Сэр Хамфри Дэйви (во время своего прекрасного эксперимента с прокаливанием проволоки из платины, более полное изучение которого затем провел мистер Дэнниэль)... Этот метод прокаливания металла кажется совершенно новым фактом в истории химии, но средство сохранения его в состоянии прокаливания - это лишь еще одна иллюстрация тех фактов, которые уже описал Сэр Х. Дэйви в своих последних бесценных исследованиях” (5).



**Эдмунд Дэйви**

**1785-1857**

**Эдмунд, младший кузен Хамфри Дэйва, сначала был его ассистентом в Королевском институте и затем заведовал кафедрой химии в Королевском институте города Корка.**

Здесь он приготовил тонко измельченную платину и обнаружил, что она окисляет пары спирта при комнатной температуре, вырабатывается достаточное количество теплоты и доводит металл до температуры белого каления. И снова Эдмунд Дэйви не смог осознать важность своего открытия, но оно незамедлительно привело к гораздо более эффективным научным исследованиям Деберайнера.

### 3.1.1 Иоганн Вольфганг Деберейнер

Статья Эдмунда Дэйва была воспроизведена на немецком языке в журнале Швайгера *Journal für Chemie* весной следующего года и привлекла внимание Иоганна Вольфганга Деберайнера, которому суждено было провести гораздо более решительное изучение этого явления и произвести целую сенсацию среди своих ученых-современников. Деберайнер, который родился в семье кучера в 1780 году, сначала служил учеником аптекаря и затем провел пять лет, работая в качестве помощника аптекаря в Карлсруэ и Страсбурге, посещая лекции по химии и минералогии в свободное время. Открыв свое дело по производству фармацевтических средств, он начал представлять статьи в *Neues Allgemeine Journal für Chemie*, но его бизнес потерпел крах и он остался нищим.

В 1810 году к своему большому удивлению Деберайнер был назначен профессором химии в университет города Иена на кафедру, созданную герцогом Карлом Августом, Саксон-Веймер-Айзенах, в 1789 году, эта должность тогда была вакантна после смерти Иоганна Гетлинга, который первым занимал эту должность. Предложение занять эту должность поступило от герцога, просвещенного мецената искусства и науки, а также от государственного министра Гете по рекомендации Гелена, и Деберайнер испытывал благодарность за эту предоставленную ему возможность до конца своих дней, отказавшись от нескольких предложений, поступавших от кафедр других университетов. Между Деберайнером, Великим герцогом (этот титул он получил в 1815 году) и Гете, которые интересовались химией, установилась большая дружба .

К августу 1821 года он не только повторил эксперименты Эдмунда Дэйва, но также смог полностью оценить их значение, по праву рассматривая это важное открытие результатом активности платины, а не действия спирта на нее, как предполагали

оба Дэйва. В то время он полагал, что продукт Эдмунда Дэйви представляет собой недоокись платины, и писал:

“Более того, недоокись платины не претерпевает никаких изменений во время трансформации спирта и ее можно немедленно применять снова для окисления свежих, и, возможно, неограниченных количеств спирта.... Это обстоятельство позволяет применять ее для приготовления уксусной кислоты в больших количествах.” (8)

В июле 1823 года он начал работать с самим металлом, и приготовил платину в форме порошка нагреванием хлороплатината аммония. Он обнаружил, что это позволяет поджечь смесь водорода и воздуха или кислорода даже при комнатной температуре или ниже:

“Эта странная реакция происходит через несколько секунд; объем газов уменьшается, и через десять минут весь кислород во взятом количестве воздуха конденсирован водородом в воду” (8).

Он также до некоторой степени решил проблему относительно использования подходящей формы, на которую можно было бы поместить порошок платины, и изготавливал небольшие отформованные гранулы гончарной глины, насыщенные платиной, что представляло собой первый пример катализатора на носителе.

Деберайнер быстро сделал свои результаты известными. Через два дня его эксперимент, который он повторил “в тот день не менее тридцати раз и всегда с тем же результатом” – он написал Гете:

“Разрешите мне, ваше Превосходительство, информировать вас об открытии, которое, как мне кажется, имеет высокую степень важности с точки зрения как физики, так и электрохимии” (9)

Он также написал аналогичное письмо Лоренцу Окену, редактору научного журнала *Isis*, который выходил в Иене, и отправил подробный отчет своему другу Дж. С. Швайгеру в Бейрут и Л.В. Гилберту в Лейпциг, каждый из которых опубликовали его письма в соответствующих журналах (10), а он сам быстро выпустил небольшую книжку “Über neu Entdeckte Höchst Merkwürdige Eigenschaften des Platins”, опубликованную в Иене также в 1823 году.





Деберайнер начал свою карьеру профессором химии во дворце своего патрона Герцога Карла Августа Сакс-Веймар-Айзенах, но вскоре помещение лаборатории оказалось мало, и в 1816 году был приобретен большой дом, который вы видите на иллюстрации справа, использовавшийся одновременно и как лаборатория, и как жилой дом. Позднее в 1833 году для него по проекту Гете, государственного министра Герцога была построена новая лаборатория, которую можно видеть за деревьями.

3 августа Деберайнер провел еще более поразительный эксперимент: он просто направил поток водорода на порошок платины так, чтобы он перемешивался с воздухом перед тем, как достичь своей цели. Платина немедленно накалилась добела и подожгла водород. Отчет с описанием этого эксперимента сразу же был отправлен уже упомянутым редакторам и соответственно, опубликован, и вызвал еще большее волнение. Один из парижских друзей Деберайнера, который не упоминает своего имени, писал ему, что эта новость “стала здесь причиной сенсации и возбудила живейший интерес”, а его патрон Великий герцог Карл Август написал ему:

“ Я в восторге, что ваше великолепное открытие произвело такой ажиотаж в зарубежных странах. Я пересылаю Вам письмо из Парижа и благодарю Вас за опубликованную статью”. (11)



Случайным результатом открытий Деберайнера стало его изобретение первой зажигалки. В ней применялся водород, вырабатываемый цинком и серной кислотой, проходящий над поверхностью тонко измельченной платины, которая затем раскалялась в достаточной степени и поджигала газ. Различные типы зажигалок, сделанные в Германии и Англии, были очень популярны, и в течение долгого времени в употреблении находилось много тысяч. Дебарейнер отказался зарегистрировать патент на изобретение своей зажигалки, прокомментировав свой отказ так: "Я люблю науку больше, чем деньги" Здесь вы видите всего три вида зажигалок из широкого разнообразия..

На втором годовом собрании Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, которое состоялось в городе Галле в сентябре, Деберайнер представил свой доклад и, к удивлению и к восторгу членов Общества, устроил практическую демонстрацию. Среди наиболее важных комментариев было следующее:  
"Весьма вероятно, здесь действует новый природный принцип, который станет очевидным, благодаря дальнейшим исследованиям" (12)

Реакция во Франции последовала также незамедлительно. 24 августа в воскресенье в ежедневной газете *Journal des Debats* появилась краткая записка о статье Деберайнера, в которой комментировалось, что

“Это прекрасное открытие проложит пути в новые области исследований в физике и химии” (13).

Она также быстро привлекла большое внимание, а профессор Карл Кастнер из Университета Эрлангена написал своему бывшему студенту Либиху, который тогда учился у Гей-Люссака в Париже, и описал работу Деберайнера. Либих немедленно передал это известие в Академию наук через Луи Жака Тенара, профессора химии в Политехнической школе (*École Polytechnique*), который ранее сам интересовался такими реакциями, как разложение аммиака над нагретыми металлами. Тенар был очень взволнован этими изменениями и вместе со своим младшим сотрудником Пьером Луи Дулонгом он сразу же приступил к исследованию этого нового явления, изучая влияние нагретых твердых металлов на горючие смеси газов. Они получили от Волластона образцы палладия и родия и продемонстрировали, что платина, палладий, родий, кобальт, никель, золото и серебро требуют высоких температур, возрастающих в данном порядке, чтобы создать комбинацию водорода и кислорода. Уже 15 сентября они прочитали первый доклад в Академии, и, пользуясь влиянием своего друга редактора Гей-Люссака, этот доклад удалось поместить (набранный мелким шрифтом) в сентябрьском выпуске *Анналов химии* (14), прежде чем статья Деберайнера появилась во французском переводе в том же самом журнале.



**Луи Жак Тенар**

**1777-1857**

Тенар родился в деревне Ла Лоптьер, которая сейчас называется в его честь Ла Лоптьер-Тенар возле Нежен-Сур-Сена. Тенар приехал в Париж в возрасте семнадцати лет во время царства террора для изучения фармацевтики. Его пытливый ум привлек к нему внимание Вуклена и Форкроя, которые немало способствовали созданию его карьеры. В 1804 году он заменил Вуклена на кафедре химии в Колледж де Франс, а в 1810 году он был назначен профессором в Политехническую школу и стал преемником Форкроя в Академии наук. Как только новости об открытии, сделанном Деберайнером, достигли Парижа, он и его коллега Дулонг приступили к исследованиям эффектов платины, палладия, родия и других металлов на горение водорода и кислорода.

Портрет представлен здесь, благодаря любезности Уэлкомского института истории медицины

Вскоре после этого Тенар и Дулонг получили палладий, родий и иридий в порошковой форме и обнаружили, что они эффективны при комнатной температуре;

об этом результате было доложено в Академии всего через неделю, как был прочитан их первый доклад. (15)

В течение зимы 1823 года Адольф Плейшль, профессор химии из Пражского университета, который стремился найти ответ, почему эксперименты иногда не удавались, провел дальнейшее исследование. Он вполне обоснованно пришел к выводу, что важными факторами являются степень тонкости и пористости порошка платины, и этот вывод получил одобрение Деберайнера, выраженное им в письме, опубликованном в виде приложения к статье. Несколько недель спустя он установил, что палладий также ведет себя аналогично платине, но проявляет более низкую активность, и добавил, что, к сожалению, у него нет иридия, родия или осмия, хотя он считает, что они вполне могут проявлять то же самое свойство (17).



**Адольф Мартин Плейшл**

**1787-1867**

Уроженец Богемии профессор химии в Пражском университете с 1815 по 1833 год, когда он переехал в Вену, Плейшль быстро развил работу Деберайнера и в ноябре 1823 года он установил, что активность порошка платины зависит от его тонкости. Он

обнаружил, что порошок платины, который перед этим был эффективен, после сильного сжатия теряет свою эффективность, а особенно тонкий порошок чрезвычайно активен при более низкой температуре.

Портрет представлен здесь, благодаря любезности Уэлкомского института истории медицины

В своих знаменитых ежегодных отчетах о развитии химии Берцелиус выразил самую большую похвалу, какую только он сумел найти, Деберайнеру, за 1823 год:

“С любой точки зрения самое важное, и, если только можно воспользоваться таким выражением, самое блестящее открытие за прошлый год - это, без сомнения, то, что мелкий порошок платины имеет способность создавать соединение из водорода и кислорода даже при низких температурах” (18).

Одним из сопутствующих продуктов работы Деберейнера было изобретение зажигалки, которая до сих пор носит его имя - Döbereiner Feuerzeug. В ней водород, полученный из цинка и серной кислоты, проходит через сопло поверх очень небольшого количества тонко измельченной платины, которая находится на тонких платиновых проволоках, и воспламеняется, а пламя затем передается на свечу. Много тысяч таких запалов было выпущено в Германии и Англии, но Деберайнер отказался принять финансовое вознаграждение за это изобретение.

Чтобы получить более подробное описание жизни и работы Деберайнера, можно обратиться к очень ценному источнику информации – неопубликованной диссертации доктора Питера Коллинза и к ее более короткому опубликованному варианту от 1976 году (19), на который настоящий автор часто и с благодарностью будет обращаться в следующем разделе.

### **3.1.2 Дальнейшая исследовательская работа в Англии**

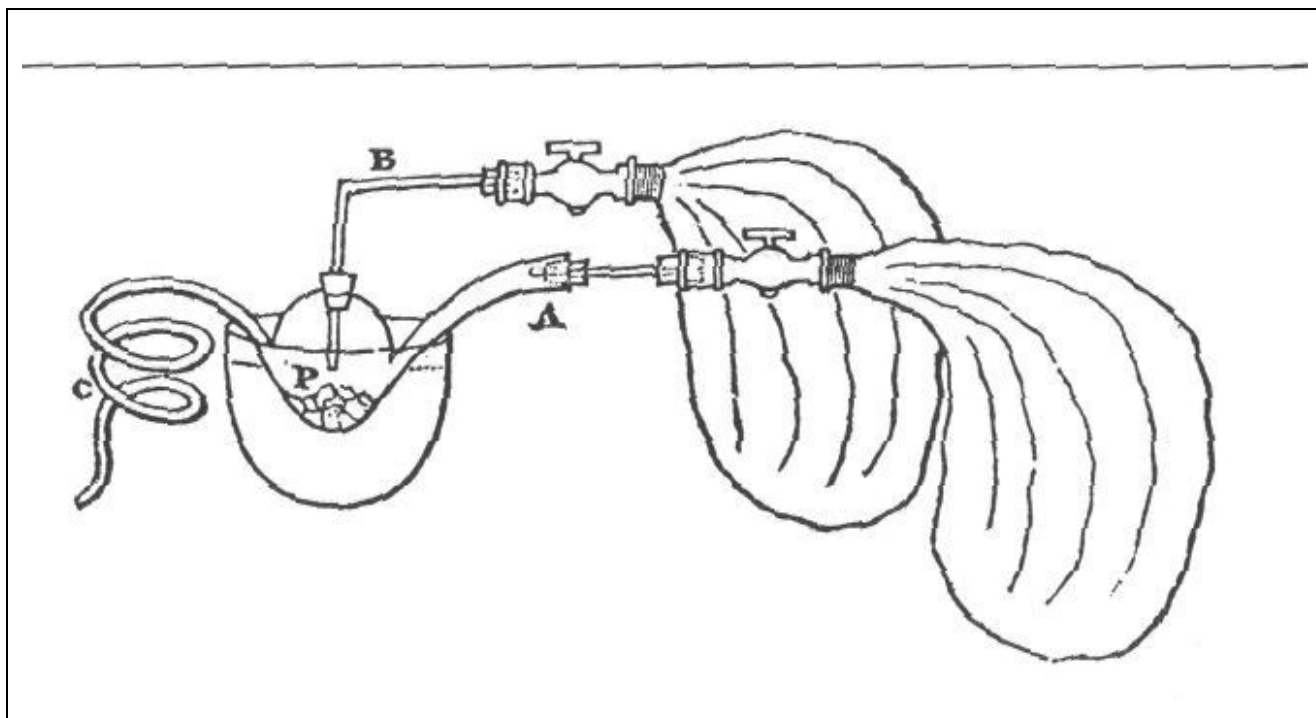
На следующий день после прочтения первого доклада Дулонга и Тенара в Академии наук французский физик Ж.Н.П. Хечет (1769-1834) написал одно из своих

многочисленных писем Майклу Фарадею (20). Далее представлен в переводе последний абзац:

“Я увидел вчера прекрасный эксперимент, продемонстрированный Деберайнером, немецким ученым (кажется, он из Штутгарта). Несомненно, он вам уже известен. В нем поток водорода направляется на платиновый порошок, полученный из раствора этого металла в царской водке осаждением при воздействии соли аммония. Газ водород воспламеняется при простом контакте. В ваших руках этот факт будет не единственным из такого рода.”

Фарадея, естественно, заинтересовало это известие, и к 27 сентября он уже приготовил платину в форме порошка, нагревая хлороплатинат аммония, и к своему полному удовлетворению повторил эксперимент Деберайнера (21). Сразу же он написал короткую заметку в октябрьский номер ежеквартального журнала *Quarterly Journal of Science*, редактором которого после Дэйва был профессор Вильям Брэнд из Королевского института. В ней он писал:

“Деберайнер провел очень необычный эксперимент. О нем мне сообщил мосье Хетчет; после того, как я проверил его, думаю, что каждый химик будет рад услышать о его природе” (22)



Озабоченный отсутствием подробностей в отчете Деберайнера о его эксперименте по соединению водорода и кислорода, Вильям Герпат, химик-аналитик, который позже

стал профессором химии и токсикологии в Бристольской медицинской школе, повторил эксперименты в октябре 1823 года, используя аппарат, который вы здесь видите, и вскоре после опубликования короткой заметки Фарадея прочитал доклад для вновь образованного Философского общества исследователей. Водород и кислород поступали из двух эластичных баллонов и проходили по поверхности губки из платины в сосуде Р, который находился в тигле.

Позднее в том же году Фарадей подготовил обзор по выполненной к тому времени работе “О воздействии платины на смесь из кислорода, водорода и других газов” (23). В нем, описав вначале эксперименты Деберайнера, он с самой благоприятной точки зрения сделал обзор по работам Дулонга и Тенара и далее отметил статью Вильяма Герапата из Бристоля, повторившего эксперименты Деберайнера в октябре 1823 года, подтвердив, что платина не претерпевает химических изменений, а другие металлы не имеют такого эффекта (24); также он отметил статью Александра Гардена, химика с Оксфорд Стрит в Лондоне, который показал, что черный остаток, полученный после растворения сырой платины в царской водке, также проявляет такую же активность. (25). Однако Фарадей обратился к другим проблемам и не возвращался к этой теме на протяжении десяти лет, о чем вы прочитаете далее в этой главе.

В 1825 году Хамфри Дэйви довольно туманным образом сделал единственную ссылку на это явление со времени его открытия. В 1818 году он опубликовал книгу “О безопасной лампе...а также некоторых исследованиях, связанных с пламенем”, но в 1825 году он был вынужден напечатать ее второе издание, поскольку его опыт, как он писал в предисловии

“показал, что меры предосторожности, которые я предполагал описать, либо неизвестны, либо на них не обращают внимания, я подумал, что будет полезно дать рекламу этой книге во второй раз”. (26)

Издание имело несколько приложений, и в Приложении 2 он вернулся к этой теме и к более поздней работе Деберайнера с тонко измельченной платиной, какую использовал также и Эдмунд Дэйв, и к работе Дулонга и Тенара, которые показали, что



“различные металлы в тонко измельченном состоянии имеют те же самые качества создавать или ускорять создание соединений при более низкой температуре, чем та, которая обычно требовалась для их создания.”

Далее Дэйва писал:

“Вероятно, основная причина всех этих качеств одного рода. Когда при увеличении температуры производится какая-либо химическая операция, что бы ни служило причиной накопления теплоты, это ведет к созданию большей возможности процесса; очень толстая проволока из платины не действует на смесь кислорода и водорода при теплоте ниже красного каления; но если ей придать форму тонкой пластинки, то она способствует ее зажиганию при температуре кипения ртути, а когда она в форме тончайшей фольги – при обычной температуре. Я охладил платину в форме губки до 3° по Фаренгейту, и по-прежнему она воспламеняла водород почти с такой же температурой, который поступал из трубки, охлажденной солью и льдом.

Можно предположить, что губка из платины поглощает водород, или что она содержит кислород; но ни одна из этих гипотез не имеет отношения к тому факту, который я впервые наблюдал: зажигание тонкой проволоки в различных смесях горючих газов и воздуха, при температурах гораздо ниже воспламенения.”

Сразу же после публикации этого второго издания Дэйва заболел и стал чувствовать себя усталым и опустошенным, а спустя четыре года странствий по Европе 29 мая 1829 года он умер в Женеве в возрасте всего пятидесяти лет.

Тем временем Вильям Генри (1775-1836), химик и фабрикант из Манчестера выполнил исследование по использованию реакции Деберайнера для анализа газов, применяя приготовленные им гранулы из фарфоровой глины и губку платины (27), а Эдвард Тернер (1796-1857), который позже станет первым профессором химии в Университетском колледже Лондона, а затем лектором вечернего обучения в Эдинбурге, прочитал на заседании Королевского общества этого города доклад о применении открытия Деберайнера в эвдиометрии (28). И снова он взял небольшие гранулы из глины для курительных трубок, смешанные с губкой из платины, высушил и зажег на спиртовке. Он обнаружил, что действие платины “является аккуратным и быстрым методом определения чистоты водорода или кислорода”, но не мог

согласиться с Генри относительно того, что платину можно применять в газовом анализе.

### **3.1.3 Контактный способ получения серной кислоты**

Еще в 1831 году технические возможности, предлагаемые гетерогенным каталитическим окислением, использовал некий молодой человек, который, вместе с отцом и партнером последнего, занимался производством уксуса в Бристоле; это предприятие было основано в 1824 году и для занятий торговлей и называлось “Филлипс, Торн и Ко.”. Отца и сына звали Перегрин Филлипс, и младший из них оставил этот бизнес в 1831 году. К сожалению, ничего не известно об этом молодом человеке, несмотря на педантичные поиски, проведенные в 1926 году, и изучение документации, имеющейся в этом месте, Сэром Эрнстом Куком, который был выдающимся химиком и который стал Лордом-мэром Бристоля, кроме того, что его отец был портным с 1803 года до того времени, когда он открыл фирму по производству уксуса, и что всего год после того, как его сын вышел из фирмы, предприятие закрылось, а производственные помещения были проданы на аукционе (29).



A.D. 1831 . . . . . N<sup>o</sup> 6096.

Manufacture of Sulphuric Acid.

PHILLIPS' SPECIFICATION.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I, PEREGRINE PHILLIPS, Junior, of Bristol, Vinegar Maker, send greeting.

5 WHEREAS His present most Excellent Majesty King William the Fourth, by His Letters Patent under the Great Seal of Great Britain, bearing date at Westminster, the Twenty-first day of March, in the first year of His reign, did, for Himself, His heirs and successors, give and grant unto me, the said Peregrine Phillips, His especial licence, sole privilege and authority, that I, the said Peregrine Phillips, my exors, admors, and assigns, or such others as I, the said Peregrine Phillips, my exors, admors, or assigns, should  
10 at any time agree with, and no others, from time to time and at all times during the term of years therein mentioned, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within England, Wales, and the Town of Berwick-upon-Tweed, my Invention of "CERTAIN IMPROVEMENTS IN MANUFACTURING SULPHURIC ACID COMMONLY CALLED OIL OF VITRIOL;" in which said Letters Patent  
15 is contained a proviso that I, the said Peregrine Phillips, shall cause a particular description of the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be performed, to be inrolled in His said Majesty's High Court of Chancery within six calendar months next and immediately after the date of the said in part recited Letters Patent, as in and by the same,  
20 reference being thereunto had, will more fully and at large appear.

NOW KNOW YE, that in compliance with the said proviso, I, the said Peregrine Phillips, junior, do hereby declare that the nature of my said improvements are herein set forth and explained; but for the better understanding

Патентная спецификация, зарегистрированная таинственным Перегрином Филлипсом в 1831 году, для производства серной кислоты пропусканием двуокиси серы и воздуха через платиновую трубку, в которой находится тонко измельченная платина. Помимо того факта, что он был сыном производителя уксуса в Бристоле, ничего не известно о нем или о том, как он получил свои знания по химии. Год спустя после того, как патент был выдан, предприятие по получению уксуса было закрыто, и о Перегрине Филлипсе, несмотря на то, что он был еще молодым человеком, никогда больше не было слышно.

Тем не менее, Перегрин-младший получил достаточно знаний по химии, чтобы принадлежать к относительно немногочисленной группе людей, которые разработали совершенно новый химический процесс; в его случае это было эффективен только при высоких температурах (30). Однако пройдет еще семьдесят лет, прежде чем этот процесс будет принят в промышленности после дальнейшего изучения условий, необходимых для успешного применения в массовом производстве; подробности в этой области будут изложены в 22 главе.

получение серной кислоты. Его патент за номером 6096 называется «Некоторые изменения в производстве серной кислоты, который обычно называется купоросным маслом» В спецификации утверждается:

“Первое изменение, а именно, мгновенное соединение сернистой кислоты и атмосферного кислорода, я получил, закачивая их в определенных пропорциях воздушным насосом или другими механическими средствами через раскаленную трубку или трубки из платины, фарфора или любого другого материала, которые не испытывают воздействия при нагревании газом сернистой кислоты. В этих трубках или трубке я помещаю тонкую платиновую проволоку или платину в любом мелко измельченном состоянии и нагреваю их до сильного желтого каления, и лучше всего в камере отражательной печи; и я подтверждаю, что газ сернистой кислоты, пропущенный под воздействием достаточного количества атмосферного воздуха через трубки, как было описано, должным образом нагретыми, будет мгновенно превращен в газ серной кислоты, который быстро будет поглощен, как только войдет в контакт с водой.»

На следующий год профессор Густав Магнус из Берлинского университета опубликовал короткий обзор предложенного Филлипсом процесса, подтвердив его открытия, но привлек внимание к тому факту, что порошок платины

#### **3.1.4 Фарадей вновь обращается к этой теме**

Спустя десять лет после того, как Фарадей сделал обзор работы Деберейнера и Тенара, у Фарадея появилась возможность снова обратиться к любопытному феномену, который он в свое время комментировал. В самом разгаре своего классического исследования по электрохимии, полагая, что установил постоянную химическую реакцию данного количества электричества, и, будучи занятым

созданием своего нового вольтметра, он был озадачен особой реакцией электродов из платины на газы, полученные в электролизе:

“Периодически я испытывал удивление, наблюдая недостаточное количество газов, полученных при разложении воды, и, наконец, фактическим исчезновением тех частей, которые уже были выделены, собраны и измерены”. Его первым выводом было то, что это возникает в результате совершенно нового явления, которое требует тщательного изучения, и в большом докладе, который он прочитал на заседании Королевского общества в январе 1834 (31), он написал:

“Эти эксперименты свели это явление к результату энергии, которую приобретает платина после того, как была положительным полюсом гальванической батареи; при этом получается комбинация кислорода и водорода при обычной, или даже более низкой температуре. Этот эффект, насколько я знаю, совершенно новый.”

Далее он подчеркнул, что это свойство создавать комбинацию - то же самое, свойство, которое было открыто Деберайнером, - “в такой огромной степени свойственное платиновой губке”, и затем он коснулся обсуждения теории, выдвинутой несколькими годами раньше врачом-терапевтом из Флоренции Амброжио Фузиньери (1773-1853). В своей статье (32) Фузиньери утверждал, что во время реакций, впервые наблюдаемых Хамфри Дэйви, можно было видеть “конкретные тонкие пластинки” горючего вещества на поверхности платины, которые потом исчезли при сгорании. В качестве объяснения он предложил понятие «природной теплоты» (*calorico nativo*).

Фарадей выучил итальянский во время своего европейского турне с Сэром Хамфри и Леди Дэйви в период с 1813 по 1815 годов, но его смутил довольно архаичный язык, которым была написана статья Фузиньери, и он признавался, что не может сформировать “отчетливую идею об энергии, которой тот называет эти явления” (Трудности, которые испытал Фарадей, недавно рассматривали профессор А. Дж. Б. Робертсон и двое его коллег (33)).

В своей теории, выдвинутой в то время, Фарадей говорит об одновременном поглощении обоих реагирующих веществ на поверхности платины, а единственным важным условием должна быть идеально чистая и металлическая поверхность:

“Этот эффект, очевидно, производят большинство, если не все тела: возможно, многие из них в слабой степени, но эта степень растет до наивысшей точки в

платине... Считается, что платина не приводит к созданию комбинации любых частиц с водой, а лишь удерживает их близко около себя”

И хотя еще на протяжении полутора веков это явление оставалось до некоторой степени загадкой для химиков, Фарадей был по-настоящему близок к истине.

### **3.1.5 Предприятие Фредерика Кульмана**

Важные исследования в области получения как азотной, так и серной кислоты при пропускании соответствующих газов над поверхностью нагретой платины были выполнены во Франции энергичным и предприимчивым химиком и фабрикантом Фредериком Кульманом (1803-1881). Занимая должность профессора промышленной химии в Университете города Лилль и сочетая эту работу с промышленными проектами после получения образования под руководством Вуклена, он изучал работу Хамфри Дэйви и Эдмунда Дэйви, Деберайнера и Тенара. Он также проявлял большой интерес к значению азотных продуктов для сельского хозяйства, и фактически в последние годы он выполнил исследования по применению солей аммония в качестве удобрений в своем собственном имении.

Имея такой опыт, Кульманн продолжал энергичную работу над проблемой азотной кислоты и обнаружил, что, пропуская смесь аммония и воздуха над платиновой губкой, нагретой до 300°C, через стеклянную трубку, он получил азотную кислоту. Он зарегистрировал заявку на патент на это изобретение в декабре 1838 года (34).

В это время была доступной и дешевой селитра, а новый процесс не мог предложить никакой коммерческой выгоды, но в своей статье, представленной в Академию в том же году, Кульманн сделал эти пророческие замечания:

“На самом деле трансформация аммония в азотную кислоту в присутствии платины и воздуха не экономична, но может наступить время, когда этот процесс будет представлять собой прибыльную отрасль, и можно сказать с уверенностью, что факты, представленные здесь, должны полностью успокоить опасения, выражаемые правительством, по поводу трудности с получением селитры в достаточных количествах в случае войны.” (35)

В тот же день, когда его патент на окисление аммония был получен, Кульман обеспечил за собой право на второй патент на производство серной кислоты окислением сернистого ангидрида над поверхностью тонко измельченной платины, помещенной на стекло или другой материал, стойкий к действию кислоты (36). Вероятно, он знал о патенте Перегрин Филлипса от 1831 года, зарегистрированный в Англии, но в отличие от Филлипса, он смог внедрить свою идею в производство в химической фирме, которую он основал – “Этаблиссемен Кульманн” в Лусе, хотя прошло еще много лет, прежде чем этот процесс стал массовым в производстве.

### 3.1.6 Берцелиус создает новый термин – “Катализ”

Стоило сразу же заметить, что на протяжении этой главы, за исключением ее заголовка, слово “катализ” едва ли употребляется. Фактически его не применял ни один из ученых, исследования которых здесь были описаны, и лишь в 1836 году оно было придумано Дж. Дж. Берцелиусом. В своем годовом отчете в Шведскую Академию наук за предыдущий год, он сделал обзор по некоторым результатам, достигнутым этими химиками и, понимая, что причина этого явления, скорее всего, общая, он предложил для него новое название, написав:

“Это - новая возможность достичь химической активности, принадлежащей как к органической, так и неорганической природе, которая наверняка распространена более широко, чем мы пока полагаем, и природа которого по-прежнему скрыта от нас. Когда я называю это новой возможностью, я не имею в виду, что эта возможность независима от электрохимических свойств вещества. Наоборот, я не могу предполагать, что это что-то иное, а не одно из особых проявлений этих свойств, но поскольку мы пока не в состоянии открыть их взаимосвязь, для упрощения наших исследований мы будем считать их отдельной возможностью на данный период времени. Также для нас будет проще, если мы будем ссылаться на феномен, имеющий собственное название. Следовательно, пользуясь источником, хорошо известным в химии, мы назовем это явление *каталитическая энергия* (возможность) веществ, а разложение посредством этой энергии – *катализом*, как мы пользуемся словом “анализ” для обозначения отделения компонентных частей тел посредством обычных химических сил. Каталитическая энергия на самом деле означает, что вещества могут пробуждать сродство, которое спит при данной температуре, их простым присутствием, а не их собственным родством.” (37)

Таким образом, мы отдаем должное Берцелиусу за его проницательность и его талант обогащать химию подходящей терминологией, в частности, обогатить термином, который стал означать феномен, имеющий жизненную и далеко идущую важность в современной химической отрасли, а также в той отрасли, которая ассоциируется исключительно с платиновыми металлами.

#### **3.1.6.1 Библиография к главе 12**



- 1 H. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1817, **107**, 77–85
- 2 Letter from Davy to John Buddle, British Museum Add. MSS 33963 f 114
- 3 E. Davy, *Phil. Mag.*, 1812, **40**, 209–220; 263–278; 350–365
- 4 E. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1817, **107**, 136–157
- 5 E. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1820, **110**, 108–125
- 6 E. Davy, *J. für Chem. (Schweigger)*, 1821, **31**, 340–356
- 7 J. W. Döbereiner, *Ann. Phys. (Gilbert)*, 1822, **72**, 193–198
- 8 J. W. Döbereiner, *J. für Chem. (Schweigger)*, 1823, **38**, 321–326
- 9 J. Schiff, Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner, Weimar, 1914, letter 94, July 29, 1823
- 10 *J. für Chem. (Schweigger)*, 1823, **38**, 321–326; *Ann. Phys. (Gilbert)*, 1823, **74**, 269–273
- 11 O. Schade, Briefe des Grosherzogs Carl August und Goethe an Döbereiner, Weimar, 1856, letter 21, August 9, 1823
- 12 J. W. Döbereiner, *J. für Chem. (Schweigger)*, 1823, **39**, 3–4
- 13 *J. des Debats*, 1823, August 24, 4
- 14 P. L. Dulong and L. J. Thenard, *Ann. Chim.*, 1823, **23**, 440–443
- 15 P. L. Dulong and L. J. Thenard, *Ann. Chim.*, 1823, **24**, 380–387
- 16 A. Pleischl, *J. für Chem. (Schweigger)*, 1823, **39**, 142–159
- 17 A. Pleischl, *J. für Chem. (Schweigger)*, 1823, **39**, 201–205; 351–356
- 18 J. J. Berzelius, Jahres-Bericht, 1825, **4**, 60–61
- 19 P. Collins, The Development of Heterogeneous Catalysis, 1817–1823, Thesis submitted in June 1974, University of Oxford: *Ambix*, 1976, **23**, 96–115
- 20 Letter from J. N. P. Hachette to Faraday, September 16, 1823, I.E.E. Archives
- 21 M. Faraday, Royal Institution Laboratory Notebook No. 8, 81
- 22 M. Faraday, *Quart. J. Science*, 1823, **16**, 179
- 23 M. Faraday, *Quart. J. Science*, 1823, **16**, 375–377
- 24 W. Herapath, *Phil. Mag.*, 1823, **62**, 286–289
- 25 A. Garden, *Ann. Phil.*, 1823, **22**, 466–467
- 26 H. Davy, On the Safety Lamp for Preventing Explosives in Mines, Houses Lighted by Gas, Spirit Warehouses, or Magazines in Ships etc., with Some Researches on Flame, 1825, Appendix 2, pp 148–151
- 27 W. Henry, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1824, **114**, 266–289
- 28 E. Turner, *Edin. Phil. J.*, 1824, **11**, 99–113; 311–318
- 29 Sir Ernest Cook, *Nature*, 1926, **117**, 419–421
- 30 H. G. Magnus, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1832, **24**, 610–612
- 31 M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1834, **124**, 55–122
- 32 A. Fusinieri, *Giornali di Fisica*, 1824, **7**, 371–376
- 33 M. Farinelli, A. L. B. Gale and A. J. B. Robertson, *Ann. Sci.*, 1974, **31**, 19–20
- 34 F. Kuhlmann, French Patent 11331
- 35 F. Kuhlmann, *Compte Rendus*, 1838, **7**, 1107–1110
- 36 F. Kuhlmann, French Patent 11332
- 37 J. J. Berzelius, *Jahres-Bericht*, 1836, **15**, 243; *Ann. Chim.*, 1836, **61**, 146–151



**Петр Григорьевич Соболевский**  
**(1781-1841)**

**Соболевский, сын хирурга, служил в армии до 1804 года, когда он начал заниматься административной и технической работой. В 1826 году он был назначен Директором большой новой химической лаборатории, которая была только что построена для Горного кадетского корпуса в Санкт-Петербурге, и здесь он изобрел успешный процесс извлечения и аффинажа российской платины. В ознаменование этого достижения в библиотеке Горного института был установлен его бюст.**

## 13 Создание Российской отрасли платины

*“В стремлении найти надежный рынок для этого нового драгоценного металла, производство которого обещало стать богатым и значительным, Министр финансов граф Канкрин строил планы использовать его для чеканки монет”*

*Эрнст Христианович Фрицман*

За несколько лет до фактического или официального открытия платины ходили слухи о том, что ее нашли в России. Например, в 1806 году Вуклен писал:

“Уже несколько лет ходят слухи о том, что платина открыта в Сибири, но подтверждения пока не получено”. (2)

Однако только в 1819 году небольшие белые кусочки тяжелого белого металла, найденного в золотоносных районах на восточных склонах Урала к Югу от Екатеринбурга (ныне город Свердловск) попали в руки авторитетных специалистов. Российские учреждения размещались более благоприятно, чем испанские власти в Колумбии, которым приходилось заниматься вопросами с таких открытий. Примерно с 1745 года в этом районе проводилась добыча золота, и в Екатеринбурге была горнорудная лаборатория, куда были отправлены на изучение образцы этого нового белого металла. В 1822 году директор лаборатории Игнатъевич Варвинский (1897-1832) начал исследование с этими образцами и обнаружив, что они содержат платину, отправил еще один образец в Санкт-Петербург на исследование графу Мусину-Пушкину в 1804 году. Анализ проводил Василий Васильевич Любарский (1795-1852), который обнаружил, что это осмиридий, идентичный осмиридию, добываемому в Колумбии. К 1824 году Любарский уже смог закончить количественный анализ, показав: иридий – 60 процентов, осмий – 3 процентов, платина – 2 процента, золото – 0,7 процента и железо – 5 процентов.

В августе того же года первая самородная платина была найдена в золотых россыпных месторождениях к северу от Екатеринбурга, затем быстро последовали новые аналогичные открытия в окрестностях Гороблагодать, где был расположен металлургический комбинат, которым управлял Николай Родионович Мамышев, человек, не только обнаруживший нахождение этих месторождений, но призванный сыграть важную роль в зарождении аффинажа российской платины.

В 1825 году одиннадцать пудов, или 180 килограммов, самородной платины было собрано и отправлено в Санкт-Петербург, где был сделан ее анализ и составлен отчет, что она содержит 87 процентов вместе с золотом, серебром и другим платиновыми металлами.

Самые первые анализы российских месторождений, сделанные в Западной Европе, провел Андре Лаужьер (1770-1832), кузен Форкроя и его преемник в Muséum d'Histoire Naturelle. Они были выполнены на двух одинаковых небольших и различных образцах, которые известный замечательный немецкий натуралист и путешественник Александр фон Гумбольдт смог сохранить “после двух лет бесплодных попыток” (30). Лаужьер показал, что в одном образце золотоносного песка было 67 процентов платины, а другой, из Екатеринбурга – примерно 25 процентов осмиридия, лишь 20 процентов платины, 50 процентов железа с небольшими количествами меди и родия, но палладия не было.

В июне 1825 года к северо-западу от Екатеринбурга в районе Нижнего Тагила на землях, принадлежащих древнему и благородному роду Демидовых, которые владели богатыми золотыми, серебряными и медными приисками в этой области, началось освоение еще более богатых месторождений с содержанием примерно 83 процентов платины. На базе месторождения Гороблагодать добывающие операции носили незначительный характер, но Демидовы вели энергичную разработку в Нижнем Тагиле, и выпуск производства быстро увеличивался, и глава семьи граф Николай Никитич Демидов (1774-1828) отправил четверых молодых людей во Фрайберг для получения образования в Горной академии, о чем было указано в письме от профессора Августа Брайтваупта, профессора минералогии этой Академии (4), который уже провел изучение Российских минеральных запасов (5).

### **3      Объявление государственной монополии на платину**

Важность открытий, сделанных в 1824 и 1825 годах не замедлило отметить Царское правительство России, которое сразу же объявило государственную монополию на платину, согласно которой всяческие операции без лицензии были запрещены. Частным предпринимателям разрешалось проводить добывающие операции, а весь аффинаж должен был осуществляться под надзором Санкт-петербургского монетного двора, и экспорт самородного металла не разрешался. Выпуск производства частных предпринимателей облагался налогом 10 процентов, но собственникам было разрешено избавиться от него, в случае лицензирования и первостепенности государственных нужд. Администрация этого уровня находилась в пределах компетенции Министерства горной и соляной отрасли. Однако с самого начала условия Государственной монополии, осуществляемые в отдаленной части страны, носили очень благоприятный характер для существования и процветания контрабандной деятельности, и она, не замедлив появиться, выросла до таких размеров, что вся опубликованная статистика российского выпуска платины была недействительной еще долго после того, как прекратила свое существование Государственная монополия.

### **4      Первые аффинажные операции**

Именно Мамышеву должны мы воздать должное за первые попытки аффинажа и изготовления платины. Это произошло на Урале под его энергичным руководством. В 1825 году на его предприятии случайно оказался безработный тогда горный инженер Александр Николаевич Архипов, который уже проявлял интерес к платине, разработав методы отделения ее от золота, и показав, что самородный минерал ‘превосходит минерал американского происхождения; содержание платины составляет до 75 процентов’. Поэтому Мамышев обратился к нему с просьбой изучить аффинаж этого металла и применение. Он дал ему двух помощников, один из них был товарищ горного инженера по фамилии Г.А. Жосса, а другой – механик В. Сысоев, и работа началась в лаборатории Кушвинского на предприятии Гороблагодать. Применялся процесс Джанети, при помощи которого платине придавали свойство ковкости посредством мышьяка; даже в такой отдаленной области этот процесс был известен и использовался вполне успешно. В

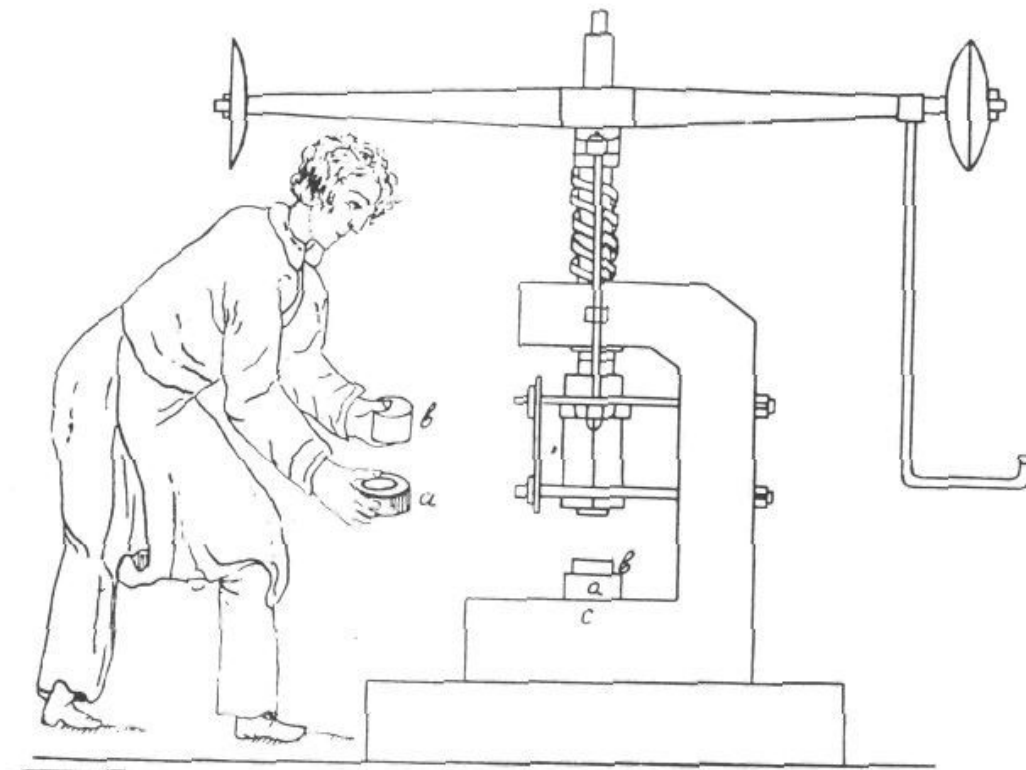
соответствии с предложением Мамышева, они начали с изготовления платинового кольца, затем изготовили чайную ложку, а затем Сысоев сделал чернильный прибор из трех металлов, получаемых в районе месторождения Гороблагодать: литого железа, золота и платины. Затем появилась небольшая цепочка, несколько запальных полков для пистолета и, наконец, алтарная рака или дарохранительница значительных размеров. Далее Архипов получил сплавы из меди и платины (20:80 и 33:67), у которых он отмечал ценные свойства в отношении цвета, ковкости и стойкости к окислению, и также он экспериментировал с декорированием стекла и фарфора при помощи этого нового металла. И, наконец, также в 1825 году, Мамышев предложил применение этого металла в чеканке монет. (6) То, что вся эта работа была сделана с таким успехом в заводской лаборатории в отдаленной части России - на Урале, когда транспорта либо вообще не было, либо он ходил медленно - это огромная заслуга Мамышева и его помощников, их энергичности и знаний. Некоторые из предметов, которые они изготовили, по-прежнему хранятся в Горном Институте Ленинграда.

## **5        Соболевский и его деятельность**

В то время как продолжалась эта работа на периферии, другие исследования активно проводились в Санкт-Петербурге. Их проводили в совместной лаборатории Горного кадетского корпуса и Министерства горной и соляной отрасли, для которой Правительство в 1826 году отпустило 20 фунтов платины месторождения Гороблагодать для экспериментальных целей. Руководил работой очень способный и высококвалифицированный химик Петр Григорьевич Соболевский (1781-1841), выдающаяся личность этого периода истории платины в России, а его главным помощником был очень квалифицированный химик Любарский.

Первое, что сделал Соболевский, взявшись за эту задачу, – отправил на Урал за Сысоевым, чтобы тот мог повторить работу Архипова и определить, будет ли процесс с мышьяком удовлетворителен для крупномасштабной работы. Скоро он решил, что мышьяк не годится, поскольку для подготовки одного-единственного фунта платины требуется несколько дней, что он опасен для здоровья рабочих, и его можно применять только с очень небольшими количествами. Поэтому он и Любарский приступили к попыткам найти новый процесс, сначала проверив работу,

которая была выполнена в Западной Европе, насколько они могли обнаружить о ней информацию в доступной им литературе.



**В процессе Соболевского, который был придуман до того, как Волластон опубликовал свой метод, порошок платины утрамбовывался в изложницу а), покрытую стальным цилиндром б) и помещался в винтовой пресс с). Затем полученные таким образом диски еще в изложнице доводили до температуры белого каления и снова подвергали сжатию. После этого они приобретали достаточно компактную форму, пригодную дляковки и прокатки в листы.**

К 1827 году Соболевский уже мог прочитать доклад на Ежегодном собрании Научного комитета Горного корпуса и Министерства Горной и соляной отрасли. В предисловии он дал отчет о своем процессе, очень подробно обобщив результаты работы предыдущих исследователей, и, следовательно, была возможность познакомиться, как были введены изменения и усовершенствования в работу, проведенную в России. Природный металл загружали в реторту, соединенную с

парой сборных емкостей, в которых была вода, и кипятили в царской водке, количество которой превышало его вес в четыре раза. После разваривания до густой консистенции, жидкость выливали, оставляя черный нерастворимый остаток, и выпаривали до сухого состояния, а в это время в реторте перерабатывали новую порцию руды. Выпаренный материал обрабатывали в горячей воде, фильтровали и обрабатывали холодным насыщенным раствором нашатыря.

Получение ковкого металла из отожженного хлороплатината наступило после того, как Соболевский сделал одно наблюдение, пытаясь расплавить губку платины в тигле с углеродистой футеровкой. Он заметил агломерацию металла и, применив компрессию в винтовом прессе, получил хрупкий металлический кек. Он нагрел его до белого каления и снова применил компрессию, получив ковкий металл удовлетворительного качества. В своей крупномасштабной работе он применял метод сжатия губки металла в холодном состоянии:

“Мы утрамбовываем холодную аффинированную платину в форме губки очень плотно в круглую изложницу из толстого железа и выбранного размера (эта изложница может быть и другой формы; круглая форма показалась нам наиболее удобной); Мы подвергаем ее сильной компрессии винтовым прессом, и после извлечения ее из изложницы мы имеем плотную круглую таблетку с металлическим блеском. В этом состоянии диск платины пока не имеет ковкости, и сцепление частиц между собой не выдерживает сильного удара; она раскалывается и крошится. Чтобы превратить такие диски в ковкую платину, необходимо лишь нагреть их до белого каления и при этой температуре подвергнуть их давлению в том же прессе. От однократного сжатия диск платины совершенно меняет свой внешний вид; ее гранулированная структура становится плотной, а она приобретает ковкость. Размер таблеток при этом не имеет значения; большие и маленькие диски при однократном сжатии становятся одинаково ковкими и пластичными. После такого сжатия диски превращают проковкой в полосы или прутки требуемой формы.

Соболевский и его российские последователи заявляют, что он разработал этот процесс сам, но первая часть его доклада 1827 года, в которой он описывает этот процесс, показывает, что он был хорошо знаком с работой большинства тех ученых, которые работали с платиной в Западной Европе до указанного периода времени. Он отмечает работу Баруэла, но не упоминает работу Кока; он знал о работе Бреана, но не знал природу его процесса; в 1827 году работа Волластона еще не была



опубликована. Винтовой пресс – это вклад Кока, но простота процесса Соболевского – это его собственная заслуга. В оправдание своего притязания он сам подчеркивает эти различия: в окончательном варианте его процесса губка сначала прессуется холодной, первый кек нагревают до белого каления, отделяют от изложницы и прессуют после этого только один раз, проковывая настолько, насколько это необходимо для применения в производстве. Во всех отношениях его процедура отличается от процедуры Кока, как говорит сам Соболевский в сноске к этой статье.

Теперь платина приобрела куски любого необходимого размера, при аффинаже практически не было потери металла, и это дает надежные результаты. Соболевский впервые продемонстрировал свой процесс в январе 1827 года после приготовления 20 фунтов аффинированного металла, 21 марта он публично продемонстрировал его перед собранием Научного комитета Горного корпуса и Министерства горной и соляной отрасли, а полный отчет был опубликован в российском журнале *“Горное дело”* за 1827 год (7). Читая этот доклад, он показал ряд предметов, изготовленных из платины, в том числе несколько медалей, проволоку, блюда, тигли и несколько слитков, один из которых весил 6 фунтов.

“Платина, приготовленная нами, была использована для чеканки медалей и фишек; немалая часть ее была также использована золотых дел мастерами, которые показывали, что из нее можно изготовить изделия, доказывающие, что эта платина несколько не хуже платины, выпускаемой французами”.

Одна серия медалей была выбита из платины в честь коронации царя Николая Первого в 1826 году. Одна медаль сохранилась и хранится коллекции компании Джонсон Мати, и ее можно видеть ниже.



В честь коронации императора Николая Первого в 1826 году были выбиты медали из платины, полученной из открытых незадолго перед этим месторождений на Урале. На лицевой стороне медали вы видите профильное изображение головы императора и надпись:

Его величество Николай I и абсолютный правитель Всея Руси.

На обратной стороне имеется надпись:

#### 5.1 Обещание счастья для всех и каждого

Коронован в Москве в 1826 году.

Медали имели диаметр 5 сантиметров и вес 131 грамм.

На протяжении того времени, когда продолжалась работа Соболевского и Любарского, энергичный Министр финансов и по своей должности руководитель Горного департамента граф Егор Францевич Канкрин отправлял образцы природной платины зарубежным химикам и научным обществам, с просьбой провести с ней эксперименты и сообщить ему результаты вместе с предложениями относительно ее применения. Он отправил фунт платины в Королевское общество Лондона, и полфунта Волластону; по фунту - в Institut и Société d' Encouragement во Францию; полфунта Берцелиусу в Швецию и четыре фунта Осанну в Дорпат. Также такая просьба поступила, возможно, через Королевское общество, П.Н. Джонсону в Лондон, и Джордж Мати записывает в своем письме от 9 июня 1851 года, копия которого по-прежнему хранится в компании Джонсон Мати, что

“Мистер Джонсон двадцать четыре года назад предоставил Российскому правительству, по просьбе шевалье Бенкхаузена (русского консула в Лондоне) полную информацию относительно метода подготовки платины, присущей ей

ценности, применения и чеканки монет для денежного обращения или платежного средства”.

Но самые необычные результаты пришли от Берцелиуса в форме публикации своей классической работы по химическим свойствам металлов платиновой группы и методам, применяемым при анализе содержащих их веществ, и отделения одного платинового металла от другого; эти важные исследовательские работы будут обсуждаться в следующей главе.



**Граф Егор Францевич Канкрин**  
**1775-1845**

**Будучи Министром финансов царя Николая Первого Канкрин являлся также руководителем Министерства горного дела, и именно он ему пришла в голову мысль применить платину для чеканки монет, несмотря на предупреждение, сделанное Александром фон Гумбольдтом.**

## 6 Ввод в обращение платиновых монет

Постоянно растущий выпуск производства на рудниках, вместе с успешной работой Соболевского и Любарского по аффинажу и изготовлению, побуждали графа Канкрин вести еще более энергичную разведку месторождений, где этот новый металл мог бы добываться, укреплять национальную экономику и приносить все более и более необходимые деньги в Казну. К сожалению, такого размаха, как в Западной Европе, в России не было. Проводилось не так много научной работы, и, следовательно, было не так много лабораторий, которые надо было снабжать металлом; химической отрасли как таковой еще не было, а что касается ювелирного применения, то вычурные вкусы богатых русских людей не привлекал белый тускловатый цвет нового металла. Следовательно, была необходимость найти новые и ранее неизведанные области применения, чтобы правительство и вся страна в целом могли получать от этого прибыли, поэтому Канкрин опять обратился к предложению Мамышева, сделанное им в 1824 года, о том, чтобы платину превратить в металл для чеканки монет. В связи с этим на Монетном дворе были изготовлены образцы таких монет, и в августе 1827 года Император одобрил рисунок, но “выразил желание узнать мнение компетентных людей”. В связи с этим Канкрин написал Александру фон Гумбольдту, который тогда ездил по Колумбии, inspectируя платиновые рудники, и просил у него совета, отправив при этом образцы монет. Спустя три месяца, проведенные в сборе информации, фон Гумбольдт ответил из Берлина, выразив значительные опасения по поводу этого предложения. Основными причинами для таких опасений стало то, что платина имела в Южной Америке, и поэтому было бы сложно существенно контролировать цену, чтобы предотвратить обесценивание и подделку предполагаемой валюты. Однако это не охладило энтузиазм Канкрин, и он ответил ему, поддержав его аргументы и прося дальнейшего совета. Но достаточного терпения дожидаться ответа у него не хватило, и 8 марта 1828 года он заказал изготовить штампы для монеты в три рубля. 24 апреля было получено разрешение на выпуск монет, и он написал об этом фон Гумбольдту, отправив тому образец монеты. Тем временем работа продолжалась и над выпуском шести- и двенадцати-рублевых монет, и в должное время начался выпуск монет уже для хождения в стране, для чего было приобретено большое количество платины у графа Демидова. Но, стараясь

избежать неприятностей, которые предсказывал Гумбольдт, он поднял слишком высоко достоинство, по которому платина чеканилась в монеты, как будет понятно немного позже.



Многие сотни тысяч платиновых монет достоинством по три, шесть и двенадцать рублей были выпущены на Монетном дворе Санкт-Петербурга, начиная с 1828 года и до самой смерти Канкрин в 1825 году. Трехрублевая монета имела вес 10,55 граммов, шестирублевая – 20,7 граммов, а двенадцатирублевая – 41,4 граммов.

Захватывающие новости из России подтолкнули геологов, а также и других ученых приехать в Россию. В 1829 году по приглашению Николая I и за его счет Александр фон Гумбольдт предпринял восьмимесячную поездку по Сибири в сопровождении Густава Роуза (1798-1873), профессора Минералогии из Берлина, и его коллеги Кристиана Готтфрида Эренберга (1795-1876). Их поездка носила поспешный характер - они проехали свыше 9 тысяч миль – для того, чтобы можно было провести хоть сколько-нибудь интенсивное изучение платиновых месторождений,

хотя, как подчеркивал Гумбольдт, замечательно, что платина встречается в изобилии только на западноевропейских склонах Урала, а богатые россыпные месторождения золота находятся на азиатской стороне. Спустя некоторое время после возвращения Роуз представил статью по геологии этих платиновых месторождений (8).

Затем в 1831 году американский минеролог Джеймс Диксон, у которого уже был опыт работы с платиной в Южной Америке, нанес визит в Россию. Граф Николай Демидов умер за три года до этого события и его дела унаследовал сын Анатолий (1812-1870), который был в то время в отъезде, путешествуя по Италии, но Диксон получал любую помощь через Данилова, его агента и родственника. Он был удивлен, когда ему показали коллекцию красивых образцов самородной платины - некоторые были весом семь или восемь фунтов, и большинство из них были предназначены для подношения в качестве подарков коронованным особам Европы. Он пишет в своем отчете:

“Демидовы, Давыдовы и многие другие русские семьи получают щедрые доходы... особенно сейчас, когда платина используется для чеканки монет на императорском монетном дворе, которые находятся в государственном обращении. Хотя на чеканку монет ежемесячно уходит многие сотни фунтов платины, они исчезают быстро из обращения... Я считаю их цену намного выше лондонской цены ковкой платины, которая в настоящее время составляет около двадцати пяти шиллингов за унцию: принимая во внимание, что сырая платина является продуктом государства, российская цена на ковку платины, которая равна примерно двадцати восьми шиллингам, слишком неуместная.”

Достаточно отличающуюся точку зрения выразил английский гость Вильям Маршалл (1799-1844), который также был геологом, Вице-президентом и почетным Куратором минералогии в Йоркширском философском обществе, для которого он составил полный отчет по своему возвращению, представив им большой образец самородной платины (10). Маршалл сделал попытку критики процедуры Волластона при получении ковкой платины, сравнивая с гораздо более простым методом, принятом Соболевским, который, как он считал, производит металл в достаточно чистом состоянии для практических целей.

На собрании Gesellschaft Deutcher Naturforscher, которое состоялось в Штутгарте в сентябре 1834 года Соболевский прочитал доклад, в котором изложил все подробности открытия платины на Урале, свои процедуры аффинажа, а затем сравнил его с процессом Волластона, который тот открыл для публики в 1828 году, сказав в заключение:

“Из всего этого можно видеть, в каком большом масштабе платина обрабатывается в России сегодня и до какой степени простоты доведен этот процесс, который первоначально доставил так много неприятностей металлургам” (11).

Фактически Соболевский ускорил свои операции по сравнению с медленной скоростью, с какой они проходили на начальном этапе работы с этим процессом. Сначала за неделю можно было аффинировать всего лишь 3 пуда (1.575 тройских унций), получив на выходе 1,050 унций чистой платины; из этого получалось 2000 заготовок для монет и 440 унций лома, но к 1834 году одно аффинажное производство могло переработать один пуд (525 тройских унций) самородной платины в день, и чеканщики монет соответственно увеличили производительность. Однако, увеличив скорость аффинажа, Соболевский никоим образом не улучшил свой процесс. Вместо того чтобы выпаривать царскую водку до сухого состояния, долить воды, и затем провести неполное осаждение нашатырем, он отказался от выпаривания до сухого состояния в целях экономии времени и добавил нашатырь прямо в первоначальный раствор царской водки, полагаясь на то, что излишек царской водки замедлит осаждение иридия и на то, что длительное промывание осадка водой устранил тот хлороиридид, который все же может образоваться.

Выпаривание царской водки до сухого состояния имело тенденцию к разложению хлорида иридия в растворимую иридиевую форму, а неполное осаждение – оставить любую неразложившуюся соль иридия в растворе. В новом процессе присутствие излишка царской водки сохраняло соль иридия в окисленном состоянии и, следовательно, легко выпадающей в осадок, кислотность раствора никак не влияла на то, чтобы предотвратить выпадение в осадок, а при излишнем промывании удалялись значительные количества платины в больших объемах воды, которую надо было испарять для того, чтобы ее восстановить. Процедура была неудачной, и после смерти Соболевского в 1841 году она была заменена более совершенным процессом.

### 6.1.1 Процесс аффинажа Деберайнера



**Великая герцогиня Мария Павловна**

**1786-1859**

Дочь царя Павла Первого, присутствовавшая во время процесса плавки платины, который провел в Париже в 1782 году Лавуазье, и сестра его наследников Николая Первого и Александра Первого, Великая герцогиня вышла замуж за Карла Фридриха, сына и наследника - Герцога Карла Августа Веймарского, патрона Деберайнера. Она интересовалась химией, а также имела тесные дружеские связи с Министром финансов своего брата графом Канкриным, и смогла обеспечить щедрыми поставками самородной платины Деберайнера для его исследований. Позже она играла важную



**роль, сумев убедить его оказать услуги для улучшения методов аффинажа российской платины.**

Тесная связь между Российскими властями и Иоганном Вольфгангом Деберайнером, а также его работа с платиной в городе Иена, которую мы описали в предыдущей главе, укреплялась, благодаря Марии Павловне, дочери императора Павла I и сестры его наследников Николая I и Александра I. В 1804 году она вышла замуж за Карла Фридриха, сына и наследника Герцога Карла Августа Веймарского, и естественно, поселилась там. Она проявляла живой интерес к химии и к деятельности Деберайнера и от случая к случаю оказывала ему финансовую поддержку. Она также поддерживала близкую связь с Министром финансов своего брата графом Канкриным, который также являлся руководителем Министерства горной и соляной отрасли в Санкт-Петербурге. Ни Канкрин, ни Соболевский не были удовлетворены применяемыми процессами аффинажа платины, и Великая герцогиня привлекла их внимание к возможностям, которые предоставлял опыт и мастерство Деберайнера. Канкрин сразу же принял это предложение, но Деберайнер не хотел оставлять Иену. Вместо него в Россию поехал его сын Франц, ему были предоставлены все условия в лаборатории Осанна в университете Дорпата (ныне города Тарту), и доктор Фридрих Вайс с университетского отделения химии должен был помогать ему, а сам Деберайнер должен был выступать консультантом. Конечно, в их распоряжении были неограниченные количества платины, а также доступ к аффинажному производству в Санкт-Петербурге. В своем методе решения проблемы они предложили удалить раствор царской водки от железа и меди, добавив щелочи; эту процедуру пытался применить Шабани в Испании в 1790-х, но безуспешно. Тем временем английский астроном и химик Сэр Джон Ф.В. Гершел (1792-1871) совершил замечательное открытие по платине в ходе своей работы по изучению влияния света на химическую реакцию – благодаря этой работе его имя вошло в список изобретателей фотографии. В докладе, прочитанном для Британской ассоциации на заседании в Оксфорде в 1832 году (12), он показал, что если раствор металла в царской водке нейтрализовать известняком, а после фильтрации вновь добавить известняка, то ничего не происходит, пока смесь хранится в темноте, но если ее подвергнуть воздействию солнечного света, то быстро образуется обильный белый осадок. Это происходит менее быстро в пасмурном дневном свете и не происходит совсем в красном или желтом свете.

Гершел обнаружил, что осадок является "комбинацией окиси платины с известняком", в которой окись, по-видимому, выполняет роль кислоты.

Дальнейшее исследование было выполнено в Дорпате Вайсом и младшим Деберайнером (13). Они показали, что из растворов самородной платины известь сразу же осаждает иридий, медь, железо, свинец, титан и другое, что присутствует в растворе, в виде оксидов, не содержащих кальция, а платина остается нерастворенной, пока жидкость не нагревают или не подвергают воздействию света. В последнем случае образуется белый осадок, описанный Гершелом; в первом случае, если смесь кипятить некоторое время, платина переходит в форму, в которой она не осаждается хлоридом аммония. Палладий проявлял промежуточные и неопределенные свойства, медленно давая даже в темноте белый осадок, содержащий известь.

Однако это не остановило попытку применить новые знания в Санкт-Петербурге при крупномасштабном аффинаже платины, полученной с Урала, и в 1841 году был введен новый процесс на этом принципе, и аффинажное производство было переведено на монетный двор Санкт-Петербурга. При этой новой обработке, которая детально описана в статье полковника Кованко в журнале "Российское Горное дело" в 1843 году (14), в раствор царской водки добавляли известковое молоко, пока она не осталась лишь немного кислой. Осадок фильтровали, раствор выпаривали до сухого состояния, и остаток отжигали при температуре красного каления, пока не прекращалось выделение хлора. При этом происходило разложение хлороплатината кальция в кальция хлорид и металлическую платину. Первый выщелачивали с водой, и платину прессовали и подвергали кузнечной обработке. Эта последняя часть процесса также была изменена, и не к лучшему. Прессование холодной губки выполнялось, как и прежде, но последующее нагревание проводили, поместив брикет прессованных дисков в печь, где одновременно шел обжиг фарфора,

"так что их нагревание продолжалось полтора дня. При первоклассных условиях аффинажа платины и особенно хорошего промывания при таком обжиге платина получалась очень ковкой и пригодной к использованию".

Но результаты не были особенно успешными, и причиной этому, без сомнения, было бессистемное поведение различных металлов платиновой группы в условиях аффинажного процесса. Законченные металлы получались плохого качества, к тому

же накапливались груды отходов, по количеству и сложности состава превосходившие даже отходы процессов, применяемых ранее.

Однако прежде чем перейти от работы Деберайнера, вероятно, будет уместно описать в современных терминах, каковы были фундаментальные явления в ходе этого процесса. Добавление извести к раствору платины в царской водке в условиях темноты не позволяло выпасть в осадок достаточно заметному количеству металла, но под влиянием актиничного света начинался процесс гидролиза, ведущий к осаждению платины в форме последовательных членов ряда гидроксихлороплатинатов. А кульминацией был гексагидроксилаплатинат всего кальция. Это приводило к тому, что раствор лишался какой-то части или всего количества платины в соответствии с интенсивностью света и продолжительностью воздействия.

Процесс был слишком долгим и громоздким, и в конце концов от него отказались, но только после того, как Деберайнер-старший опубликовал монографию “Zur Chemie des Platins”, посвященную графу Канкрину, которая носила замечательно всесторонний характер для своего времени.

## **7 Прекращение чеканки монет**

Выпуск рублевых монет шел удовлетворительным образом под строгим надзором Канкрина, и под стимулирующим воздействием такого вида спроса производство на рудниках быстро росло, достигнув примерно 60 000 унций в 1830 году, а в 1843 году была достигнута рекордная цифра – 120 000 унций, но затем быстро наступил спад. Причиной этого стал серьезное уменьшение спроса на платину за пределами России, что привело к снижению цены на западных рынках и падению производства в Колумбии. В 1843 году выпуск в этой стране составил лишь 1600 унций, и соответственно, цена упала до уровня ниже, чем меновая стоимость русских платиновых монет. Канкрин, встревоженный перспективой широкого распространения фальшивомонетчества, наложил жесткие ограничения на количество отчеканенных монет и усилил таможенные правила на границах. Но вскоре после 1844 года он ушел в отставку со своей должности, а его преемник Вронсенко был человеком робким, не обладал ни его силой, ни опытом, ни

убеждениями. В период его руководства началось что-то вроде паники, и в 1846 году он приказал прекратить выпуск монет и изъять из обращения все платиновые монеты. Итак, худшие опасения фон Гумбольдта полностью оправдались, и население вернуло в Казначейство 3 263 282 рубля, или примерно три четверти всей выпущенной в обращение суммы, а оставшаяся часть была либо контрабандой вывезена из страны, либо припрятана. Монеты ходили в обращении в течение восемнадцати лет, и общее количество их составило: трехрублевых – 1 373 691; шестьюрублевых – 14 847, и двенадцатирублевых – 3474; общая номинальная стоимость – 4 251 843 рубля. Вес этих монет составлял соответственно 0,333, 0,666, и 1,332 тройские унции. Общая сумма платины, которая пошла на их чеканку, составила 485 505 тройских унций. (15)

## **8 Карл Клаус и открытие рутения**

Перед тем, как завершить это исследование, посвященное отрасли платины в России в первые годы после открытия этого металла, осталось только описать открытие шестого и последнего члена платиновой группы металлов.

Напомним, что вскоре после ее обнаружения граф Канкрин отправил образцы самородной платины различным ученым. Среди них был и Готфрид Вильгельм Осанн (1797-1866), который был когда-то студентом Деберайнера в Иене, а в описываемый период был профессором физики и химии в Дорпате, до этого же в 1828 году он был профессором в Вурцбурге. Посредством испытаний сухим озолением он пришел к заключению, что обнаружил признаки присутствия трех новых металлов, которые он назвал Плюран, Рутен и Полин (16). Он отправил образцы своих препаратов Берцелиусу как раз в то время, когда тот приобрел достаточную степень уверенности в своих знаниях поведения платиновых металлов. Берцелиус сообщил, что не может узнать в плюране ничего, что было бы уже известно ему, и что, возможно, он является оксидом какого-то нового металла, поскольку имеет некоторые особенные свойства. Это был тяжелый белый порошок, летучий, без запаха, и давал раствор, окрашенный серым, под воздействием сероводорода. Полин и рутен - это просто смесь кремнезема, титана, двуокиси циркония и окислов иридия. Более того, проведенные Осанном анализы природной

платины и остатков по точности не могли сравниться с анализами этого шведского химика. В конце концов, он опубликовал заметку, аннулирующую открытие какого-либо нового металла (17). Тем не менее, упорная работа Осанна показала, что есть еще многое в платиновых металлах, что остается пока без объяснения, и что еще многое предстоит сделать.



**Карл Карлович Клаус**

**1796-1864**

Клаус родился в Дорпате, сейчас город Тарту в Эстонии, и сначала вел там фармацевтическую практику, став ассистентом на химическом факультете университета. В 1836 году он был назначен профессором Казанского университета, а несколько лет спустя начал работать с нерастворимыми остатками аффинажа платины. Кроме открытия шестого члена группы – рутения- он провел широкие исследования по иридию и родию, и наконец, собрал результаты более чем двадцатилетних исследований в монографию, которая была опубликована только через несколько лет после его смерти.

Спустя несколько лет этой проблемой занялся Карл Карлович Клаус, или Карл Эрнст Клаус в немецком варианте его имени, фармацевт из Дорпата, который был назначен на новую кафедру химии в Казанский университет в 1838 году. Он работал главным образом по аналитическим методам, но его основные усилия были направлены на процессы, которые можно было бы применять в промышленном масштабе и, в частности, для работы со многими трудными остатками, которые получались при таких операциях. В 1844 году в ходе работы он открыл и подтвердил шестой член платиновой группы и назвал его "рутений" в честь своей новой родины и также чтобы увековечить память об Осанне.

В 1840 году он обратил свои усилия на остатки, которые получал Соболевский на фабрике аффинажа платины в Санкт-Петербурге, чтобы увидеть, не могут ли они пролить свет на проблему новых металлов Осанна. Раньше он на протяжении некоторого времени проявлял интерес к составу самородной платины, и эти остатки казалось, представляют собой благоприятную возможность в сконцентрированном виде.

Он попросил у Соболевского и получил 2 фунта этих отходов и начал их изучать, сначала скрупулезно повторив работу своего предшественника Осанна, и затем приступив к самостоятельной работе. В дополнение к четырем другим платиновым металлам, он, к своему удивлению, нашел, что они содержат 10% самой платины, и это "богатство, заключенное в остатках, бесполезно лежащих в значительных количествах в лаборатории на Монетном дворе Санкт-Петербурга, казалось мне таким важным, что я сообщил об этом управлению горного дела, и в 1842 году отправился в столицу", где встретился с Канкриным. Последний полностью одобрил его желание проверить более крупные партии этого материала, и Клаус вернулся в Казань, привезя с собой полпуда материала. Однако этот объем оказался гораздо беднее по платине, чем первый, и "моя надежда с помощью моего метода извлечь этот материал из отходов с прибылью, исчезла; остались только исследования, которые могли заинтересовать науку."

Лишь спустя два года неутомимой работы он сумел открыть новый металл. Он сделал это открытие, взяв порцию нерастворимого остатка осмиридия и расплавив

его с поташом и селитрой в серебряном тигле. После того, как смесь плавилась полтора часа при температуре ярко-красного каления, он вылил содержимое в железный тигель. Затем он растворил кек в воде, получив раствор оранжевого цвета, и обработал его азотной кислотой, получив черный осадок, состоящий из окислов осмия и рутения. Он подверг его дистилляции царской водкой и конденсировал тетроксид осмия. Остаток состоял в основном из двух хлоридов рутения и при добавлении хлористого аммония, выпал в осадок хлорорутенат аммония. При его обжиге он получил губку рутения в количестве примерно 6 граммов. Клаус сохранил название “рутений” как по патриотическим мотивам, поскольку рутений – это латинское название России, так и в честь более ранней работы Осанна, “рутен” которого все же содержал небольшое количество нового металла, хотя большая часть его была потеряна в растворах хлористо-водородной кислоты, которые Осман не изучал.

Клаус отправил образец хлорорутената калия, который, как он сначала полагал, является солью иридия, но после более тщательного изучения он отказался от этого вывода и выразил мнение, что соль содержит металл, который ему неизвестен.

Классу публиковал описание своей работы короткими статьями по мере их подготовки в Бюллетене Российской академии наук, а вся книга появилась в 1844 году в “*Научных записках*” Казанского университета. Она состояла из 188 страниц и была перепечатана в виде брошюры в 1845 году под заголовком “Химическое исследование отходов уральской платиновой руды и металла рутения”. Случилось так, что она носила характер частной публикации и не вышла за пределы России. Краткое ее изложение, под заголовком “Открытие нового металла” появилось в *Annalen* Поггендорффа за 1845 год, и была воспроизведена сначала в *Философском журнале* (18) и еще раз Берцелиусом в *Jahrenbericht* за 1841 год (19), но первым полным отчетом по всей этой работе, который стал доступным для Западной Европы, по-видимому, был отчет в *Annalen* Либиха за 1847 год под заголовком “*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*” (20). Эта последняя работа была опубликована также в виде памфлета на немецком языке и под вышеуказанным заголовком в Дорпате в 1854 году (21).

После этого Клаус продолжал проявлять интерес к аффинажным процессам, которые проводили в Санкт-Петербурге, а также к свойствам платины. Одно время

он уделял особое внимание методам сохранения раствора хлороплатината без иридия, и, что более важно, без кремнезема – это была проблема, которая мучила многих исследователей, включая Волластона.

“Этот кремнезем остается в платиновой губке и может на позднем этапе во время нагревания платины образовать прочное соединение с платиной, по сути, сплавиться с ней, и, следовательно, делает ее хрупкой и непригодной к использованию”.

Клаус продолжал проводить исследование с платиновыми металлами, когда жил в Казани, и собрал результаты почти двадцати лет исследовательской работы с рутением, осмием и родием, описав их в маленькой книжке, опубликованной в 1859 году в честь пятидесятой годовщины университета.

Тем временем, в 1852 году Клаус вернулся в Университет своего родного города Дорпата, где работал ассистентом с 1831 по 1837 годы, начал работать на вновь образованной кафедре фармацевтики, и там у него родилось желание опубликовать монографию по платиновым металлам и их сплавам, включив в нее результаты своей двадцатилетней исследовательской работы в этой области, а также историю этих металлов, ссылки на работы других ученых и описание их техническое и промышленное применение. Чтобы помочь ему в этом, Российское правительство отправило его во Францию и Германию, чтобы он посетил там лаборатории и аффинажные фабрики, где занимались переработкой платины, и изучил историю металлов в библиотеках Берлина и Парижа. Он уехал из Дорпата в мае 1863 года, и его поездка оказалась триумфальной. В Берлине он встретился с Генрихом и Густавом Роуз, Поггендорффом, Магнусом и другими, а Прусская академия наук выбрала его членом-корреспондентом. Меншуткин в статье о Клаусе (22) рассказывает:

“Перед ним открывались те двери, которые были крепко закрыты для посторонних, и он сумел близко познакомиться с организацией бизнеса по платине на предприятии Heraeus в Ханау, Desmoutis Quennessen в Париже, Chapuis & Co в Париже, Matthey в Лондоне”.

В начале 1864 года он вернулся в Дорпат и приступил к сопоставительной работе со своим материалом, но важное заседание Фармацевтического общества потребовало его присутствия в Санкт-Петербурге, а на пути домой он простудился, заболел и



скончался 12 марта. Рукопись первых трех глав его книги была обнаружена среди его бумаг и подготовлена к печати в 1865 году его коллегами академиками Фрицше и Якоби, но помешали обстоятельства, а затем наступившая смерть двух спонсоров, и планам не суждено было осуществиться.

Однако, к счастью, рукопись после восемнадцатилетнего забвения была спасена бывшим учеником Клауса и его преемником на Кафедре в Казанском университете Александром Михайловичем Бутлеровым (1828-1886) и на этот раз издана, благодаря содействию Российской академии наук, под заголовком "Fragment einer Monographie des PLatins und der Platinmetalle" как знак уважения памяти Клауса. Эта небольшая книжка представляет собой величайшую ценность для историков платины.

## **9 Заключение**

С прекращением спроса на производство монет закончился период, который русские историки называют "Первым периодом" российской отрасли платины. Для поддержания рынка другого применения не нашлось, поэтому цена и выпуск производства упали до такой степени, что на протяжении следующих восьми лет с 1845 по 1852 на всем Урале было выпуск производства составил только 113 пудов (50 000 унций). Однако после этого началось оживление, стимулом для которого явилась активность западных фирм Johnson и Matthey в Лондоне и Desmoutis Quennessen в Париже, а позже научно-техническая работа Девилля и Дебрея, работе которых будет посвящена глава 15.

Но, подводя итоги очень важным результатам этой первой работы, можно отметить следующее: во-первых, была проведена эффективная разведка и открыт новый важный источник самородной платины, которому суждено было обеспечить практически все мировые потребности в том материале, который постепенно стал жизненно важным сырьем в период, начиная с 1880-х, и кончая 1917. После этого важность этого источника уменьшилась, поскольку были обнаружены и начали разрабатываться другие источники, но даже тогда он мог удовлетворять все российские потребности, и по-прежнему даже сейчас иногда появляется на западных рынках. Во-вторых, он являлся средством, при помощи которого было

проведено первое интенсивное изучение химических и физических свойств всей группы из шести платиновых металлов. Другой исключительной особенностью этой главы является описание труда, которому Клаус посвятил всю свою жизнь. Результатом, как мы видели, стало открытие шестого платинового металла – рутения, и удовлетворительное разъяснение его свойств, а также свойств иридия, осмия и родия. Многие еще предстояло сделать в будущем, но начало было положено хорошее и правильное.

## Библиография

- 1 N. L. Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1806, **60**, 317–322
- 2 L. B. Guyton de Morveau, *Ann. Chim.*, 1810, **73**, 334–335
- 3 A. Laugier, *Ann. Chim.*, 1825, **29**, 289–295; *Phil. Mag.*, 1825, **66**, 285–288
- 4 *Edin. New Phil. J.*, 1828–29, **6**, 197–198
- 5 A. Breithaupt, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1826, **8**, 500–505
- 6 E. K. Fritsman, *Ann. Inst. Platine (Leningrad)*, 1927, **5**, 23–74
- 7 P. G. Sobolevsky, *Mining J. (Russia)*, 1827, **2**, 84; reproduced in *Ann. Inst. Platine (Leningrad)*, 1927, **5**, 206–219
- 8 G. Rose, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1834, **31**, 673–676
- 9 J. Dickson, *Monthly Am. J. Geology (Featherstonehaugh)*, 1831, Sept., 118–124
- 10 W. Marshall, *Phil. Mag.*, 1832, **11**, 321–323; *J. Tech. Chem.*, 1832, **14**, 319–322
- 11 P. G. Sobolevsky, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1834, **33**, 99–109; *Ann. Chem. (Liebig)*, 1835, **13**, 42–52
- 12 J. F. W. Herschel, *Phil. Mag.*, 1832, **1**, 58–60
- 13 F. Weiss and F. Döbereiner, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1835, **14**, 15–21
- 14 Kovanko, *Mining J. (Russian)*, 1843, 447; reproduced in *Ann. Inst. Platine*, 1927, **5**, 219–225
- 15 E. K. Fritsman, *Ann. Inst. Platine*, 1927, **5**, 23–74
- 16 G. W. Osann, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1827, **11**, 311–322; 1828, **14**, 329–357
- 17 G. W. Osann, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1829, **15**, 158
- 18 C. Claus, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1845, **64**, 192–197; *Phil. Mag.*, 1845, **27**, 230–231
- 19 J. J. Berzelius, *Jahres-Bericht*, 1847, **26**, 181–184
- 20 C. Claus, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1847, **63**, 337–360
- 21 C. Claus, *Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat, 1863. This is based on Claus's papers in *J. prakt. Chem.*, 1860, **79**, 28–59; 1860, **80**, 282–317; 1861, **85**, 129–161; 1863, **90**, 65–105
- 22 B. N. Menshutkin, *Ann. Inst. Platine*, 1928, **6**, 1–10



**Енс Якоб Берцелиус  
1779-1848**

**Получив образование в Университете Уппсала, Берцелиус был назначен ассистентом профессора ботаники и химии в Стокгольмском университете, в 1807 году стал профессором, а позже в 1818 году секретарем Королевской шведской академии наук. В число его научных достижений входит блестящее исследование по платиновым металлам, их отделение, методы анализа и определение их атомных весов.**

## 14 Платиновые металлы в начальной стадии развития химии в девятнадцатом веке

*“Только тот, кто сам работает с химией платиновых металлов, может до конца понять и оценить те трудности, которые Берцелиусу пришлось преодолеть. Он не только определил атомный вес платины, палладия, родия, иридия и осмия, но и исследовал большое количество самых важных соединений этих металлов.*

*Хенрик Густав Зёдербаум*

В первой четверти девятнадцатого века произошла трансформация химии в точную науку. Вслед за огромным вкладом, который внес Лавуазье - определение роли кислорода, применение весов и введение новой номенклатуры - было еще одно крупное достижение: установление количественной основы химических соединений. В данном разделе можно лишь очень коротко подвести итог развитию такого количественного подхода и описать в общих чертах то огромное изменение, которое было внесено в неорганическую химию, а также его влияние на изучение платиновых металлов.

Это началось с довольно туманных и в некоторой степени небрежных записок Джеремиаса Бенджамина Рихтера (1762-1807), изобретателя термина «стехиометрия» и понятия эквивалентных весов оснований и кислот. Рихтер учился под руководством великого философа Эммануила Канта в Кенигсберге, и его выбор темы для докторской диссертации “Применение математики в химии” скорее всего, был подсказан Кантом. Его книга, опубликованная в 1792 году, открывалась цитатой на греческом языке из Апокрифа:

“Ты упорядочил всё по мере и числу и весу” (1)

В 1799 году Джозеф Луи Пруст, работа которого с платиной в Королевской лаборатории в Мадриде упоминалась в главе 6, предложил свой Закон постоянного состава, то есть, концепцию, которую он позже обобщил следующей фразой:

“Соединение - это вещество, которому Природа задала закрепленные пропорции; словом, это вещество, которое она никогда не создает даже руками человека, кроме как с помощью весов.” (2)

Это стало причиной долгого спора между Прустом и Клодом Луи Бертолле (1748-1822), который придерживался мнения, что закрепленные пропорции - это скорее исключение, чем общее правило, но атомная теория, предложенная на обсуждение Джоном Дальтоном, включая его доктрину о том, что элементы состоят из атомов, имеющих постоянный вес, и что соединения образованы их комбинациями в простых количественных пропорциях, положила конец этому спору. 21 октября 1803 года Дальтон прочитал доклад перед Манчестерским литературно-философским обществом, который был опубликован только в 1805 году, и в нем он делает следующее заключение:

“Изыскания в области относительного веса мельчайших частиц тел – это предмет, насколько я знаю, абсолютно новый: в последнее время я занимаюсь этим направлением с заметным успехом” (3)

Дальтон начал свою работу с определения атомных весов газов, но к 1804 году он уже обратился к металлам и расчетам их атомных весов, используя опубликованную литературу по анализам других исследователей, отобрав значения, которые выражали наибольшее соответствие с часто противоречивыми анализами его собственных окислов, и добавляя новые результаты по мере того, как они появлялись в опубликованных источниках.

Его взгляды на платину, атомный вес которой не был для него определенностью, можно понять по воспроизведенному здесь отрывку из “Новой системы химической философии”, опубликованной между 1808 и 1810 годами. Дальтон также ввел свои “условные обозначения” для представления элементов.



**Джон Дальтон**

**1766-1844**

**Концепция атомного веса, введенная Дальтоном, наряду с его законами постоянных и кратных пропорций в химическом соединении, стала огромным импульсом для развития неорганической и органической химии и вдохновила Берцелиуса приступить к систематическим исследованиям.**

Сначала точка зрения Дальтона произвели очень мало впечатления, но в 1807 году Томас Томсон, профессор химии Эдинбургского университета и учредитель издания *Анналов философии*, опубликовал третье издание своей книги "Система химии" и включил в нее изложение атомной теории, основанной на беседе, которая произошла между ним и Дальтоном в Манчестере в 1804 году. Через год после этого Томсон прочитал доклад в Королевском обществе, в котором он подтверждает закон кратных отношений анализом некоторых нейтральных соединений (4). В статье Волластона, немедленно последовавшей после этого, он не только выражает еще большую поддержку Дальтону, но и признается, что сам Волластон склонен думать в том же направлении:

“Я считал вполне вероятным то, что этот закон может существовать повсеместно...и в мои планы входило исследовать эту тему в надежде открыть причину, которой такое исключительное отношение может быть приписано. Но с момента выхода в свет теории мистера Дальтона о химическом горении, исследование, которое я задумал, стало казаться излишним, поскольку все факты, которые я лично наблюдал, являются лишь частными примерами более общих наблюдений, сделанных мистером Дальтоном о том, что во всех случаях простые элементы тел расположены так, чтобы соединять один атом с другим, или, если один из них оказывается в излишке, то он превосходит соответственно такой пропорции, которая выражается определенным кратным числа его атомов.” (5)

## **Многообразие исследовательской работы Берцелиуса**

Именно эта статья Волластона, воспроизведенная в *Journal*, который издавался Николсоном, за ноябрь 1808 года, первоначально позволила Берцелиусу что-то узнать о теории Дальтона, поскольку Наполеоновская блокада не дала ему возможности получить более ранние публикации из Англии. Он как раз готовил учебник по химии на шведском языке, и находился под большим впечатлением после прочтения труда Рихтера по стехиометрии, когда до него дошла статья Волластона, и он сразу понял огромную важность обобщения, сделанного Дальтоном. Без промедления Берцелиус взялся за задачу поисков “определенных и простых пропорций, на основании которых составляющие части неорганических веществ соединяются друг с другом”, предложив установить атомные веса всех известных в тот период элементов, и с этой целью усовершенствовать зарождающуюся методику количественного анализа.

К 1814 году он уже смог опубликовать в *Анналах философии* Томсона (немецкий перевод был сделан гораздо позже) предварительную таблицу атомных весов, основываясь на кислороде, взятом за 100, включая вес родия, платины и палладия, со всеми доказательствами, на которых он основывался в своих расчетах, и в то же время, устав от необходимости часто ссылаться на элементы, применяя их полное название, он предложил использовать символы, хорошо знакомые нам теперь, по принципу начальной буквы их латинских названий (или, прибавив к ней еще одну из последующих букв из названия вещества), чтобы заменять довольно неудобные



символы, предложенные Дальтоном). Таким образом, мы получили символ Pt для платины, а обозначение “Pl”, которое было вначале предложено им для палладия, позднее было переделано на “Pa”, чтобы избежать путаницы с обозначением платины, и, наконец, на “Pd”. Аналогичным образом он предложил символ “I” для иридия, позднее превратившийся в “Ir”, и символ “R”, который позже превратился в “Rh”, для родия.

В 1818 году появился более полный вариант атомных весов почти всех элементов, но иридия и осмия по-прежнему среди них не было (7). И опять в основу брался атомный вес кислорода, принимая его за 100; значения были достаточно близки к современным, за исключением того, что значения веса нескольких элементов были ошибочны, вдвое больше реального, из-за его предположения, что большинство окислов имеют простую формулу, состоящую из одного атома металла и двух атомов кислорода; позже эту ошибку он исправил.

Это революционное достижение было превзойдено почти десять лет спустя в области, относящейся к одной из его самых любимых – химии платиновых металлов. На странице 240 была сделана ссылка на то, что граф Канкрин отправил Берцелиусу два небольших образца уральской самородной платины вместе с личной просьбой сделать их анализ и оказать любезность, отправив отчет о своих результатах. Он уже отмечал, что прежние результаты, полученные в русской лаборатории на руднике, а также Лаужьером в Париже, заметно различались, и он понял, что многое еще предстоит установить касательно средства отделения пяти металлов платиновой группы, которые уже были известны в то время. И соответственно, Берцелиус взялся за тщательное изучение этих образцов. Он начал с родия и быстро обнаружил, что в его прежней работе (6), выполненной с образцом, полученным от Волластона, были ошибки в расчетах атомного веса родия. Он начал с исправления этого атомного веса, затем перешел к определению атомных весов палладия, иридия, платины и осмия. На основании всей этой работы он сделал обобщение, создав довольно сложную схему для отделения составных частей самородной платины на аналитических весах, и получил первое на данный момент средство для достаточно точного анализа этого материала и продуктов, полученных из него (7). Он обнаружил, что минерал из Нижнего Тагила можно разделить на магнитные и немагнитные части и провел анализ этих частей, каждого по отдельности. С одной стороны, Гороблагодатский минерал был совершенно

немагнитный, но с другой точки зрения, заслуживало внимание то обстоятельство, что там почти полностью отсутствовал иридий (не считая осмиридия). Из соображений сравнения одновременно он провел анализ самородной платины из Колумбии. Полученные им результаты представлены в его статье в следующем виде:

	Нижний Тагил		Гороблагодать	Колумбия
	Немагнитный материал	Магнитный материал		
Платина	78,91	73,58	86,50	81,30
Иридий	4,97	2,35	_____	1,46
Родий	0,86	1,15	1,15	3,46
Палладий	0,28	0,30	1,10	1,06
Железо	11,01	12,98	8,32	5,31
Медь	0,70	5,20	0,45	0,74
Осмиридий	1,96	_____	1,40	1,03 (Os)
Нерастворимая часть	_____	2,30	_____	_____

Это подробное и мастерски написанное изложение химии всей группы платиновых металлов, которые тогда были известны, включая исследование их солей и двойных солей, было представлено для Королевской шведской академии в 1828 году и воспроизведено на немецком языке в *Annalen* Поггендорффа в том же году, и на французском языке год спустя (8). Клаус в своей монографии, на которую вы можете найти ссылку в предыдущей главе, писал, что “этот трактат стал доминирующим фактором всей последующей работы по данному предмету”.

Прошло еще десять лет, прежде чем Берцелиус подошел к выражению своих атомных весов на основе водорода как единицы отсчета. Его обновленная таблица от 1838 года (9) включила в себя эти значения, наряду с теми значениями, которые считаются общепринятыми сегодня.

	O = 100	H =1	Современное значение
Платина	1215,026	194,753	195,09
Родий	750,680	120,305	102,9055
Палладий	714,618	114,526	106,4

Таким образом, Берцелиус, среди своих многих других областей своей деятельности, поставил анализ платиновой группы металлов на прочную основу и установил атомный вес почти всех этих металлов.

### 3.1 Вклад Фридриха Вёлера

Перед тем, как добиться важных успехов в химии в своей родной стране, некоторые немецкие студенты, каждый в свое время, проводили какой-то период у Берцелиуса в Стокгольме. Одним из первых таких студентов был Фридрих Вёлер, который приехал туда в 1823 году по совету своего учителя из Гейдельберга Леопольда Гмелина, и провел там год, получив тщательную подготовку по химическому анализу, а также став другом Берцелиуса на всю жизнь. Но еще перед тем, как уехать из Гейдельберга, Вёлер, в сотрудничестве с Гмелиным, опубликовал статью об открытии двойного цианистого калия как платины, так и палладия (10).

Открытие новых элементов стало отличительной чертой в области неорганической химии в этот период, и после открытия Эрстедом алюминия Вёлер по возвращению в Берлин приступил к работе над задачей его изолирования, нагревая его хлорид с калием, но реакция оказалась такой бурной, что стеклянная аппаратура сразу же разбилась вдребезги. Следовательно, он стал применять платиновый тигель с крышкой, закрепив ее куском платиновой проволоки. Ему удалось получить расплавленный алюминий в 1827 году, записав, что "В момент извлечения тигель стал интенсивно красным как внутри, так и снаружи, но металл тигля ощутимо не пострадал".

Год спустя ему удалось получить бериллий (тогда он назывался глициний) точно такой же процедурой (11).

Несколько лет спустя, будучи профессором химии в Касселе, Вёлер, вслед за более ранними наблюдениями Берцелиуса, изучил отделение платиновых металлов и изобрел метод аффинажа иридия и осмия нагреванием нерастворимых остатков с хлоридом натрия в потоке хлора. При этом оба металла преобразовывались в растворимые хлориды, которые можно было выделить в растворе (12). Этот процесс применяли на предприятиях аффинажа платины многие годы, и Вёлера долгие годы также по-прежнему интересовался этой темой. Великий американский историк химии доктор Эдгар Фас Смит (1854-1928), который провел два года в 1870-х у Вёлера, в то время был профессора химии в Геттенбергском университете, описывая в последние годы своей жизни этот решающий период, вспомнил, что одним из любимых вопросов Вёлера к кандидату на степень доктора философии был такой:

“Скажите мне, пожалуйста, как разделить платиновые металлы друг от друга” (13)

Как минимум двум студентам Вёлера суждено было сыграть ведущие роли в развитии отрасли платины в Германии, и об этом будет рассказано дальше.



**Фридрих Вёлер**

**1800-1882**

**Вёлер, один из первых немецких студентов, которые имели удовольствие работать некоторое время под руководством Берцелиуса, стал его другом на всю жизнь и переводил его работы на немецкий язык. Будучи профессором химии в Касселе, он исследовал отделение платиновых металлов и изобрел метод отделения иридия и осмия, который использовался в производственном масштабе. Многие года после этого он был профессором химии в Геттингене, в университете, основанном королем Англии Георгом II, и его интерес к платиновым металлам не угасал.**

### 3.1.1 Роль платины в развитии аналитической химии

Общее признание атомной теории и концепции определенных числовых пропорций в химическом составе явились мощным стимулом для развития аналитической химии. В период деятельности первых аналитиков, например, Вуклена и Бергмана, с какой-то степенью определенности был известен состав лишь очень немногих минералов. Клапрот, вероятно, первым определил достаточно точный состав огромного количества минералов, но именно Берцелиус заложил основы современного гравиметрического анализа, сделал его более точным и придумал ряд процедур, которые по-прежнему используются и сейчас. Во многом этот прогресс стал возможным, благодаря введению тиглей, изготовленных из платины, которые заменили глиняные, используемые прежде для обжига и плавки. В начале своей карьеры он снимал жилье вместе с богатым металлургом и минерологом Вильгельмом Хисингером (1766-1852), и в 1808 году Берцелиус записал, что: “В Швеции можно было найти только один тигель из платины. Владельцем его был Хисингер, который оказался настолько добр, что предоставил его мне, но этот тигель был слишком тяжелым для весов”. (14)

Однако через два года он ссылается на применение платинового тигля как на привычное наименование оборудования (15), а намного позже в статье, излагающей аналитические процедуры и аппараты, он пишет:

“С тех пор как платиновые тигли стали доступны, они также стали неотъемлемой частью в химическом исследовании, и к тому же стало возможным то, что раньше было неприемлемым на практике”.

Развитие горнодобывающей и инженерной отрасли в девятнадцатом веке привело к необходимости обратить более пристальное внимание на методы анализа. Это утверждение Берцелиуса позднее повторил Юстус фон Либих (1803-1873). В работах, написанных в своей знаменитой учебно-исследовательской лаборатории в Гессене в 1844 году, он замечает:

“Без применения платины, состав большинства минеральных образцов остался бы до сих пор неизвестным.” (17)

## 4 Координационные соединения платины

В начале девятнадцатого века к теме соединений платины начали проявлять интерес некоторые ученые. О существовании хлороплатината аммония, конечно, было хорошо известно то, что он является источником чистого металла, получаемого при нагревании, а скоро были идентифицированы и другие аналогичные тройные соли. Первым предпринял исследование широкого круга соединений Эдмунд Дэйви, младший кузен Хамфри Дэйви, первые открытия которого в области катализа были описаны в предшествующей главе. В 1812 году, когда он был еще ассистентом своего кузена в Королевском институте в Лондоне, он опубликовал в *Философском журнале* (18) статью “О некоторых соединениях платины”, в которой он сообщил о своих находках в связи с ее взаимодействием с серой, фосфором, кислородом, хлором и аммиаком, закончив эту статью довольно прозорливым замечанием:

“Кажется, платину надо характеризовать по ее готовности образовывать особые тройные соединения не меньше, чем по ее собственным ценным свойствам; и весьма вероятно, что в результате более широкого знакомства с соединениями этого металла значительно увеличится число таких веществ. Было бы интересно узнать, будут ли те же самые законы, которые, по-видимому, управляют образованием двойных соединений, аналогично распространяться и на тройные соединения. Для такого рода исследования нет другого металла, который подходил бы лучше, чем платина.”

На следующий год Вуклен сообщил о своем открытии соединения палладия с аммиаком и хлором - “соли очень приятного розового цвета” - которую мы знаем как  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ , или соль Вуклена. (19)

На раннем этапе были известны два хлорида платины – хлорид платины  $\text{PtCl}_4$ , который был изучен Берцелиусом и который применял эту двойную соль с хлоридом калия во время первого определения атомного веса платины, и хлорид двухвалентной платины  $\text{PtCl}_2$ . Именно работая с этим последним соединением во время пребывания с Берцелиусом в 1827 году, Генрих Густав Магнус открыл соответствующую платиновую соль –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ . (20)

Состав и структура этих первых координационных соединений оставались неизвестными еще многие годы, и обычно их называли по имени своих первооткрывателей. Это его новое соединение тогда было известно как Зеленая соль Магнуса (так его называют и сейчас); с тех пор она является предметом широкого изучения и играет важную роль в развитии координационной химии из-за большой стабильности как этого, так и других соединений платины. Обзор первой работы Магнуса с должной оценкой ее высокой важности представил несколько лет назад в *Platinum Metal Review* профессор Джордж Кауфман. (21)

Через десять лет двадцатиднолетний студент из Эльзаса по имени Джеймс Гросс, работая в лаборатории Либиха в Гессене, приготовил несколько производных соли Магнуса с содержанием хлора, которые он описал в *Annalen* Либиха в статье “О новом классе платиновых солей” (22), а в 1840 году Жюль Рейзет (1818-1896), работая в частной лаборатории профессора Пелуза в Париже, приготовил основание  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ , и рассматривал соли и Магнуса, и Гросса соединениями (23).

Затем этой темой занялся ирландский химик Роберт Джон Кейн (1809-1890), впоследствии Сэр Роберт, который был профессор натурфилософии Королевского дублинского общества. В 1836 году Кейн также провел некоторое время в лаборатории Либиха, и в своей статье в *Философском журнале* в 1841 году он утверждает, что соль Рейзе совсем не составная, как ее описывал последний (24). Рейзе занялся этим вопросом и позднее получил еще одну серию соединений, содержащих только половину того значения аммония, которое было в первой серии, из которой был приготовлен так называемый Второй хлорид Рейзе (25).





**Генрих Густав Магнус**

**1802-1870**

**После защиты докторской диссертации в берлине в 1827 году Магнус, по совету Митшерлиха и Вёлера, поехал в Стокгольм для продолжения учебы под научным руководством Берцелиуса. Именно здесь он открыл первое комплексное соединение платины и аммония, известное как Зеленая соль Магнуса и как предшественник огромного количества координационных соединений. Позже Магнус стал профессором технологии и физики в Берлинском университете.**

В то же период времени, совершенно независимо и снова в лаборатории Либиха итальянец Мишель Пейрон (1814-1883) приготовил желтый хлорид, имеющий тот же состав, как и второй хлорид Рейзе, но полностью другой по своим свойствам (26); этот результат вызывал недоверие у многих химиков, пока не было принято понятие изомеризма (еще один термин, созданный Берцелиусом) для неорганических соединений. Пейрон изучал медицину в Туринском университете, но в возрасте двадцати пяти лет отказался от этой профессии, чтобы заняться химией, которую он изучал сначала под руководством Дюма в Париже, потом в Гессене. Рейзе написал

резюме к его статье в журнале, который он только что учредил – *Annuaire de Chimie*, но объявил это открытие своим собственным (27). Пейрон находчиво отвечал по этому поводу, что его собственное открытие было сделано более чем за десять месяцев ранее этой публикации, и что двое друзей и коллег Рейзе наблюдали за его работой в Гессене в течение 1843 года.

В следующем томе своего нового журнала Рейзе хранит по этому поводу безразличное молчание. Он пишет соответствующее резюме ко второй статье Пейрона, добавив:

”Изучение этих изомеров представляет огромный интерес, но условия, окружающие эти явления, требуют строгого определения, чего господин Пейрон не всегда может добиться” (29).

Однако Пейрон не заслуживал такой суровой критике своих способностей. Фактически он первым определил верную формулу Зеленой соли Магнуса как  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$ .

Позже Пейрон вернулся в Италию профессором сначала в Геную, затем в Туринский университет, принимая заметное участие в развитии агрохимии. Он продолжал работать с изомерами соли Магнуса, сообщив в 1847 году о своих результатах в Королевскую академию наук Турина, а его статья была опубликована Либихом, с которым он поддерживал переписку на протяжении всей жизни (30). Пейрон имеет некоторое право на известность и почести, поскольку его первое соединение, известное как хлорид Пейрона и сегодня, но теперь обозначаемое как цис-дихлородиаммин-платина (II), как стало очевидно в последние годы, является самым эффективным средством при лечении определенных разновидностей рака.

Дальнейшие исследования выполнил русский химик по фамилии Ражевски, который работал под руководством Пелуза в *College de France* в Париже и был известен там как Раевски; он провел реакцию между солью Магнуса и азотной кислотой и получил еще одну серию соединений, отличающихся от соединений, приготовленных Гроссом (31). В то время уже шла большая дискуссия по поводу состава этих соединений, и в дебаты вступили известные, но не очень удачливые соисследователи Шарль Жерард и Август Лорен. Им создали имя две статьи, опубликованные в журнале(32), а в более позднем докладе в Академии наук,

который сделал один Жерард, они приписали формулы всем этим препаратам в манере того времени и предоставили правдоподобное объяснение их структурам и взаимоотношениям между двумя сериями.

Спустя несколько лет интерес по-прежнему расширялся и не только к платине, но и к ее металлам-спутникам, а в 1854 году Карл Клаус начал свою статью следующими замечаниями:

“ Открытие соли Гросса проложило дорогу к получению серии любопытных соединений платины, которая настолько привлекала внимание химиков, что спустя очень короткое время Рейзе, Пейрон, Раевский, Лорен и Жерард занялись этой темой, и заметно увеличили их количество. Совсем недавно Скобликов (в Санкт-Петербурге) и Хуго Мюллер (в Геттингберге) познакомили с двумя новыми такими соединениями иридия и палладия, и я теперь могу добавить еще два других на основе родия и еще одно на основе иридия, и одновременно я занимаюсь подготовкой аналогичных соединений осмия и рутения”. (34)

Один из упомянутых комплексов родия – родия хлоропентаммин хлорид с тех пор был неизменно известен как соль Клауса.

Гораздо позднее шведский химик Пер Теодор Клев (1840-1905), который работал в лаборатории Академии наук в Стокгольме, пройдя короткое обучение под руководством профессора Вурца в Париже, провел значительное изучение этих аммиачно-платиновых соединений. Сначала он исследовал соединения, полученные Гроссом, Рейзе и Раевским, опубликовав результаты только на шведском языке, и затем открыл совершенно новую серию солей, содержащих два атома платины, воздействуя аммонием на производные йода основания Гросса, в то же время он также обнаружил, что тетра-валентная платина дает серию соединений аммония. Эта работа заняла шесть лет, и, наконец, он собрал все свои результаты и выпустил ученые записки, написанные на английском языке, подробно излагая систематическую классификацию многих известных тогда соединений. (35)



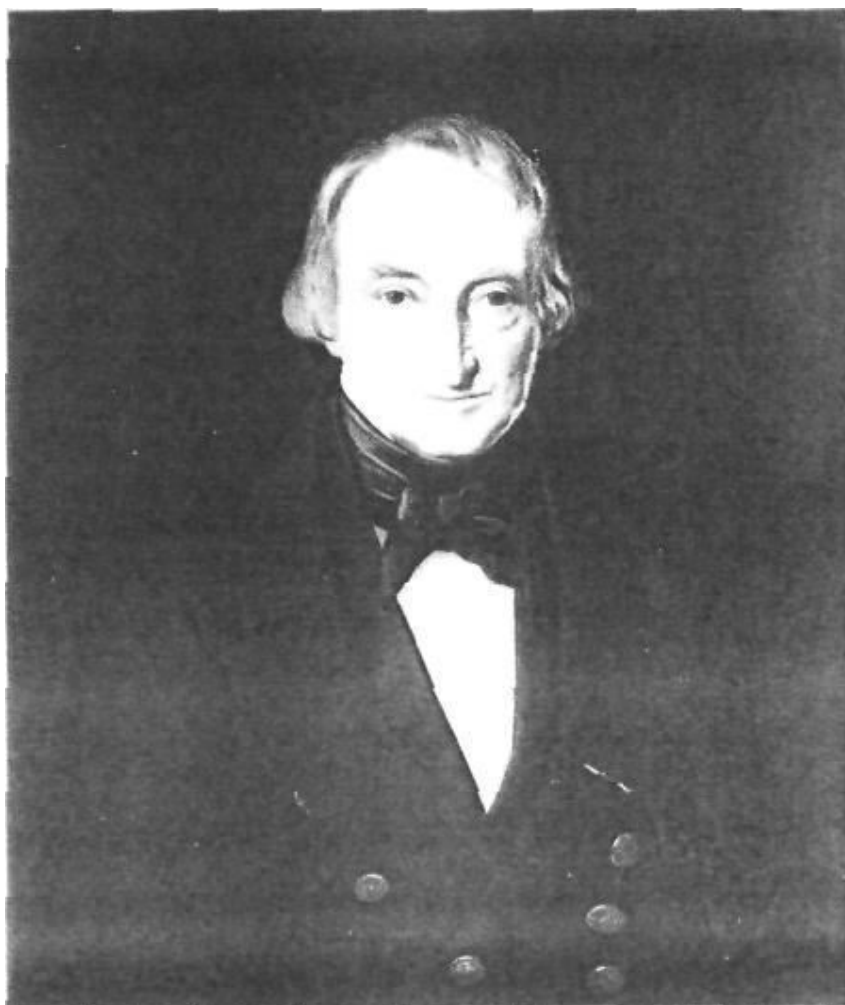
**Альфред Вернер**

**1866-1919**

**В течение лет структура многих комплексных соединений платины и других металлов оставалась неопределенной. В 1893 году Вернер, который только что получил назначение на должность профессора химии в Цюрихе, выполнив исследование по соединению металла с аммонием, выдвинул координационную теорию и объяснил пространственную организацию соединений этих комплексов. В 1913 году за это достижение он был награжден Нобелевской премией по химии**

По-прежнему были значительные трудности в обозначении структур все большего количества комплексных соединений этого типа, но в 1893 году хорошо известная координационная теория, выдвинутая Альфредом Вернером, профессором химии из

Цюриха, которому было всего двадцать шесть лет, не только удовлетворительно объяснила, но также дала возможность синтезировать новые соединения с предсказуемыми свойствами (36). Затем последовала его статья, написанная совместно с его другом и коллегой итальянцем Артуро Миолати (1869-1956), который учился вместе с Вернером в Технической школе в Цюрихе. Вместе они провели измерения молекулярных удельных сопротивлений многих комплексных соединений, включая соединения платины, обнаружив, что число ионов всегда согласуется с координационной теорией (37). В 1966 году в честь столетнего юбилея Вернера в журнале *Platinum Metal Review* был представлен обзор, написанный доктором В. А. Смитом, по его работе над структурой платиновых комплексов, а профессор Джордж Б. Кауфман более подробно изложил полемику Вернера с датчанином профессором Софусом Мадс Ергенсеном (1837-1914) из Копенгагенского университета, который также приготовил ряд координационных соединений платины и родия.



**Вильям Кристофер Цейс**

**1789-1847**

Начав свою карьеру в качестве фармацевта, Цейс стал ассистентом Эрстеда в Копенгагенском университете, и затем, проведя какое-то время со Штромейером в Геттингене, вернулся туда уже профессором химии. Он приготовил первые металлорганические соединения платины в 1830 году, тем самым, заложив основы для гораздо более поздних исследований огромного количества таких соединений всех платиновых металлов и их использовании в гомогенном катализе.

## Первые металлорганические соединения

Изучение металлорганических соединений платиновых металлов приняло интенсивный характер только в течение последних двух или трех десятилетий, и была признана их величайшая полезность для гомогенного катализа. Они и сейчас применяются в химической отрасли. Однако истоки этого крупного достижения уходят в историю на много лет назад, и опять же в Скандинавию. Первое платиновое соединение такого типа – фактически, первое такое соединение любого переходного металла - платино-этиленовый комплекс, приготовленный в 1830 году Вильямом Кристофером Цейсом в Копенгагене, и оно с тех пор неизменно известно как Соль Цейса. Цейс, сын аптекаря, стал лектором-ассистентом Ганса Христиана Эрстеда и затем в 1822 году получил должность профессора химии в Копенгагенском университете после того, как провел некоторое время у профессора Штромейера в Геттингене. В том году он открыл вязкость и в 1825 году получил соединение платины, углерода и кислорода, которое, как он обнаружил, зажигает спирт, точно так же как и препарат Эдмунда Дэви, о котором шла речь в главе 12 (40). Следуя этому направлению исследования, через пять лет он изучил реакцию между спиртом и хлоридом платины и приготовил соль калия  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$  в форме “красивых желтых кристаллов”. Об этом принципиальном открытии сначала было доложено на латыни для Королевской датской научной академии в ноябре 1830 года и на следующий год это описание было воспроизведено в большинстве немецких химических журналов (41). Цейс подробно описал свой анализ нового соединения, но, к сожалению, получил резкую критику со стороны Юстуса фон Либиха, уже будучи втянутым в глубокую полемику с Дюма по поводу состава спирта и эфира, который заявил, что анализ Цейса был ошибочен (42). Решительно протестуя против неприятных комментариев Либиха, Цейс повторил свой анализ,

полностью проверив состав новой соли (43), но Либих, воспроизведя эту статью в собственном печатном журнале *Анналы*, опубликовал сразу же после этого еще одну полемическую статью “О теории эфира с конкретной ссылкой на предшествующую публикацию Цейса” (44). Правильность результатов Цейса была доказана, и он продолжил получение других металлорганических соединений платины с ацетоном (45), а также нескольких платиновых комплексов с аммонием и этилом калия, описав их в учебнике на датском языке, который он опубликовал в последний год своей жизни (46).

Далее этой работой занимался Шарль Адольф Вуртц (1817-1884), еще один ученик Либиха, который открыл в 1849 метиламин и этиламин году, когда он заменил Дюма в чтении лекций по органической химии в Медицинской школе в Париже. В ходе своих исследований он приготовил золотисто-желтые кристаллические комплексы хлорида платины с двумя этими новыми соединениями (47).

Тридцатиоднолетнюю полемику с Цейсом и Либихом возобновили в Лондоне два ассистента Августа Вильгельма Хофманна (1818-1892), который также в свое время был студентом Либиха, и которого Принц-консорт убедил принять должность профессора химии во вновь образованном Королевском колледже химии в 1845 году. Этим ассистентами были Иоганн Грисс (1829-1888), который учился сначала в Мене и затем в Марбурге под руководством Кольбе, и которого Хофманн пригласил в Лондон в 1858 году, и Карл Александр Марциус (1838-1920); диссертация последнего, защищенная в Геттингене перед приездом в Лондон, была посвящена цианидам платиновых металлов. Они первыми подтвердили формулу Цейса и показали, что выделяется этилен, когда его соединение распадается; они продолжали получать аналогичные соли, содержащие некоторые новые органические молекулы, открытые Хофманном, такие как дифениламин, этилендиамин и анилин (48). Грисс больше известен благодаря своему открытию diaзосоединений, и своей долгой карьере химика на пивоваренном заводе Аллсопса в Бертоне-на-Тренте, позднее став членом Королевского общества и одним из основателей Института химии, а Марциус был первооткрывателем нафталиновых красителей и создателем концерна AGFA в Берлине.

Изучение этих металлорганических соединений платины также предпринял Карл Бирнбаум (1839-1887), профессор химии в Политехническом учебном заведении в

Карлсруэ, который в 1867 году провел их синтез другим технологическим маршрутом, начиная с самого этилена. Ему удалось получить не только оригинальную цейсовскую соль, но и ее гомологи с пропиленом и амиленом (49).

По-видимому, дальнейшая работа над этими комплексами не проводилась длительное время, фактически, до 1907 года, когда В.Дж. Поуп (позднее Сэр Вильям Джексон Поуп) и его коллега Стэнли Джон Пичи из Манчестерского университета объявили на собрании Химического общества о том, что оказывается, все шесть платиновых металлов вступают в реакцию с магниевым-этиловым йодом. Два года спустя они подробно описали подготовку ряда алкилсоединений платины (50). Председатель первого собрания Сэр Генри Роскоу поздравил этих двух авторов по поводу

“открытия совершенно новой области исследования, и это открытие, можно сказать, поистине удивительное”.

Естественно, сейчас имеется огромное количество литературы по металлоорганическим соединениям всех шести платиновых металлов, их составам и их фактических и потенциальных сферах применения в химической отрасли.

## **5 Поглощение водорода палладием**

Еще одним открытием девятнадцатого века, которое стало важным для промышленного применения, стало открытие способности палладия поглощать водород намного интенсивнее других металлов. Это открытие уходит корнями в исследования Томаса Грехема (1805-1869), который стал лектором по химии после Эндрю Ура в Андерсоновском колледже в Глазго, и затем в 1837 году стал профессором химии в Лондонском университетском колледже, сменив Эдварда Тернера. В докладе, прочитанном в Королевском обществе Эдинбурга в 1831 году (51), Грехему устанавливает соотношение между скоростью диффузии газа и его плотностью – хорошо известный закон Грехема – и до конца своих дней он продолжал интересоваться проблемами диффузии.

В 1854 году он ушел из Университетского колледжа, когда его назначили Управляющим монетного двора после сэра Джона Гершелла, и его энергичная деятельность несколько лет была посвящена выполнению служебных обязанностей,



в том числе и надзору за началом выпуска медных монет вместо бронзовых. Позднее он смог продолжить свою работу по диффузии, и в 1866 году представил доклад в Королевское общество “Об адсорбции и диалитическом отделении газов коллоидными мембранами” (52). Сначала он изучил поведение водорода под воздействием раскаленной докрасна платины и обнаружил, что он не только поглощается, но может удерживаться неопределенное время, и что ни один другой газ не проявляет такого свойства.

Обратившись после платины к палладию, Грехем нашел, что тот может поглощать объем водорода, превышающий его собственный объем в пятьсот или шестьсот раз, и что при воздействии каменноугольного газа водород проникает в этот металл. Такого эффекта получить не удалось с иридием или осмием.

Годом позже он показал, что водород может окклюдироваться палладием электролитически, при погружении его в разбавленную серную кислоту и при контакте с куском цинка (53). Его значительным и последним трудом, опубликованным лишь за несколько месяцев до его смерти, стала статья об отношении водорода к палладию (54). В ней он излагает точку зрения о том, что они образуют сплав или соединение, и что водород - это “пар высоколетучего металла”, который он назвал Гидрогеном. Он также изучил окклюзию водорода сплавами палладия, содержащего различный процент серебра, приготовленный для него Джорджем Мати, и обнаружил, что они проявляют тот же самый эффект при условии, что легирующий элемент не превышает 50 процентов.

Во всей этой работе Грехему помогал молодой выпускник Королевской горной школы В. Ч. Робертс. После смерти Грехема Робертс был назначен химиком на Монетный двор и прославился как металлург Сэр Вильям Чендлер Робертс-Остин, работа которого будет описана позже.

Пользуясь своим влиянием на Монетном дворе, Грехем распорядился выбить ряд небольших медальонов из своего “палладиевого-водородного” сплава и раздарил их своим многочисленным друзьям. Преподнося один из них тогдашнему канцлеру казначейства Роберту Лоу, он написал довольно оригинально:

“Этот маленький медальон состоит примерно из 9 частей палладия (редкого металла) и одной части водорода по массе. Если бы последний принял форму газа,

то его размеры составили бы 8 или 9 кубических дюймов, или, чтобы было совсем понятно, три полных стаканчика для портвейна”.



**В 1869 году незадолго до своей смерти, на Монетном дворе для Грехема были выбиты ряд медальонов из материала, который, как он полагал, является сплавом палладия и “гидрогена” - это название он придумал для формы, в которой существует водород при его поглощении. Эти медали он раздарил своим многочисленным друзьям, чтобы продемонстрировать природу необычного соединения газа и металла.**

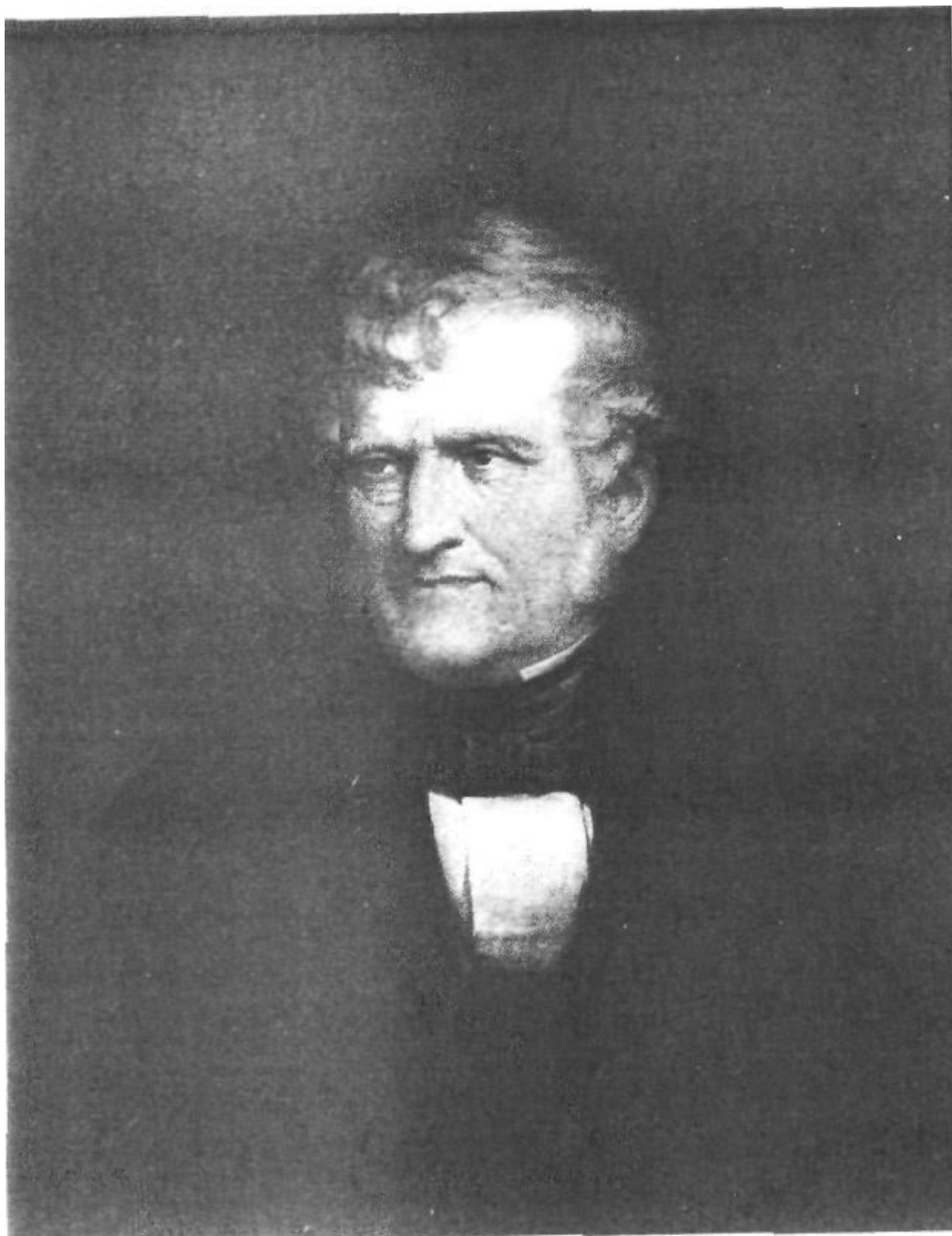
Некоторые любопытные эффекты этого необычного феномена, в частности, изменение размеров, когда палладий попеременно нагревают и охлаждают в водороде, были исследованы в 1893 году Копиусом Хойцема в Университете города Лейдена, который работал вместе с профессором Бакхиусом Рузевумом, много сделавшим для толкования систем сплавов при помощи Правила фаз Виларда Гиббса. Он сделал заключение, что образуются две отдельные фазы водорода-палладия, меняясь, когда водород окклюдируется или выделяется (55). (Любопытно, что Хойтцема также оставил профессию химика и стал Управляющим Монетного двора в Утрехте в 1909 году). Это изучение было лишь первым в ряду сотен исследований, которые были проведены за последний век и которые продолжают по сей день. Но именно Грехем заложил основы, и результат его работы в настоящее время выражается в том, что его учитывают в конструкции и функционировании оборудования для производства водорода высокой чистоты из разнообразных входных газов, который нужен разнообразным промышленным потребителям. Генераторы водорода, созданные на Джонсон Мати, имеют диффузионные трубки из сплава серебра-палладия, и сейчас применяются самым

разнообразным образом, как например, для гидрогенизации пищевых масел, производства полупроводников, отжига нержавеющей стали и охлаждения генераторов переменного тока на электростанциях.

## Библиография к главе 14

- 1 J. B. Richter, *Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chymische Elemente*, Breslau and Hirschberg, 1792
- 2 J. L. Proust, *J. de Phys.*, 1806, **63**, 367–369
- 3 J. Dalton, *Mem. Manchester Lit. and Phil. Soc.*, 1805, **1**, 271–287
- 4 T. Thomson, *Phil. Trans.*, 1808, **98**, 63–95
- 5 W. H. Wollaston, *Phil. Trans.*, 1808, **98**, 96–102, *J. Nat. Phil.*, (Nicholson), 1808, **21**, 164–169
- 6 J. J. Berzelius, *Ann. Phil.* (Thomson), 1814, **3**, 252–257; 353–364; *J. Chem.* (Schweigger), 1817/18, **21**, 307–341; **22**, 51–77; 317–343
- 7 J. J. Berzelius, *Essai sur la Théorie des Proportions Chimiques*, Paris, 1819
- 8 J. J. Berzelius, *Köngl. Vetensk. Akad. Handl.*, 1828, **16**, 25–116; *Ann. Phys.* (Poggendorff), 1828, **13**, 435–488; 527–565; *Ann. Chim.*, 1829, **40**, 51–82; 138–165; 257–285; 337–350
- 9 J. J. Berzelius, *Ann. Chim.*, 1838, **28**, 426–427
- 10 L. Gmelin and F. Wöhler, *J. Chem.* (Schweigger), 1822, **36**, 230–231
- 11 F. Wöhler, *Ann. Phys.* (Poggendorff), 1827, **11**, 146–161
- 12 F. Wöhler, *Ann. Chim.*, 1828, **39**, 77–84
- 13 E. F. Smith, *J. Chem. Ed.*, 1928, **5**, 1554–1557
- 14 J. J. Berzelius, *Autobiographical Notes*, trs. O. Larsell, Baltimore, 1934, 63
- 15 J. J. Berzelius, *Afhandl. Fysik. Kemi Mineralogen*, Stockholm, 1810; *Ann. Phys.* (Gilbert), 1811, **37**, 249–339
- 16 J. J. Berzelius, *J. tech. Chem.*, 1832, **13**, 358
- 17 J. Liebig, quoted by H. F. Keller, *J. Franklin Inst.*, 1912, **174**, 541
- 18 E. Davy, *Phil. Mag.*, 1812, **40**, 209–220; 263–278; 350–365
- 19 N. L. Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1813, **88**, 167–186
- 20 H. G. Magnus, *Ann. Phys.* (Poggendorff), 1828, **14**, 239–242
- 21 G. B. Kauffman, *Platinum Metals Rev.*, 1976, **20**, 21–24
- 22 J. Gros, *Ann. Chem.* (Liebig), 1838, **27**, 241–256
- 23 J. Reiset, *Comptes Rendus*, 1840, **10**, 870–872
- 24 R. J. Kane, *Phil. Mag.*, 1841, **18**, 293–296
- 25 J. Reiset, *Ann. Chim.*, 1844, **11**, 417–433
- 26 M. Peyrone, *Ann. Chem.* (Liebig), 1844, **51**, 1–29; *Ann. Chim.*, 1844, **12**, 193–211
- 27 J. Reiset, *Annuaire de Chim.*, 1845, **1**, 166
- 28 M. Peyrone, *Ann. Chem.* (Liebig), 1845, **55**, 205–213

- 29 J. Reiset, *Annuaire de Chim.*, 1846, 224–225
- 30 M. Peyrone, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1847, **61**, 178–181
- 31 M. Raewsky, *Comptes rendus*, 1846, **23**, 353–354; 1847, **24**, 1151–1154; **25**, 794–797
- 32 A. Laurent and C. Gerhardt, *Compt. rend. Trav. Chim.*, 1849, **5**, 113–115; 1850, **6**, 273–304
- 33 C. Gerhardt, *Comptes rendus*, 1850, **31**, 241–244
- 34 C. Claus, *J. prakt. Chem.*, 1854, **63**, 99–108
- 35 P. T. Cleve, *On Ammoniacal Platinum Bases*, Stockholm, 1872
- 36 A. Werner, *Z. anorg. Chem.*, 1893, **3**, 267–330
- 37 A. Werner and A. Miolati, *Z. Phys. Chem.*, 1893, **12**, 35–55
- 38 W. A. Smeaton, *Platinum Metals Rev.*, 1966, **10**, 140–144
- 39 G. B. Kauffman, *Chymia*, 1960, **6**, 180–224
- 40 W. C. Zeise, *Oversegt Kongl. Dansk. Videnskab Forhandl.*, 1825–6, **13**; *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1827, **9**, 632
- 41 W. C. Zeise, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1831, **21**, 497–541; *J. Chem.*, (*Schweigger*), 1831, **62**, 393–441; **63**, 121–135
- 42 J. Liebig, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1834, **9**, 1–39
- 43 W. C. Zeise, *Ann. Chim.*, 1836, **63**, 411–431; *Ann. Chem. (Liebig)*, 1837, **23**, 1–11
- 44 J. Liebig, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1837, **23**, 12–42
- 45 W. C. Zeise, *Ann. Phys. Poggendorff*, 1838, **45**, 332–336; 1839, **47**, 478–480; *Phil. Mag.*, 1839, **14**, 84–87
- 46 W. C. Zeise, *Haandbog de Organiske Stoffers almindelige Chemie*, Copenhagen, 1847
- 47 C. A. Wurtz, *Ann. Chim.*, 1850, **30**, 443–507
- 48 J. P. Griess and C. A. Martius, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1861, **120**, 324–327; *Comptes rendus*, 1861, **53**, 922–925
- 49 K. Birnbaum, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1868, **145**, 67–77
- 50 W. J. Pope and S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.*, 1907, **23**, 86; *J. Chem. Soc.*, 1909, **95**, 571–576
- 51 T. Graham, *Phil. Mag.*, 1833, **2**, 175–190; 269–276; 351–358
- 52 T. Graham, *Phil. Trans.*, 1866, **156**, 399–439
- 53 T. Graham, *Proc. Roy. Soc.*, 1867/8, **16**, 422–427
- 54 T. Graham, *Proc. Roy. Soc.*, 1868/9, **17**, 212–220; 500–516
- 55 C. Hoitsema, *Z. phys. chem.*, 1895, **17**, 1–42
- 56 D. A. Stiles and P. H. Wells, *Platinum Metals Rev.*, 1972, **16**, 124–128; M. J. Cole, *Platinum Metals Rev.*, 1981, **25**, 12–13



**Роберт Хэр  
1781-1858**

**Хэр родился в Филадельфии в семье пивовара, который эмигрировал из Англии. Хэр изучал химию под руководством Джеймса Вудхауса и в свободное время проводил исследование по получению высоких температур. При помощи своей кислородно-водородной сварочной горелки ему первому из химиков удалось расплавить платину в достаточном количестве.**

**3 С портрета, принадлежащего Пенсильванскому университету**

## 15 Плавка платины и новая металлургия Девиля и Дебрея

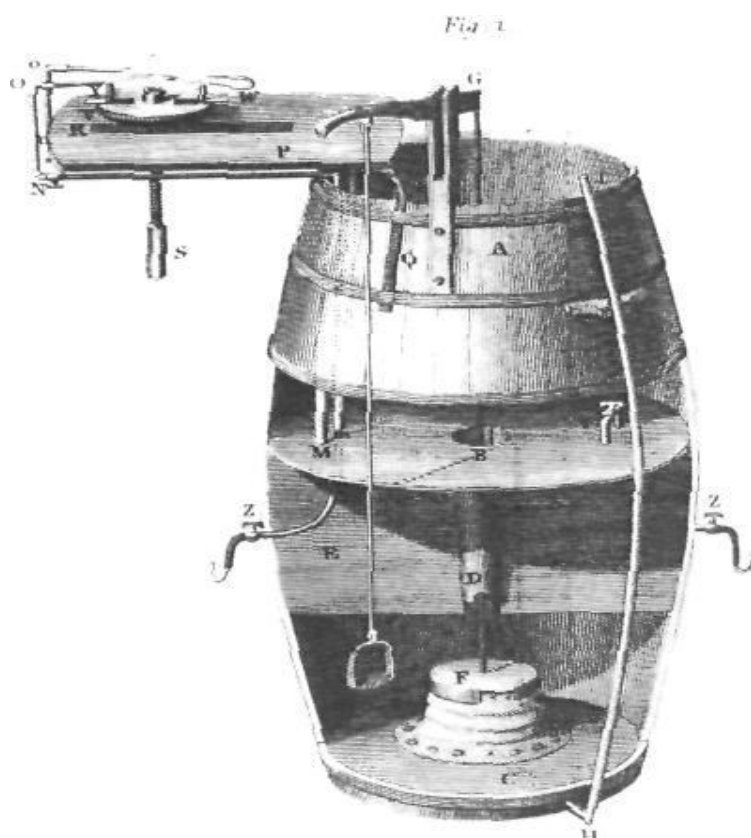
*“Следовательно, необходимо иметь метод обработки более быстрый и более практичный, чем тот, который принят сегодня. Именно по этой причине мы предлагаем совершенно новую металлургию для платины”*

*Анри Сант-Клер Девиля и Жюль Анри Дебрей*

Вся платина, о которой шла речь вплоть этого момента, в том виде, в котором она применялась для изготовления предметов, была приготовлена из порошковой формы горячей ковкой, и все попытки расплавить ее, заканчивались успешно только в весьма небольшом масштабе. Однако приближалось время, когда расплавленная платина стала доступной для применения в промышленности. Первый эффективный процесс изобрел Роберт Хэр, младший сын пивовара из Филадельфии с таким же именем, эмигранта, приехавшего из Англии в 1773 году и позднее ставшего Спикером Сената штата Пенсильвания. Посещая лекции по химии, которые читал Джейм Вудхаус в Пенсильванском университете и также помогая своему отцу в пивоваренном бизнесе, младший Роберт Хэр занимался исследованиями в свободное время, в подвальном помещении дома, в котором он снимал жилье, на углу Док Стрит и Волнат Стрит (1). Он проявлял глубокий интерес к возможности получения высоких температур при помощи кислородно-водородной сварочной горелки; также он знал о том, что Лавуазье удалось расплавить очень небольшое количество платины, применяя один кислород, как было описано в главе 4. Он понимал, что аппарат Лавуазье неуправляемый и слишком дорогой, в то же время он предполагал, что в процессе горения водорода и кислорода вместе можно получить даже более высокую температуру. Соответственно он спроектировал и собрал аппарат, который вы видите на следующей странице, в основе которого находится бочка от пива, и он оказался гораздо более управляемым и менее замысловатым, чем аппарат Лавуазье. Обеспечивая лампу или свечу постоянным потоком кислорода и водорода, которые хранились в контейнерах и выкачивались

под гидростатическим давлением через обычное отверстие, Хэр смог расплавить ряд веществ, среди них и платину, которую до этого считали чрезвычайно огнеупорной. Он достиг фактически самой высокой температуры, которую можно было получить к тому времени.

---



**Аппарат, сконструированный и собранный Робертом Хэром в 1801 году для плавки платины и других огнеупорных материалов. В основу этого аппарата была взята бочка с пивоваренного завода своего отца, и он состоял из двух отдельных емкостей для водорода и кислорода; эти газы поступали через обычные отверстия в пламя от лампы, показанной на рисунке слева сверху, установленной на подвижный стол.**

Хэр стал членом Химического общества Филадельфии, основанном в 1792 году, президентом которого был Джеймс Вудхау, и в декабре 1801 года он продемонстрировал свой аппарат в присутствии членов Общества. Его подробное и пространное описание оборудования и самих экспериментов было немедленно опубликовано в виде брошюры Обществом, и о нем сообщили в Англию в *Философский журнал* и во Францию в *Annales de Chimie* (2).



Среди его соседей по дому, в котором он снимал жилье, был Бенджамин Силлиман (1779-1864), которого до этого приглашали на кафедру химии в Йельский университет, но поскольку он не имел знаний по этому предмету, его отправили учиться в Пенсильванский университет. Он и Хэр совместно усовершенствовали аппарат и получили более чистый кислород, нагревая хлорат калия в каменных ретортах. Позднее Силлиман записал в автобиографии:

“Я покупал реторты по доллару за штуку, и они обычно раскалывались при эксперименте. Исследование было довольно дорогостоящим, но мой друг накапливал опыт, а поскольку я также ежедневно постигал его тоже, то был вознагражден за свои труды и расходы блестящими результатами наших экспериментов.” (3)

в течение зимы 1802-1803 годов у Хэра была возможность продемонстрировать свою сварочную горелку первооткрывателю кислорода Джозефу Пристли, которому тогда было почти семьдесят, и которого, позвольте вам напомнить, проинформировал об этом Бенджамин Франклин за двадцать лет раньше эксперимента Лавуазье. Пристли признал, что эксперименты Хэра “достаточно оригинальны” (4).

Ряд лет Хэр был занят пивоваренным бизнесом, и затем в 1818 году он стал на короткое время профессором натурфилософии в Колледже Вильяма и Мэри в Вилльямсбурге, но скоро его назначили на должность, о которой он долго и серьезно мечтал о профессором химии в Медицинской школе Пенсильванского университета. Здесь он предпринял изучение электричества, сотрудничая с Джозефом Генри и переписываясь с Фарадеем. Силлиман, с другой стороны, ежегодно демонстрировал плавку платины и других веществ при помощи горелки Хэра студентам Йельского университета.

#### **4    Полемика с профессором Кларком**

Хотя Хэр не проводил свои эксперименты со сварочной горелкой довольно много лет, в 1819 году ему пришлось проявить негодование по поводу того, что казалось ему присвоением его изобретения. В письме из Лондона от мистера Х.И. Брука с Кеппел Стрит в журнал Томсона *Анналы философии* от 1816 года описывается конструкция новой формы сварочной горелки, которую автор письма попросил сконструировать инструментальщика Джона Ньюмана (5). На это обратил внимание Эдвард Даниэл Кларк, профессор минералогии Кембриджа, который обыкновенно применял обычную горелку для своих минеральных образцов. Кларк убедил Ньюмана несколько модифицировать свой аппарат и затем начал выполнять ряд экспериментов, используя его, применяя водород и кислород в тщательно контролируемых пропорциях два к одному. Он расплавил ряд веществ, включая платину и палладий, и приступил к публикации серии статей, сначала в "*Quarterly Journal of Science*" Королевского института, а затем в *Annals of Philosophy* (6). В своей первой статье он писал:

“Платина не просто расплавилась в тот момент, когда пришла в контакт с пламенем зажженного газа - расплавленный металл сбегал вниз каплями.”

Волластон затем написал ему, предложив ему расплавить «руду иридия», и это, как он заявил, было сделано успешно, а также и плавка небольшого количества остатка иридия-осмия, который принадлежал Смитсону Тенару. После многих дальнейших экспериментов, пострадав от опасного взрыва своего аппарата, Кларк изобрел деревянный экран для защиты себя или своего помощника, и снова провел плавку платины, только в небольших количествах. Затем в 1819 году он опубликовал небольшую книжку (7), описывая весь спектр своей работы, и закончив введение к ней такими словами:

“Американские химики заявляют права на это изобретение на основании экспериментов, проведенных в 1802 году мистером Робертом Хэр-младшим, профессором натурфилософии в Филадельфии”.

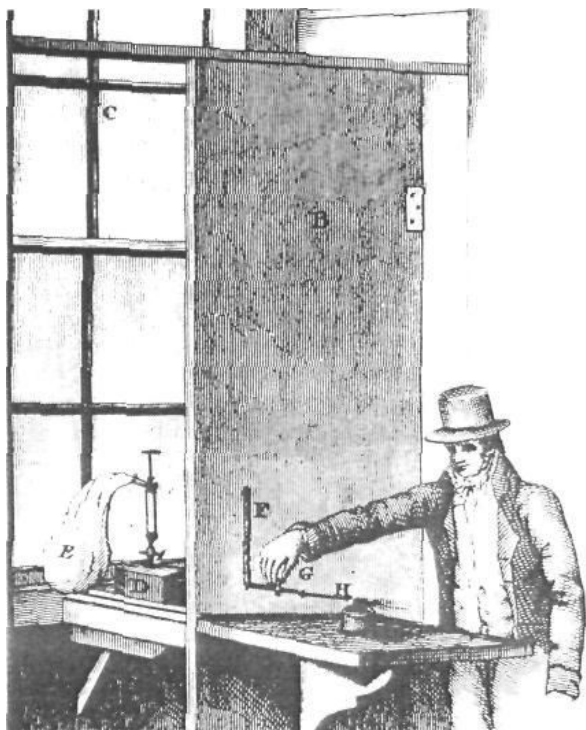
Получив копию этой книги, Хэр немедленно отреагировал, выразив свое негодование в длинном письме, отправленном своему другу Силлиману, который как раз перед этим учредил *American Journal of Science and Arts* (“Американский журнал науки и искусства”), процитировав несколько строчек Вергилия, написанные им при получении известия о том, что римский драматург Батилл заявил права на несколько

его стихов (8). Здесь вы можете видеть начальную страницу этого диатриба. Одно из его наиболее интересных замечаний такое:



#### **4.1 Эдвард Даниэл Кларк**

**Профессор минералогии Кембриджа и друг Волластона, Смитсона Тенанта и Хамфри Дэйви, Кларк экспериментировал с улучшенной формой сварочной горелки с 1816 года до самой своей смерти, успешно проводя плавки небольших количеств платины. Описав свои результаты в нескольких статьях, в 1819 году он опубликовал небольшую книжку, которая стала причиной негодующей реакции со стороны Хэра.**



**Вместо того чтобы использовать два отдельных контейнера для своего водорода и кислорода, Кларк применял только один, что было чревато опасностью взрыва. Пережив один такой случай, он изобрел деревянный экран для того, чтобы защитить самого себя или своего работника при плавке платины и других веществ при помощи сварочной горелки.**

“Он (Кларк), очевидно, желал бы, чтобы у читателя создалось неверное впечатление о том, что приспособление, при помощи которого платину можно расплавить, приобрело эту возможность, благодаря “значительным усовершенствованиям” внесенным через четырнадцать или пятнадцать лет после того, как я изобрел и применил его. Будут ли терпеть ли британцы такое поведение своих профессоров?»

В письме также содержался ряд чертежей различных форм составной сварочной горелки, которую Хэр изменял в течение многих лет работы годы. Кларк умер в 1822 году, и нет доказательств, что он ответил на это письмо или признал эту довольно резкую критику, или что он продолжал работать над плавкой платины дальше.

## CHEMISTRY, PHYSICS AND THE ARTS.

ART. XIII.—*Strictures on a publication, entitled Clark's Gas Blowpipe; by ROBERT HARE, M. D. Professor of Chemistry in the medical department of the University of Pennsylvania, and the real inventor of the compound or hydro-oxygen blowpipe, in that safe and efficient form by which the fusion of the most refractory earths, and the volatilization and combustion of Platinum was first accomplished.*

Hos ego versiculos feci, tulit alter honores,  
 Sic vos non vobis melificatis aves,  
 Sic vos non vobis Vellera ferti, oves,  
 Sic vos non vobis melificatis apes,  
 Sic vos non vobis fertis aratra Boves.

VIRGIL.

DR. CLARK has published a book on the Gas Blowpipe, in which he professes a "sincere desire to render every one his due." That it would be difficult for the conduct of any author to be more discordant with these professions, I pledge myself to prove in the following pages, to any reader whose love of justice may gain for them an attentive perusal.

In the year 1802, in a memoir republished in the 14th Vol. of Tilloch's Philosophical Magazine, London, and in the 45th Vol. of the Annales de Chimie, I had given the rationale of the heat produced by the combustion of the aeriform elements of water, and had devised a mode of igniting them free from the danger of explosion. I had also stated in the same memoir that the light and heat of the flame thus produced were so intense, that the eyes could scarcely sustain the one, nor the most refractory substances resist the other, and had likewise mentioned the fusion of the pure earths and volatilization of the perfect metals as among the results of the invention.

Subsequently in the first part of the 6th Vol. of American Philosophical Transactions, an account of the fusion of strontites, and the volatilization of Platinum, was published by me.

Первая страница письма Хэра в American Journal of Science, в котором он нападает на Кларка за то, что он рассматривал присвоением его изобретения. Латинские строчки из Виргилия в переводе звучат так:

“Я действительно сочинил эти стихи, но честь досталась другому,

4.1.1.1 Так ваши птицы вьют гнезда, но не для вас

Так ваши овцы носят шерсть, но не для вас

Так ваши пчелы делают мед, но не для вас

Так ваши быки тянут плуг не для вас.

Со своей стороны, Хэр снова обратился к этому предмету после долгого перерыва. В 1836 году он посетил Англию и присутствовал на собрании Британской ассоциации развития наук, которое в том году проводилось в Бристоле, познакомившись с ведущими учеными того времени, среди них семидесятилетним Джоном Дальтоном, который был тогда Вице-президентом Химической секции, и представив несколько коротких статей по улучшению химической аппаратуры. В августе 1837 года он написал Дальтону, сообщая о том, что провел плавку платины в более значительных количествах:

“я прошу Вас передать в Британскую ассоциацию развития наук, что, улучшив метод конструкции и подачу смеси водорода и кислорода в сварочную горелку, которая была первоначально сконструирована мной в 1801 году, мне удалось расплавить в ковкую массу более чем три четверти одного фунта платины. Всего я расплавил более двух фунтов четырнадцати унций в четыре массы, в среднем, естественно, почти равными весу, указанному выше. Я не вижу сложностей для плавки более крупных масс”.

Это письмо было надлежащим образом зачитано Дальтоном во время собрания Британской ассоциации в Ливерпуле через месяц (9), но Хэр по-прежнему не был удовлетворен. В сентябре 1838 года он предъявил Химическому обществу Филадельфии еще более крупный образец платины, написав Силлиману:

“Внеся улучшения в мой процесс, мне удалось превратить двадцать пять унций этого металла в состояние настолько жидкое, что, поскольку емкость, где он находился, была недостаточно просторной, примерно две унции вытекло из нее, а оставшаяся масса составила двадцать три унции. Я повторяю, что я не вижу трудностей с дальнейшим применением моего аппарата для плавки значительно более крупных масс”.

После еще одного перерыва в работе, который длился восемь лет, Хэр, к концу своей работы на кафедре химии, объявил о том, что провел плавку как иридия, так и родия, образцы которых он получил от Джонсона и Кока (11).

Хэр не извлек никакой коммерческой выгоды из своих продолжительных серий исследований, но, тем не менее, его работа внесла еще два дальнейших изменения в совершенно различных направлениях. Во-первых, его кислородно-водородная сварочная горелка была использована с хорошими результатами

шотландцем Томасом Друммондом (1797-1840), который служил в первые годы своей карьеры в Британском картографическом управлении, где изобрел источник интенсивного белого света, направляя пламя на большой кусок известки. Это явление было предназначено для навигационной безопасности, и его изобретение стали применять на маяках в 1829 году, а позднее стали использовать в театрах, откуда пошло выражение “друммондов свет”

Работая с этим средством освещения в Париже, Марк Антуан Гаудин (1804-1880), бывший студент Дюма и Ампера, который работал на Бюро долготы, представил статью в Академию наук в 1838 году, в которой он описал свой метод подготовки извести в кристаллической форме, из которой он изготавливал тигли (12). В них он мог плавить сплав из 10 процентов иридия и 90 процентов платины, почти наверняка это был первый случай, когда был получен синтетический сплав платины. Он представил свои замечания по поводу блеска, ковкости и чрезвычайной устойчивости к коррозии сплава.

Второй и более важный результат работы Хэра был достигнут, благодаря его ассистенту по Пенсильванскому университету. Это был Джоаким Бишоп (1806-1886), который, поработав перед этим в ювелирной торговле и затем в литейном цехе по производству латуни, стал изготавливать инструменты для Хэра в 1832 году и принимать участие в экспериментах с платиной. Уйдя от Хэра в 1839 году, он основал свой бизнес по обработке платины, который носил его имя многие годы; его вкладу в историю платины мы посвятим больше внимания в последующей главе.

## **4.2 Работа Девилля и Дебрея**

Хэр заметил, что если он выдерживает свою расплавленную платину в окислительной атмосфере, она постепенно освобождается от присутствующих неблагородных металлов при окислении, и именно это наблюдение привело к последующему шагу вперед в истории платины, и сделано это было в Париже в

пятидесятых годах девятнадцатого века, благодаря вкладу Девиля и Дебрея, который оказался революционным для отрасли платины.

Анри Сант-Клер Девиля родился в Сант-Томасе, на одном из Виргинских островов, и был сыном процветающего судовладельца, который когда-то эмигрировал из Франции. Он был отправлен получать образование в Париж, изучал там медицину, но также посещал лекции Тенара в Сорбонне. В 1839 году он основал маленькую частную лабораторию, в которой начал проводить оригинальные исследования с органическими веществами, включая эфирные масла. По рекомендации Тенара его назначили профессором химии в Безанконе в 1845 году в возрасте всего двадцати шести лет. Когда Баллард был назначен профессором химии в College de France в 1851 году, Девиля сменил его в École Normale, где оставался до конца своих дней, превратив весьма неподходящую лабораторию для подготовки учителей в один из выдающихся центров научной работы в Европе. Здесь он встретил Жюля Анри Дебрея, уроженца Амьена, который с 1847 года был там студентом и которого он назначил своим ассистентом в 1855 году, и это сотрудничество переросло в великую дружбу и превратилось в плодотворное сотрудничество с Дебреем, должность которого он, в конце концов, унаследовал.

Десять лет, которые прошли после назначения Девиля, характеризуются совершенно исключительной активностью и достижениями в области реакций с высокими температурами. Сначала ему удалось получить алюминий восстановлением его хлорида калием, позднее натрием, и благодаря Дюма, на этот результат обратил внимание Наполеон III, и он получил правительственный грант для создания испытательной установки в Жавеле. За этим последовало строительство более крупного производства в Нантре, причем Девиля и его коллеги Дебрей и Пауль Морин подписались на выпуск акций и образовали Société de l'Aluminium de nanterre.

Когда производство было учреждено, Девиля вернулся в свою лабораторию и снова направил свои мысли на поиски лучших методов получения высоких температур. В 1856 году он опубликовал изложение результатов длительного изучения применения каменноугольного газа и кислорода в сварочных горелках и их применения, как для плавки, так и для сварки, в которой он ссылается на более раннюю работу Гаудина (13). Сначала Девиля и Дебрей применяли это



оборудование для получения марганца, хрома, никеля и кобальта в чистом состоянии, пользуясь тиглями, изготовленными из известняка или окиси магнезии.



**Анри Сант-Клэр Девилль**

**1818-1881**

**Профессор химии в École Normale в Париже Девилль последовательно проводил свои исследования по получению алюминия, изучая металлургию платиновых металлов. В 1857 году он и Жюль Дебрей изобрели известковую печь, где использовалась смесь кислорода и каменноугольного газа, которая впервые дала возможность аффинировать и плавить платину и сплавы в большом масштабе. Их метод применялся на практике до разработки индукционно печи в 1920-х годах.**

Затем они обратились к платиновым металлам и в течение четырех лет проводили свои исследования с большой активностью. Уже в 1856 году в статье Девилль обращает внимание, что его расплавленная платина имеет свойства, которые совершенно отличаются от свойств продукта порошковой металлургии. Он воспользовался сотрудничеством с парижским золотых дел мастером и производителем "double" или накладного золота Августом Франсуа Вавардом, и комментирует следующим образом:

"Литая и аффинированная платина - это металл такой же мягкий, как и медь, как подтверждает Парижский монетный двор. Она белее, чем обычная платина и не имеет пористости, которая до сих пор оказывалась препятствием в производстве непроницаемой платины "double".

Савард, чья фирма, основанная в 1829 году, по-прежнему существует на Ру Сант Жиль, установил свои печи и прокатные станы и отдал их в распоряжение Девилля и изготовил очень тонкий лист меди со слоем платины, которая была абсолютно стойкой к воздействию азотной кислоты.

Последняя конструкция печи Девилля и Дебрея для плавки платины, изображение которой можно видеть здесь, состоит из двух цилиндрических блоков из известняка, скрепленными вместе стальной полосой. Была образована полость в нижнем блоке, в которую помещался металл, на краю был предусмотрен разливочный канал. Верхний блок был также полый и образовывал свод, который имел отверстие для ввода каменноугольного газа и кислорода. Весь узел можно было наклонить для разлива расплавленной платины. Таким образом, платина не только впервые плавилась в большом количестве, но и ее можно было аффинировать до некоторой степени, создав окислительную атмосферу, а известняк служил для поглощения шлака, образующегося при окислении примесей неблагородных металлов.

Вслед за этим, Девилль и Дебрей продолжали разрабатывать процесс для аффинажа природной платины. Их предварительные результаты были изложены в Академии наук в 1857 году (14) и в том же году были зарегистрированы патенты как французские, так и британские, но не на имя Девилля, а на имя Дебрея, и по каким-то причинам приписаны Société de l'Aluminium de Nanterre. (15). Британские права сразу же были приобретены Джорджем Мати, долгая карьера которого в отрасли

платины будет описана в следующей главе, а французские права вскоре после этого были приобретены Десмотисом и Шапуи.



**Жюль Анри Дебрей**  
**1827-1888**

**Уроженец Амьена Дебрей учился в École Normale и затем стал сначала ассистентом и позднее коллегой Девиля, в конце концов, став там его преемником на посту профессора в 1881 году. Их общение носило очень тесный характер, а их совместная работа по плавке платины и ее сплавов продлилась многие годы.**

Отклик от России был еще более положительным. Как раз в это время правительство в Санкт-Петербурге рассматривало возможность повторного запуска чеканки платиновых монет, и в июне 1859 года их представитель академик Борис

Семенович Якоби (известный в Западной Европе как Мориц Герман Якоби), Советник по промышленности при министерстве финансов, посетил Париж для изучения методики Девиля и Дебрея. Его визит совпал с публикацией их большой статьи “О платине и металлах, которые сопровождают ее” (16), в которой они детально описали не только свойства каждого из шести платиновых металлов, но и предоставили полную схему своего анализа и, наконец, предложили простой и экономичный процесс получения ковкого и технически полезного сплава иридия-родия-платины непосредственно из российского минерального сырья. Процесс включал в себя создание предварительного сплава самородной платины со свинцом для отделения осмиридия и глинистых материалов, сплав свинца затем купелировали, и оставалась платина высокого содержания, готовая к плавке.



**Франсуа Август Савард**

**1803-1875**

**Основатель фирмы по производству листового золота в Париже в 1829 году, Савард в 1854 году обратился к производству меди, бронзы и серебра с покрытием из платины. Во время исследований, проводимых Дебреем и Девиллем, он предоставил в их распоряжение две печи и свои прокатные станы, чтобы они могли изучить физические**

**свойства своих сплавов. Он также наносил сверхтонкое покрытие платины на меди из расплавленного ими металла, который был абсолютно непористым. Его компания по-прежнему активно работает и в наши дни.**

**Фотография предоставлена господином Жаном Пьером Савардом**

Девилль и Дебрей продемонстрировали этот процесс Якоби, который находился под таким впечатлением, что попросил Министра финансов финансировать дальнейшие исследования по плавке и переработке отходов, которые он собрал в большом количестве на аффинажной фабрике в Санкт-Петербурге. Без промедления было заключено соглашение, в соответствии с которым Российское правительство финансировало монтаж печей и установки по производству кислорода в École Normale, и Девилль и Дебрей смогли провести свои эксперименты со значительно более крупной массой материала. 23 февраля они получили из Санкт-Петербурга примерно 56 килограммов минерала из Демидовских разработок в Нижнем Тагиле, изъятые из обращения монеты и отходы аффинажных процессов. 15 июня “спустя три с половиной месяцев непрерывной работы день и ночь” они доставили Якоби 42 килограмма слитков, проката в листах и литых предметов, вместе со слитком иридия весом немного больше килограмма. Потеря платины составила 120 граммов. Этой замечательной работе была посвящена полноценная и большая статья (17), первая страница которой воспроизведена здесь, с указаниями конкретного количества потребленного свинца, кислорода и реактивов.

DE LA  
**MÉTALLURGIE DU PLATINE**  
ET DES  
MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT,

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE ET H. DEBRAY.

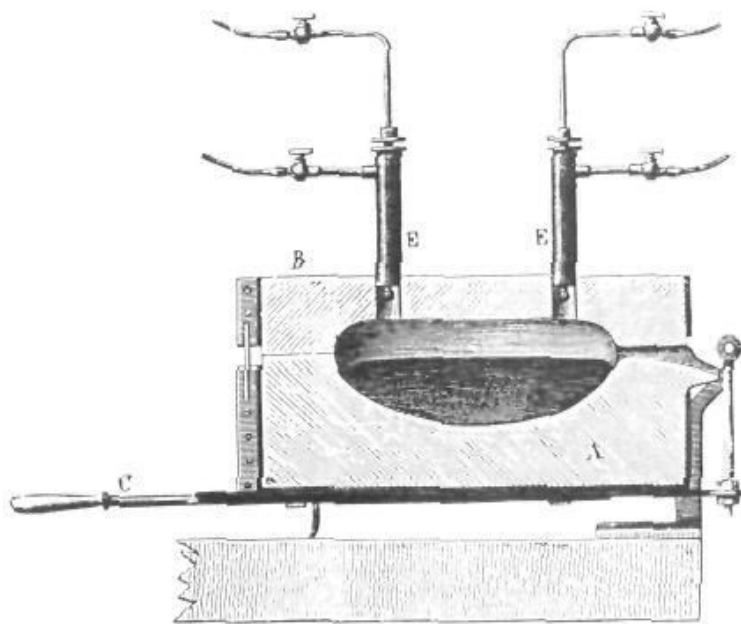
Nous avons exposé, dans le LVI<sup>e</sup> volume de ces *Annales*, un projet de métallurgie nouvelle du platine fondée sur l'emploi des moyens de la voie sèche : notre travail était fini et publié, lorsque le Gouvernement russe, par l'intermédiaire de M. Jacobi, conseiller d'État et membre de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg, nous proposa d'étudier, sur une échelle relativement assez grande, toute la partie pratique de la question que le manque de matériaux nous avait obligés de négliger momentanément. Nous avons accepté cette mission avec empressement, en nous imposant à nous-mêmes la condition de diriger nos travaux de telle manière qu'ils pussent être adaptés le plus complètement possible aux besoins du Gouvernement russe. La Monnaie de Russie reçoit en effet chaque année des quantités de minerai de platine de l'Oural assez variables, qu'elle traite elle-même par un procédé qui sera bientôt

---

**Первая страница одной из многочисленных статей Девиля и Дебрея по металлургии платиновых металлов. В этой статье, опубликованной в *Annales de Chimie et de Physique* за 1861 год, описывается их работа по аффинажу самородной платины по поручению Российского правительства**

Якоби также воспользовался плавильными печами и прокатными станами Саварда, а также производственными мощностями Парижского монетного двора, благодаря сотрудничеству с ее директором профессором Пеллоузом, и в декабре 1859 года он смог отправить министру финансов тридцать восемь медалей, выбитых из нескольких сплавов платины с 5-, 10- и 20- процентным содержанием иридия. Они впервые были продемонстрированы в Академии наук Пеллоузом вместе со слитком иридия весом 267 граммов, который Якоби подарил Академии (18). К сожалению, несмотря на рекомендацию Якоби в

брошюре, выпущенной в 1860 году (19), русское правительство отказалось от всяких мыслей о выпуске новых платиновых монет.



---

Оригинал рисунка известковой печи, изобретенной Девиллем и Дебреем для плавки платины. Два цилиндра *A* и *B* были выдолбленными и имели отверстие в точках *E*, чтобы можно было разместить горелки с кислородно-каменноугольным газом. Расплавленную платину выливали через канал справа, наклонив печь при помощи рычага *C*. Этот тип печи оставался в практическом применении в отрасли многие года, пока не была разработана индукционная печь.

Несмотря на такое разочарование, Девилль и Дебрей продолжали свою интенсивную работу, совершенствуя свои методы подготовки платины и других металлов группы в промышленных количествах и с высокой степенью чистоты. В 1860 году они предъявили членам Академии два слитка платины весом 25 килограммов вместе (20), а два года спустя они сообщили им о промышленном прогрессе, который был достигнут на данный момент, в своих процессах плавки (21). В этом сообщении они ссылаются на отливку слитка платины весом 100 килограммов Джорджем Мати, “масса стала такой жидкой, что заполнила металл всю изложницу и воспроизвела все ее дефекты с

неожиданной точностью”. В сноске к одной из своих более ранних статей (16) они записали, ссылаясь на две свои лицензии, что “сегодня эти процедуры функционируют и совершенствуются каждый день руками умных мастеров, которым эти процедуры доверены”.



**Борис Семенович Якоби**

**1801-1874**

Родившись в Потсдаме в Германии, и будучи известный в свои молодые годы как Мориц Герман фон Жакоби, он уехал из Германии в Россию, надеясь добиться успехов в карьере. Там он был назначен профессором университета в Дорпате в 1834 году, позднее переехав в Санкт-Петербург, и принял руководство физической лабораторией Академии наук. В 1859 году, служа также советником по промышленности Российского министерства финансов, он посетил Париж и финансировал исследования, проводимые Дервиллем и Дебреем, но не смог убедить свое правительство снова приступить к выпуску платиновых монет.



### 4.3 Новые стандарты метра

Якоби снова было суждено сыграть определенную роль в работе Девилля и Дебрея. В 1867 году в Париже состоялась Большая Международная выставка, и он был среди ученых-посетителей Выставки, воспользовавшись благоприятной возможностью участвовать в обсуждениях стандартов веса и мер, в которых французы были глубоко заинтересованы по причине своих долгих безуспешных попыток распространить применение метрической системы. С поддержкой Якоби был образован комитет делегатов, представляющих большое количество стран, который настойчиво рекомендовал принятие метрических единиц веса и мер в международном масштабе, и в результате в 1869 году была учреждена Международная комиссия по метрическим единицам

“для организации и осуществления контроля лучшими средствами современной науки новых международных стандартов метра и килограмма».

Франко-Прусская война помешала осуществлению этих целей, но в 1872 году состоялось первое, полноценное по числу присутствующих, собрание с представителями от двадцати девяти стран, что привело к учреждению *Convention du Metre*, подписанной в Париже в 1875 году. Она получила окончательную поддержку всех важных стран, и привела к учреждению существующего и в наши дни Международного Бюро мер и весов, штаб-квартира которого находится в Париже (22).

Проверка первоначального стандарта метра – *Mètre des Archives*, проведенная Джанети в 1796 году и описанная в главе 10, показала, что его края уже потеряли плоский вид, но Конвенция решила, что они не будут возвращаться к первоначальному определению метра как десятимиллионной части четверти мирового меридиана, поскольку относительно его точного значения не было единогласия. Они предпочли использовать *Mètre des Archives* в “том состоянии, в котором он был обнаружен”, но считать его длину от “конечного” стандарта до стандарта с отмеченной “линией”



**В 1873 году Президент Франции Луи Адольф Тьер вместе с группой министров посетили лабораторию Девиля в *École Normale*, чтобы лично присутствовать при плавке десяти килограммов иридия-платины для производства нового стандарта метра. Девиля стоит перед дверью с задумчивым выражением лица; Дебрей находится на противоположном конце печи, а их помощник Клемен наклоняет известковую печь, чтобы вылить слиток. Президент заслоняет глаза защитным стеклом.**

Следующий вопрос, который требовал решения, относился к выбору подходящего материала, из которого следовало изготовить новый стандарт и его копии, и в 1862 году Девиля и Дебрей вышли с предложением о том, что сплав платины с 10 процентами иридия предлагает наилучшие возможности для этой цели. Материал должен обладать высокой плотностью, высокой точкой плавления, огромной стойкостью к влажности и воздуху, быть мелкозернистым, идеально полироваться, иметь огромную твердость и абсолютную ковкость. Девиля и Дебрей заявили, что они отдали этому десять лет изучения, с помощью многих других людей, прежде чем получили возможность подготовить этот материал в подходящей форме, и с удовлетворением отмечали, что он лучший из существующих сплавов. При получении больших слитков из этого сплава, пришлось столкнуться с одной из самых крупных проблем – создание сплава полностью свободного от пузырей и усадочных раковин. Единственным существующим в те дни методом обнаружения

их присутствия было проведение очень тщательного определения плотности. Девилль сам выполнил большое количество таких определений, работая часами далеко за полночь и тратя свои силы во благо потомков, о которых он мечтал, но которых не мог надеяться увидеть. (23). Так или иначе, усилия получить достаточно однородный металл, заняли несколько лет у самого Девилля и его помощников норвежца О. Дж. Броха, бельгийца Дж. С. Штаса и Джорджа Мати (24). Раз за разом металл не оправдывал надежд, и даже приобретая необходимые качества при его первоначальном получении, оказывался с примесями железа, полученными во время последующей механической обработки.

Подробному описанию этих вопросов, а также важной роли, которую сыграл Джордж Мати, будет посвящена следующая глава.

В ходе этой работы пришлось провести огромное количество анализов платиновых металлов и смесей, и добросовестность Девилля и его коллег была настолько высокой, что достигались постоянные успехи в точности этих определений. Окончательные методы были подробно изложены Девиллем и Штасом в 1877-1878 годах, и после этого еще на протяжении поколения или даже дольше были последним словом по этому предмету (25). Все эти труды, связанные с производством стандарта метра, заполнили последние годы жизни Девилля, но он получил удовлетворение оттого, что увидел их завершение прежде, чем умер в 1881 году.

#### **4.3.1 Заключение**

Важное изобретение известковой печи Девиллем и Дебреем впервые дало возможность плавить платину в массовом объеме, и такая печь оставалась единственным средством проведения плавки, пока через много лет не появилась индукционная печь. Но не следует думать, что это сразу же решило все проблемы для изготовителя платины. Это изобретение обеспечило его средством изготовления слитков, но ответом на все вопросы, возникающие при работе с чистой платиной, не стало. Здесь постепенно становились все более важными проблемы чистоты, и стало очевидным, что не только газы в сварочной горелке могут ввести в расплав примеси (и не только в газообразном состоянии), но и что

они могут образоваться при высокой температуре от использования огнеупоров. В первом случае из каменноугольного газа можно внести кислород, прессованное железо, а также продукты углерода и серы; в последнем случае - кальций и кремний, образующиеся при восстановлении окислов этих элементов в извести. Поэтому долгое время продолжали прибегать к ковке губки, и по-прежнему ее использовали мастера аффинажа.

Кроме введения плавки Девилль занимался техническим анализом, аффинажем, созданием сплавов и получением всех шести членов платиновой группы металлов. После свыше двадцати-пяти лет скрупулезной работы в этих областях, такой опытный ученый предложил в распоряжение отрасли платины рационализированную технологию, которая создала основу производства во всех фирмах, работающих в этой отрасли в следующие тридцать или сорок лет. Благодаря уму и рукам Девилля, наука и практика соединились, и была создана важная отрасль промышленности.



**В течение шестидесяти лет перед созданием в 1918 году высокочастотной индукционной печи Ajax-Northrup плавка платины и ее сплавов выполнялась в промышленном масштабе в известковой печи Девиля и Дебрея, которая нагревалась пламенем каменноугольным газом и кислородом, а разливка расплавленного металла в изложницу осуществлялась при помощи наклона печи.**

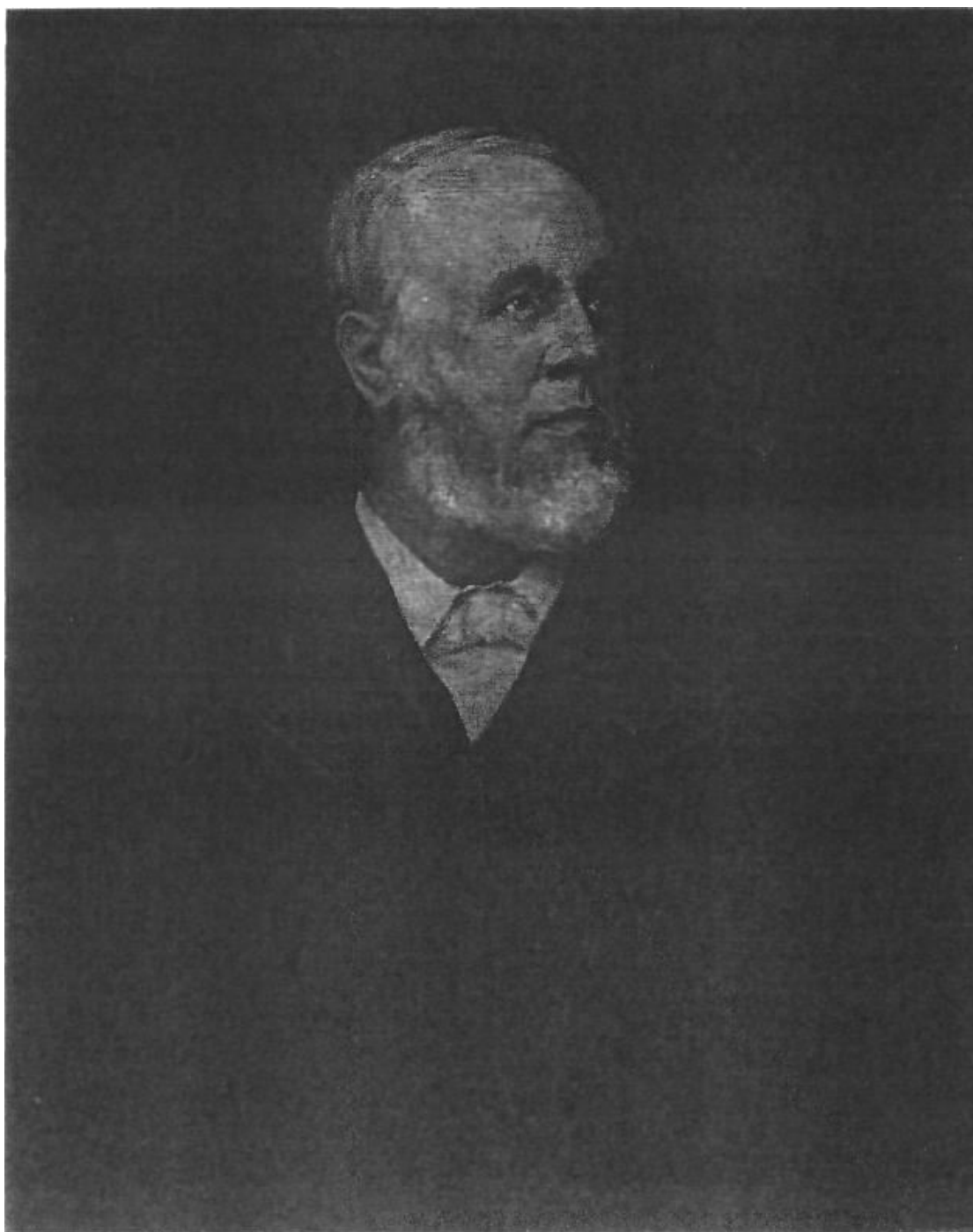
В июле 1981 года в честь столетней годовщины со дня смерти Девиля, доктор Дж. С. Частон опубликовал труд, в которой выразил высокую оценку его жизни и деятельности (26), закончив словами:

“Отрасль платины с тех пор расширила свои границы сверх таких пределов, которые он вряд ли он мог предвидеть, но среди тех, кто заложил ее основы, лишь немногие заслуживают вечной славы больше, чем этот скромный, трудолюбивый исследователь и учитель, химик-технолог, работающий с платиной – Анри Сант-Клер Девиля.”

Успешному внедрению метода Девиля и Дебрея плавки платины ведущими аффинажными специалистами в Англии, Франции и Германии будут посвящены следующие две главы.

## Библиография главе 15

- 1 E. F. Smith, *The Life of Robert Hare*, Philadelphia, 1917
- 2 R. Hare, *Memoir on the Supply and Application of the Blow-Pipe*, Society of Philadelphia, 1802; *Phil. Mag.*, 1802, **14**, 238–245; 298–308; *An.* 1803, **45**, 113–138
- 3 N. Reingold, *Science in Nineteenth Century America*, London, 1966, 7–9
- 4 E. F. Smith, *loc. cit.*, 8
- 5 H. I. Brooke, *Ann. Phil.*, 1816, **7**, 367
- 6 E. D. Clarke, *Quart. J. Sci.*, 1817, **2**, 104–125; *Ann. Phil.*, 1817, **9**, 89–96
- 7 E. D. Clarke, *The Gas Blow-pipe, or Art of Fusion by Burning the Gaseous Constituents of Water*, London, 1819
- 8 R. Hare, *Am. J. Sci.*, 1820, **2**, 281–302
- 9 R. Hare, *Am. J. Sci.*, 1838, **33**, 195–196
- 10 R. Hare, *Am. J. Sci.*, 1839, **35**, 328–329; *Phil. Mag.*, 1839, **15**, 487–488
- 11 R. Hare, *Am. J. Sci.*, 1846, **2**, 365–369
- 12 M. A. Gaudin, *Comptes rendus*, 1838, **6**, 861–863
- 13 H. Sainte-Claire Deville, *Ann. Chim.*, 1856, **46**, 182–203
- 14 H. Sainte-Claire Deville and H. J. Debray, *Comptes rendus*, 1857, **44**, 1101–1104
- 15 French patent 18532, British patent 1947, of 1857
- 16 H. Sainte-Claire Deville and H. J. Debray, *Ann. Chim.*, 1859, **56**, 385–496. This was also published as a pamphlet
- 17 H. Sainte-Claire Deville and H. J. Debray, *Ann. Chim.*, 1861, **61**, 5–146
- 18 T. J. Pelouze, *Comptes rendus*, 1859, **49**, 896–897
- 19 B. S. Jacobi, *About Platinum and its Use in Coinage*, Imperial Academy of Science, St. Petersburg, 1860 (in Russian)
- 20 H. Sainte-Claire Deville and H. J. Debray, *Comptes rendus*, 1860, **50**, 1038–1039
- 21 H. Sainte-Claire Deville and H. J. Debray, *Comptes rendus*, 1862, **54**, 1139–1144; *Chem. News*, 1862, **6**, 150–151
- 22 A. Perard and C. Volet, *Les Mètres prototype du Bureau International*, Paris, 1945; B. Swindells, *Platinum Metals Rev.*, 1975, **19**, 110–113
- 23 H. Sainte-Claire Deville and H. J. Debray, *Comptes rendus*, 1875, **81**, 839
- 24 O. J. Broch, H. Sainte-Claire Deville and J. S. Stas, *Ann. Chim.*, 1881, **22**, 120–144
- 25 H. Sainte-Claire Deville and J. S. Stas, *De l'Analyse du Platine iridie*, Paris, Gauthier-Villars, 1878; *Procès-Verbaux de Comité International des Poids et Mesures*, 1877
- 26 J. C. Chaston, *Platinum Metals Rev.*, 1981, **25**, 121–128



**Джордж Матти  
1825-1913**

**Поступив в ученичество П.Н. Джонсону в возрасте тринадцати лет, он ушел с поста Председателя Джонсон Матти и Ко. Лимитед, когда ему было восемьдесят четыре года. В течение своей необычайно долгой карьеры он разработал процесс аффинажа и производства платины от лабораторного масштаба до успешного производства, на которое могут опираться его преемники**

**Репродукция с портрета, который является собственностью Джонсон Мати .**

## 16 Джордж Матти и развитие британской отрасли платины

*Многие физики и химики добились известности в результате научных исследований по свойствам платины, иридия и других металлов, которыми такие металлурги, как господин Матти, обеспечили их в нужной для них форме и состоянии; но слишком часто они забывают, что свою славу и почести они по праву должны разделить с теми, кто не пожалел усилий приготовить образцы, с которыми они работали в своих исследованиях.*

*The Times, 1913*

Начало истории лондонской фирмы Джонсон Матти и Ко. уже в общих чертах было описано в главе 11. Постоянно интересуясь и принимая активное участие в обработке и практическом применении платины со времени своего учреждения в 1817 году, эта фирма начала приобретать международное значение в своей области лишь в 1851 году. В течение предшествующих лет Джонсон приобрел долю процветающих в тот период времени рудников свинца, меди, серебра и олова, расположенных в Девоне и Корнуолле, и в 1838 году, задумываясь о планах расширения своего скромного бизнеса, он заключил соглашение со своим близким другом Джоном Матти, состоятельным биржевым брокером и дилером иностранной фондовой биржи, отец которого Саймон примерно в 1790 году уехал из своего родного города Ле Локл в Швейцарии и поселился в Лондоне. По условиям соглашения в обмен на вложение нового капитала два сына Джона Матти должны были поступить учениками к Джонсону. И незамедлительно в возрасте всего лишь тринадцати лет Джордж, его третий сын, вошел в бизнес, начав работать в пробирной лаборатории, затем в 1850 году за ним последовал самый младший брат Эдвард.

В момент поступления Джорджа в ученики и до 1845 года фирма была известна как “Джонсон и Ко”, и кроме того, что юный Матти прошел у Джонсона отличное обучение, ему повезло еще и в том, что его наставником стал В. Дж. Кок на самом



первом этапе истории аффинажа и применения платины. Но в 1845 году здоровье Кока пошатнулось, и он удалился от дел компании, и ответственность за работу взял на себя Джордж Матти, которому тогда было всего двадцать лет.



**Молодой Джордж Матти (репродукция с портрета, нарисованного в 1845 году) в возрасте двадцати лет. Именно в этом году он впервые взял на себя руководство лабораторией платины после обучения у Джонсона и Кока и приступил к изготовлению более крупных слитков платины. Позже он начал применять методы плавки Дебрея и Девилля и успешно разработал новые сферы ее применения.**

Он взялся за свое новое задание с огромной решимостью, и именно отсюда начался тот замечательный период настойчивых исследований, вкупе с проявлением острого делового чутья (Кок, хоть и был великим химиком, бизнесменом не был), в течение которого Джордж Матти на базе лабораторной деятельности создал промышленное предприятие, превратив платину в доступный для применения металл во всем мире.

Работа была тяжелой, рабочие дни продолжительными – с 7 утра до позднего вечера, шесть дней в неделю. Кок смог уделить совсем немного времени, начав только реорганизацию производства платины, и Джорджу Матти пришлось взять в свои руки приготовление более крупных, прочных и более ковких слитков, а также ввести более эффективный способ отделения других платиновых металлов и их аффинаж. К декабрю того же года он уже организовал поставки Майклу Фарадею – для его изучений явления магнетизма – проволоку и фольгу из платины и из палладия, родий, иридий и осмий в форме металла, а также ряд соединений всех пяти известных в то время металлов.

В 1849 году принц-консорт, который был тогда Президентом Королевского общества искусств, выдвинул предложение провести Большую выставку для дальнейшего внедрения науки в производство, но его предложение встретило большое сопротивление со стороны разнообразных кругов. Джонсон, как многие другие промышленники, не испытывал желания поддерживать эту выставку, но молодой Джордж Матти оценил благоприятную возможность, которую она могла предоставить, и наконец убедил своего работодателя принять участие, выставив небольшой стеклянный стенд, где были расположены платиновые тигли, капсулы и большая ванна, а также образцы палладия и несколько его сплавов и образцы иридия и родия. За участие в этой выставке была получена призовая медаль, но гордость и удовольствие, которое Матти испытывал от этого успеха, очень быстро испарились, когда он подошел к экспонату, выставленному его французским конкурентом Квеннесеном из Парижа. Он увидел большой платиновый дистиллятор вместимостью тридцать галлонов, изготовленный “из цельного куска без швов или пайки”, для применения в производстве серной кислоты, а также целый аппарат из платины для перегонки фтористоводородной кислоты.

### **3.1.1 Российские поставки платины и создание товарищества**

Его решимость превзойти других конкурентов в платиновом бизнесе сразу же возросла и окрепла, к тому же у него теперь был гораздо более надежный источник сырьевого материала. До сих пор единственным источником самородной платины был район Чоко в Колумбии, и значительная честь и без того скудного потока

сырья, идущего оттуда, разворовывалась контрабандно. Новый источник, открытый на восточных склонах Уральских гор в России, подчинялся государственной монополии со стороны царского правительства, которое настоятельно требовало, чтобы весь аффинаж проводился на Монетном дворе Санкт-Петербурга. Однако в 1850 году Джорджу Матти удалось заключить соглашение с одним из владельцев рудников графом Анатолием Демидовым, по условиям которого его компания становилась единственным аффинажным предприятием, а он единственным агентом по продаже; платина должна была поставляться в пакетах по 1000 унций за один раз. Достижение такого соглашения, которое завершилось в октябре 1851 года, подтолкнуло П. Н. Джонсона к мысли принять молодого человека партнером, а название фирмы “П. Н. Джонсон и Ко”. изменилось на “П. Н. Джонсон Матти”. С тех пор Джонсон, которому тогда было 59, начал отходить от управления бизнесом, передавая Матти более или менее полный контроль. Под его творческим руководством и при его решимости, а также благодаря его острому взгляду в поисках новых областей применения платины, аффинаж и изготовление платины развивались, превратившись, как мы убедимся в этой главе, в процветающий бизнес.

## **4 Промышленная плавка платины**

В это время единственным средством получения платины в ковкой форме был метод порошковой металлургии прессования губки в изложнице и проведения горячейковки, который был введен Томасом Коком и Волластоном. Хотя ряду ученых удалось провести плавку небольших образцов, полученный металл почти всегда был хрупкий из-за примесей углерода или загрязнения огнеупорными материалами. Но после посещения Джорджем Матти Парижской выставки в 1855 году произошли крупные изменения. Здесь он познакомился и подружился с Паулом Франсуа Морином, одним из коллег Девилля по работе с алюминием в *École Normale*, который в описываемое время работал директором производства *Société de l'Aluminium*, и вследствие этой встречи в августе 1857 года от Жюля Дебрея пришло письмо с предложением касательно британских прав на плавильный процесс, описанный в последней главе. Матти немедленно оценил потенциальное значение этого достижения и сразу же ответил, проявив интерес и желание увидеть процесс в действии. Письмо заканчивалось так:

“Вы, возможно, не знаете, что я единственный человек, кто занимается в нашей стране аффинажем и работой с платиной в любом масштабе; следовательно, предлагаю вам для рассмотрения вопрос о том, что является наиболее выгодным: позволить кому угодно принять участие в патенте, или вести переговоры исключительно со мной.”

Еще до конца сентября Джордж Матти уже был в Париже, имея при себе некоторое количество платины и отходов для пробной плавки в печи Дебрея и Девилля. Результаты были достигнуты чрезвычайно удовлетворительные, и переговоры с М. Морин были закончены, когда был вручен чек на 500 фунтов за переуступку Британского патента. (№1947)

Процесс немедленно был передан в Хаттон Гарден, но сложностей было слишком много, и прошло несколько лет, прежде чем были получены удовлетворительные результаты. Кислорода тогда в наличии в промышленном масштабе не было, и его приходилось готовить на месте из двуокиси марганца, а давление, получаемое применением лондонского каменноугольного газа, было слишком низким. В. Дж. Кок вернулся в Хаттон Гарден, но не в качестве партнера, а, как он сам выразился “помочь выйти из затруднительного положения”, и оказался неоценимым помощником своему молодому коллеге в том, чтобы продолжать процесс, но его здоровье начало ухудшаться снова, и в сентябре 1861 года он ушел окончательно. Несколько записей в дневнике Кока в начале этого года описывают некоторые трудности.

“Среда 6 февраля. Читал последнее письмо Девилля к Матти. Приготовил и установил железную реторту в печь и загрузил в нее 98 фунтов марганца.

Пятница 8 февраля. Идет небольшой дождь. Установил реторту снова и разжег огонь. Когда кислород пошел над ретортой, плавил. Снова подготовил старую сварную железную реторту.

Понедельник 11 февраля. Небольшой снег. Загрузил железную сварную реторту и установил ее в печь наготове, зажгу печь завтра утром.

Вторник 12 февраля. Прекрасно. Горел кислородный огонь весь день, но кислород выделялся очень медленно.

Среда, 13 февраля. Небольшой дождь. Пытался плавить платину с Дж. М. ...Присутствовал доктор Фарадей.”

Через неделю Фарадей читал свою знаменитую “лекцию по платине” – и это было одно из его последних появлений в Королевском институте – в которой он описал новый плавильный процесс и ссылался на “мосье Джонсон и Матти, благодаря огромной любезности которых я получил эти слитки и которым я премного обязан за неоценимую помощь в создании рисунков”

В марте Джордж Матти вынужден был обратиться к Девилю. Ниже вам предлагается часть его письма:

“ Почти два года я работаю таким образом и боюсь, вы будете разочарованы мной. Я могу уверить вас только в том, что мои многочисленные неудачи только укрепили мое стремление добиться успеха, и если бы вы воздержались от высказывания мнения обо мне, и оказали мне небольшую помощь, я все же надеялся бы добиться серьезных и выгодных результатов”.

В ответ Девилю пригласил Матти в Париж, но сам не смог прибыть в Хаттон Гарден, поэтому в место него там был Кок. Кроме того, Девилю отправил своего “garçon de laboratoire” Жюля, который установил, что главной причиной являются примеси в кислороде.

К концу мая успех был достигнут. Прогресс не прекратился: количество металла, расплавленного за одну плавку, увеличивалось, и в марте 1862 года Девилю приехал в Лондон, и вместе с Матти они отлили огромный слиток размерами двенадцать на восемь и на шесть дюймов и весом 3215 унций или около 100 килограммов. Его демонстрировали на стенде во время Второй международной выставки промышленности в Лондоне в том году, вместе с другими многочисленными формами платины, среди них были и трубы, которые были соединены сваркой при плавлении в пламени сварочной горелки, а также образец расплавленного иридия.



**Джон Скудамор Селлон**  
**1836-1918**

Племянник жены Джонсона Селлон стал учеником в фирме в возрасте пятнадцати лет и позже, в 1860 году, стал партнером. Его коммерческие способности послужили неоценимой поддержкой Джорджу Матти для наращивания бизнеса платины, и в 1872 году после многих неудачных попыток ему удалось обеспечить очень большой запас российской платины для аффинажа и изготовления.

#### **4.1 Два новых партнера**

Во время этой утомительной борьбы с новым процессом плавки, структура компании Джонсон и Матти претерпела значительные изменения. Джонсон окончательно отошел от дел, и к Джорджу Матти присоединились два новых партнера. Его младший брат Эдвард в возрасте четырнадцати лет проходил обучение в 1850 году,

и в 1855 году Джордж, который чувствовал потребность в более профессиональных знаниях по химии и металлургии для своего бизнеса, и, будучи более прозорливым, чем большинство своих современников-промышленников, убедил его пройти учебный курс в Королевской горной школе (которая тогда была аналогична “Правительственной горной школе” на Джермин Стрит). Здесь Эдвард изучал химию у Гофмана, а металлургию - у великого Джона Перси, и в 1860 году он стал младшим партнером, вместе с племянником миссис Джонсон - Джоном Скадамор Селлоном, и фирма стала с тех пор называться Джонсон, Матти и Ко.



**Эдвард Матти**

**1836-1918**

Младший брат Джорджа Эдвард, примеру которого он последовал, став учеником в 1850 году, изучал химию и металлургию в Королевской горной школе и стал партнером в 1860 году. Трое партнеров продолжали контролировать этот бизнес в течение пятидесяти лет. На портрете он изображен в форме стрелков Лондонской стрелковой бригады, откуда он вышел в отставку в 1901 году.

Селлон обладал огромным талантом по коммерческой части, и его личные качества и острый аналитический ум приносили бесценную пользу фирме. У него не было научной подготовки, и все же он имел вкус к решению научных проблем, что послужило основой для прочного сотрудничества с Джорджем Матти в разработках технических начинаний. Именно он в 1872 году заключил весьма благоприятную сделку с Русским государственным банком, по которой Джонсон и Матти передавался весь оставшийся запас платины в количестве гораздо больше 300 000 унций. Селлон, отец которого Капитан Вильям Смит, чье имя уже упоминалось в связи с его шурином Персивалем Нортоном Джонсоном в главе 9, взял девичью фамилию своей матери в 1847 году, также обеспечил благоприятное расположение некоторых влиятельных родственников, среди них знаменитого хирурга Сэра Бенджамина Бруди и его сына, также по имени Бенджамин, который, получив образование под научным руководством Либиха, стал профессором химии в Оксфорде и с 1859 по 1861 годы был Президентом Химического общества.

Эдвард Матти был по характеру совсем другой человек; он привнес в партнерство элемент стабильности и силы, что стало необходимым дополнением в деятельности этих двух блистательных людей. Он обеспечил устойчивое влияние, стремление служить своим коллегам и свой саркастический ум, благодаря которому он поддерживал в них так необходимое им чувство меры. Это позволило Джорджу Матти уделять больше времени и энергии аффинажу и изготовлению его обожаемой платины и поиску возможностей применения ее в развивающейся промышленности того времени. Прочность такого союза доказывает тот факт, что платина оставалась под контролем фирмы все сорок лет, и за это время они сумели создать и укрепить огромный бизнес, который с тех пор играет важную роль в мире платины.

#### **4.1.1.1 Поиски возможностей применения**

В своих письмах за годы с 1865 по 1866, копии которых существуют и поныне, можно найти письма в защиту метода платинового гальванопокрытия меди и пушечной меди, о поставках листовой платины для элементов Гроува, поисках возможностей применения платиновой фольги в контактах для новых систем электрического телеграфа, а также письма, побуждающие агентов, которых он



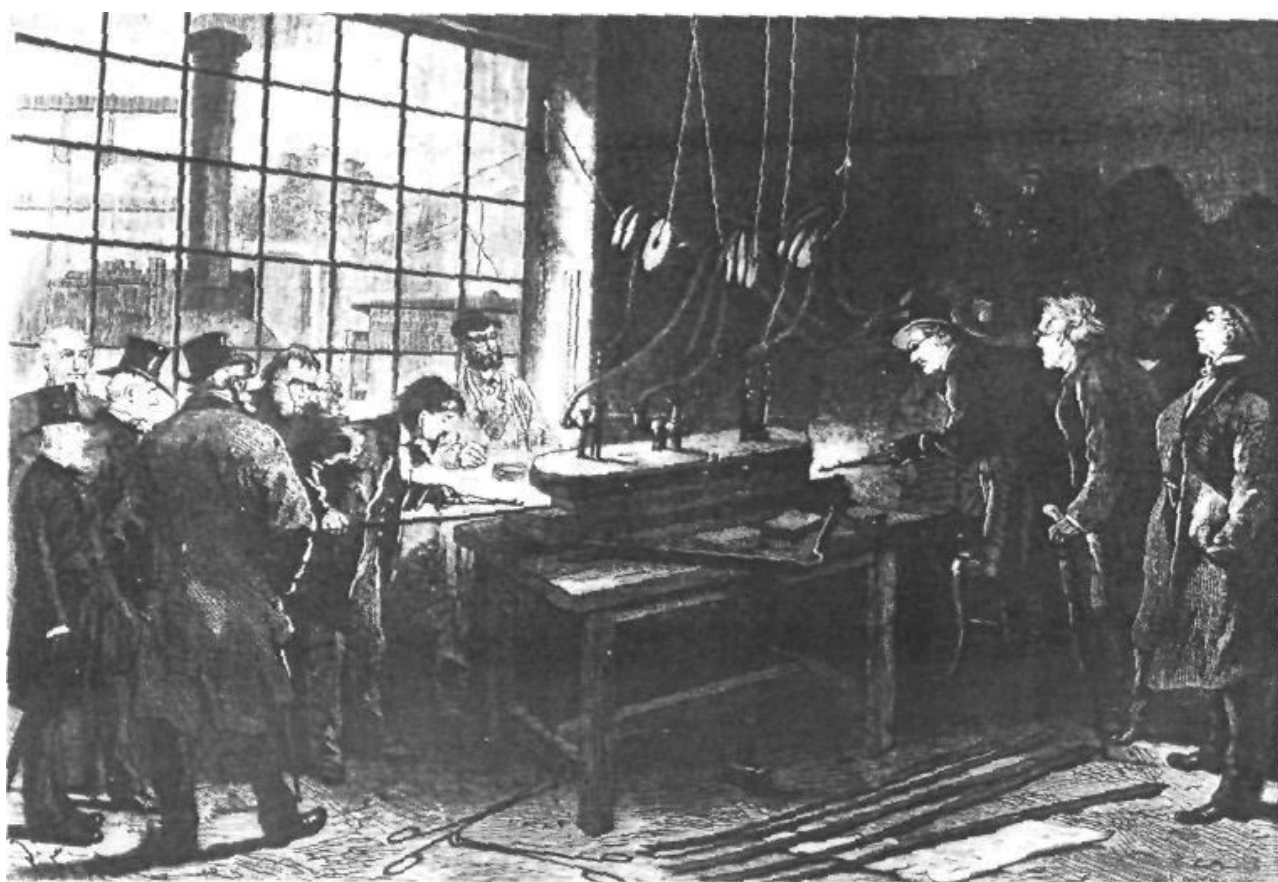
назначил в Европейских странах и в Соединенных Штатах, проявлять больше усилий при продаже платиновой лабораторной аппаратуры и химического оборудования.

В 1867 году в Париже состоялась Международная выставка, и Джордж Матти со своими коллегами решили показать, каких успехов может достичь британская фирма. Вес экспоната этой выставки составлял 15 000 унций платины: это были два огромных котла. Экспонат вызвал своего рода сенсацию, наглядно демонстрируя производителям платины масштаб, невиданный до сих пор. Он был награжден золотой медалью за “совершенствование метода и новых достижений в обработке платины”, и Джордж Матти стал кавалером *Légion d’Honneur*. Престиж компании Джонсона и Матти в этой области был создан бесспорно.

## Стандарты метра и килограмма

Джорджу Матти было суждено испытать великую гордость и удовольствие от этого достижения всего лишь спустя пятьдесят лет после основания фирмы Джонсоном, но во время этой выставки было подготовлено начало еще одного значительного действия, как уже было упомянуто в последней главе - производство новых стандартов метра и килограмма из иридия-платины. Предложение, сделанное Девиллем и Дебреем относительно того, что должен использоваться этот сплав, было принято, но теперь вставала проблема плавки, литья и изготовления необходимого сплава в очень больших количествах, а также получения достаточных количеств этих двух металлов в удовлетворительно чистом состоянии. Также было решено, что для обеспечения однородности всех стандартов, которые могли бы потребоваться, их следует изготавливать из одного слитка весом не менее 250 килограммов. Самая большая отливка, которая была получена к тому времени, составляла 100 килограммов, и была получена Джорджем Матти в Хартон Гарден в 1862 году в присутствии Сант-Клэра Девилля, и было совершенно естественно, что последний обратился теперь к Матти за советом и предложением сотрудничества. Сначала он предоставил оба металла из минерала российского происхождения, и в начале 1874 года из них был изготовлен сплав и отлито три слитка весом 80, 85 и 90 килограммов. Их разрезали на небольшие куски, и 13 мая в Париже в *Conservatoire des Arts et Métiers* их переплавили и отлили один слиток под руководством секретаря

Французского отделения Международной комиссии Анри Треска, его сына Густава Треска и Джорджа Матти, а технический контроль осуществляли Девилль и Дебрей. После очистки слиток весил 236 килограммов, а размеры его составили 142 x 8 x 8 сантиметров. Его представил Академии наук генерал Жюль Морин, директор Conservatoire, который был также Вице-президентом Французского отделения Международной комиссии, (1) и затем из него отковали квадратный брусок 4,5 метра длиной, разрезали на маленькие куски и снова проковали и подвергли холодному волочения, получив х-образное поперечное сечение, что, по замыслу Треска, должно было обеспечить максимальную жесткость.

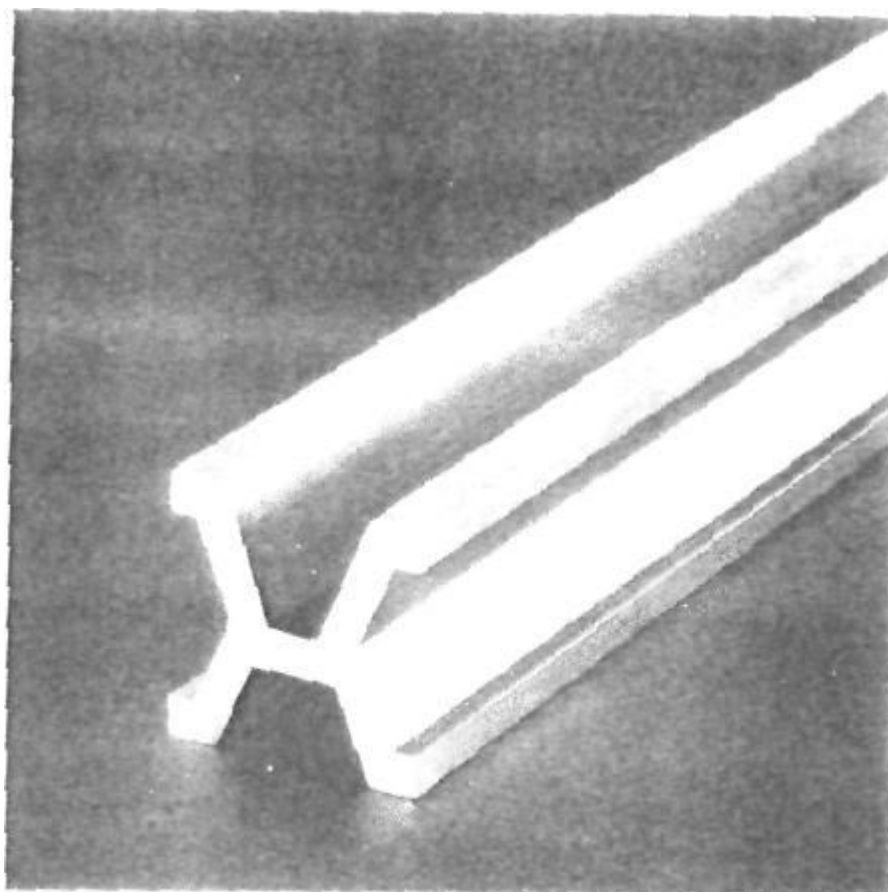


Джордж Матти играл важную роль в изготовлении стандартов метра и килограмма из иридия-платины с высокой чистотой для Международной комиссии метрической системы. В 1874 году три большие отливки весом в 80, 85 и 95 килограммов были разрезаны на куски и снова переплавлены, чтобы обеспечить однородность, в один единственный слиток размером 142 на 18 и на 8 сантиметров и весом в 236 килограммов. Эта операция была выполнена в Conservatoire des Arts et Métiers Джорджем Матти и Анри Треска, профессором механики в Conservatoire и Секретарем Французского отделения Международной комиссии метрической системы. Девилль и

**Дебрей присутствовали в качестве технических советников. На этой гравюре из французского журнала L'Illustration от 16 мая 1874 года изображается процесс плавки.**

Первоначально из него предполагалось изготовить 65 стандартов метра, но в некоторых брусках имелись трещины, и операция придания им открытой Х-образной формы холодным волочением привела к образованию большого количества лома. В результате обработки такого громадного блока удалось получить только 27 неиспорченных стандартов метра, весом около 90 килограммов. Комитет, осуществляющий надзор за операциями, провел заседание в октябре 1874 года и выразил удовлетворение результатом, но, к сожалению, в этот момент Девилль обнаружил, что плотность металла едва составила 21,1 в то время, как она должна была составить по крайней мере 21,385. Анализы показали, что в заметных количествах присутствуют железо и рутений, несмотря на тот факт, что Девилль сам занимался очисткой металла, который предоставил Джордж Матти. Пытаясь найти объяснение, он предположил, что железо, возможно, оказалось в этом металле во времяковки и волочения, а также тот факт, задержка с доставкой минерала из России не дала ему достаточно времени, чтобы очистить его настолько, насколько ему хотелось бы.

“Последовало горячее обсуждение и затем большое исследование, и Девилль заявил, что необходимо переплавить весь металл и подвергнуть более длительному нагреванию, чтобы избавиться от железа и рутения; это, как он пришел к выводу в результате экспериментов, могло быть возможным решением проблемы. Треска и другие члены Французского отделения были встревожены рискованной перспективой большой плавки и во всеуслышание заявили, что они удовлетворены достигнутыми результатами, указав только на необходимость переплавки скрапа. Они пришли к мнению, что количество указанных примесей вовсе не влияет на свойства, необходимые для стандартов метра, и решили, что работа должна продолжиться”



**Открытое х-образное сечение, первоначально планируемое Анри Треска для стандартов метра из иридия-платины на основании максимальной жесткости. От такой формы позже отказались по рекомендации Джорджа Матти, который заявлял, что такое сечение невозможно изготовить, не загрязнив при этом металл примесями от фильер.**

В апреле 1875 года был организован Comité International des Poids Mesures – организация в основном с такими же полномочиями, что и предыдущий комитет по надзору, но дополнительно были включены еще два члена. Эта организация сразу же проявила интерес к данному вопросу и не сошлась во взглядах с Французским отделением. Спор продолжался некоторое время, и, в конце концов, Комиссия, состоящая из Броха, Девилля и Штаса, который был назначен провести анализ и определить плотность сплава, доложила, что он не удовлетворяет требованиям, заложенным в 1872 году Commission Internationale, поскольку в нем содержится

Платина	87,7 процента	Иридий	9,4 процента
Родий	0,4 “	Палладий	0,1 “
Рутений	1,4 ”	Медь	0,2 ”
Железо	0,8 ”		

В связи с этим 19 сентября 1877 года новый комитет решил отвергнуть полученные из сплава Французского отделения стандарты и обратиться с призывом создать новые, удовлетворяющие спецификации 1872 года. Эти решения, без сомнения, были подкреплены еще и тем, что в стандартах метра были обнаружены трещины и изломы. Комитет немедленно обратился к вопросу получения нового металла, действуя через тот же комитет Броха, Девилля и Штаса. Они сразу обратились к Джорджу Матти с просьбой о сотрудничестве и получили его согласие, а также и мосье Бруннера, инструментальщика из Парижа. По совету первого было решено временно отойти от Х-образной формы и сначала изготовить бруски с прямоугольным сечением. Он полагал, что невозможно получить Х-образную форму волочением, избежав при этом загрязнения металла примесью железа, и думал, что по меньшей мере, сомнительно, что выравнивание не повлечет за собой ту же опасность. Следовательно, комитет решил 15 сентября 1877 года сделать два стандарта метра, изготовленные с прямоугольным сечением, и заказ на них был отправлен Штасом Джорджу Матти в январе 1878 года.

Последний немедленно изготовил отливку из 17,5 килограммов, и из нее были получены два стандарта метра, а также несколько разновесов, заказанных норвежским правительством. Метры были выровнены, волочение применялось только для получения окончательной формы. Они содержали только 0,23 процента постороннего металла по сравнению с 2,9 процента в стандартах, изготовленных в 1874 году, а плотность составила 21,52 по сравнению с 21,08, так что было практически доказано, что из чистой платины и иридия небольшими отдельными плавками можно изготовить стандарты метра. Этого было достаточно, чтобы убедить комитет попытаться получить стандарт с Х-образным сечением из чистого металла таким же методом, и эту возможность соответственно продемонстрировал Джордж Матти в октябре 1879 года. В том же году он также изготовил три иридиево-платиновых цилиндра для стандартов килограмма.

В 1878 году Джордж Матти достиг еще одного поразительного успеха в изготовлении стандарта 4 метра длиной для Международной ассоциации геодезии. Он также был изготовлен прокаткой, имел прямоугольное сечение, а волочение применялось только на последних стадиях. Металл имел плотность 21,51 и содержал 0,33 процента других металлов с платиной и иридием. Об этом он

рассказал в письме в Ассоциацию, которое было опубликовано Академией наук, за сообщением последовали комментарии Девилля, и далее шли результаты наблюдений Анри Треска и, наконец, рекомендации и благодарность от профессора Ж. Б. Дюма, секретаря Академии (3). Предоставляя свой отчет по этой работе позже, Джордж Матти отмечает, что в 1876 году его попросили изготовить стандартный метр трубчатой формы, и он сделал это, пользуясь своим процессом автогенной сварки. После этого он изготовил и другие образцы, как круглого, так и квадратного сечения, и выставлял образцы на Парижской выставке в 1878 году (4).

После получения Джорджем Матти этих различных стандартов метра эра экспериментирования ушла в прошлое, поскольку в ходе ее он доказал, что стандарты, изготовленные из чистого сплава иридия-платины, можно получать в производственном масштабе и в X-образной форме. Правительствам заинтересованных стран был задан вопрос о том, что они хотят получить, и возьмут ли они заказ из старого или нового металла, и практически все запросили последний. Французское отделение, которое по-прежнему было ответственно за их снабжение, не стремилось повторить свой печальный опыт и обратилось к фирме Джонсон, Матти и Ко. с просьбой взяться за работу. 23 августа 1882 года между компанией и французским правительством было составлено соглашение на производство 30 стандартов по 1,20 метру каждый в х-образном сечении, а также 40 стандартов килограмма. Матти доказал, что для того, чтобы достичь идентичности, нет необходимости в единственной отливке, но, тем не менее, предложил отлить слитки от 250 до 300 килограммов, если бы такие потребовались. Ему была предоставлена свобода выбора наилучшего с его точки зрения метода. Дебрей и Штас должны были проводить анализ и передавать металлы, поскольку первый был представителем французского отделения, а второй - представителем Международного комитета. Из тридцати стандартов стандарт метра под номером шесть стал окончательным стандартом метра, поскольку его длина при 0°C оказалась в точности равной длине временного стандарта, с погрешностью 0,006 мм, и, следовательно, он был точно равным длине стандарта *Mètre des Archives*. В то же время один из стандартов килограмма, изготовленных Матти, был предназначен служить международным прототипом килограмма, и по-прежнему остается окончательным мировым стандартом.

Создание стандартов метра и килограмма продолжалось более двадцати лет, последние заказы французского правительства были выполнены в 1887 году. Одним из результатов такого важного применения сплава иридия-платины, без сомнения, стало более глубокое понимание проблем аффинажа и плавки и заметного повышения чистоты, а долгое сотрудничество с французскими учеными, в частности, с Девиллем и Дебреем, обеспечивало для Матти их дружеское расположение, и время от времени, их советы.

## **Усовершенствование аффинажа платины**

Джордж Матти был обеспокоен фактом присутствия примесей в той платине, которую он отправил в Париж в 1874 году для изготовления стандартов метра. И он незамедлительно и полностью посвятил свое время и свои высокие умственные способности улучшению своего метода аффинажа, взявшись плавить платину со свинцом, который не только повышает растворимость родия в кислотных растворителях, но превращает иридий почти совершенно нерастворимый в этих растворителях.

В 1879 году он дал полное описание своего обновленного процесса в статье, предоставленной Королевскому научному обществу, куда его кандидатура на членство была выдвинута рядом выдающихся ученых, среди которых были Дюма, Вурц, Сорби и Робертс-Остин. Его отчет “Подготовка в чистом состоянии группы металлов, известных как платиновый ряд, и замечания по поводу производства иридио-платины” (5) описывал процесс производства высокочистой платины как “операцию чрезвычайно тонкую”. После плавки со свинцом (вес которого превышал в шесть раз вес платины и имел известную чистоту) и последующего гранулирования сплав подвергали воздействию разбавленной азотной кислоты. При этом большая часть свинца растворялась, захватывая с собой часть присутствующего количества меди, железа, палладия и родия. После отделения нерастворенной части массу свинца удаляли из этого раствора кристаллизацией, а другие металлы восстанавливали “хорошо известными методами”. Черный металлический остаток, полученный от воздействия азотной кислотой, состоял из кристаллов иридия и соединений свинца, платины, и родия с небольшими долями других металлов из первоначально присутствующих. Затем все это разваривали в

слабой царской водке, которая полностью растворяла платину вместе с некоторым количеством родия и всего количества свинца. Раствор после фильтрования и выпаривания обрабатывали в достаточном количестве серной кислоты и удаляли свинец в форме сульфата, и затем платина выпадала в осадок как обычно при избыточном количестве хлорида аммония. Все это затем нагревали примерно до 80°C, и давали отстояться в течение нескольких дней. При этом осадок уплотнялся, так что большая часть оставшегося родия оставалась в поверхностной жидкости, которой он придавал розовый оттенок. Затем осадок фильтровали и неоднократно промывали сначала насыщенным раствором хлорида аммония и затем разбавленной хлористоводородной кислотой. Несмотря на это, родий все еще имел тенденцию сохраняться, и чтобы удалить его, осадок сушили, смешивали с бисульфатом углекислого калия и небольшим количеством бисульфата аммония и подвергали постепенному нагреванию, медленно доводя до тускло-красного каления. Эта обработка превращала родий в растворимое состояние, и его можно было растворить полностью кипячением в воде, а платина оставалась “в состоянии абсолютной чистоты с плотностью 21,46”. В письме Девилю от 12 июня 1879 года Джордж Матти утверждает относительно этой чистоты, что у него в запасе имеется 31½ килограмма платиновой губки исключительной чистоты, с содержанием шести частей на 10 000 родия и незначительное количество железа. У него также имеется 43¾ килограмма губки с содержанием семь или восемь десятитысячных родия и 31 килограмм с содержанием пятнадцать десятитысячных, которые “мы думаем аффинировать дальше” (6).

Иридий, отделенный от платины при помощи царской водки, по-прежнему содержал родий, рутений, железо, и возможно, немного осмия. Он снова сплавлял его со свинцом в количестве, равном десятикратному весу иридия, воздействовал на сплав азотной кислотой и царской водкой последовательно, как и прежде, и затем плавил продукт с бисульфатом поташа, который почти полностью удалял родий. Затем он плавил нерастворимый остаток десятикратным весом сухого едкого кали и тройным весом селитры в золотом тигле, и этот процесс продолжался длительное время, превратив весь рутений в рутенат калия. После уплотнения кек выщелачивали водой, и рутений дистиллировали из смеси в виде тетроксидов, который собирали в хлористоводородной кислоте. Такую обработку плавкой и дистилляцией повторяли до тех пор, пока рутений не прекращал выделяться, и остаточный оксид иридия отжигали до металла (после дальнейшей очистки поочередно в бисульфате,



хлорной воде и фтористоводородной кислоте), и если он был идеально чистый, то должен был иметь плотность 22,39. Джордж Матти замечает в конце своей статьи “Самая высокая плотность, которую мне удалось получить – это 22,38”.

Эта статья в Королевское общество была быстро воспроизведена в немецком и русском научных журналах, а в июне того же года он был избран членом Королевского научного общества, получив следующую аттестацию: “Выдающийся металлург, имеющий особые знания о металлах платиновой группы. Развитие платиновой отрасли обязано главным образом его трудам”.

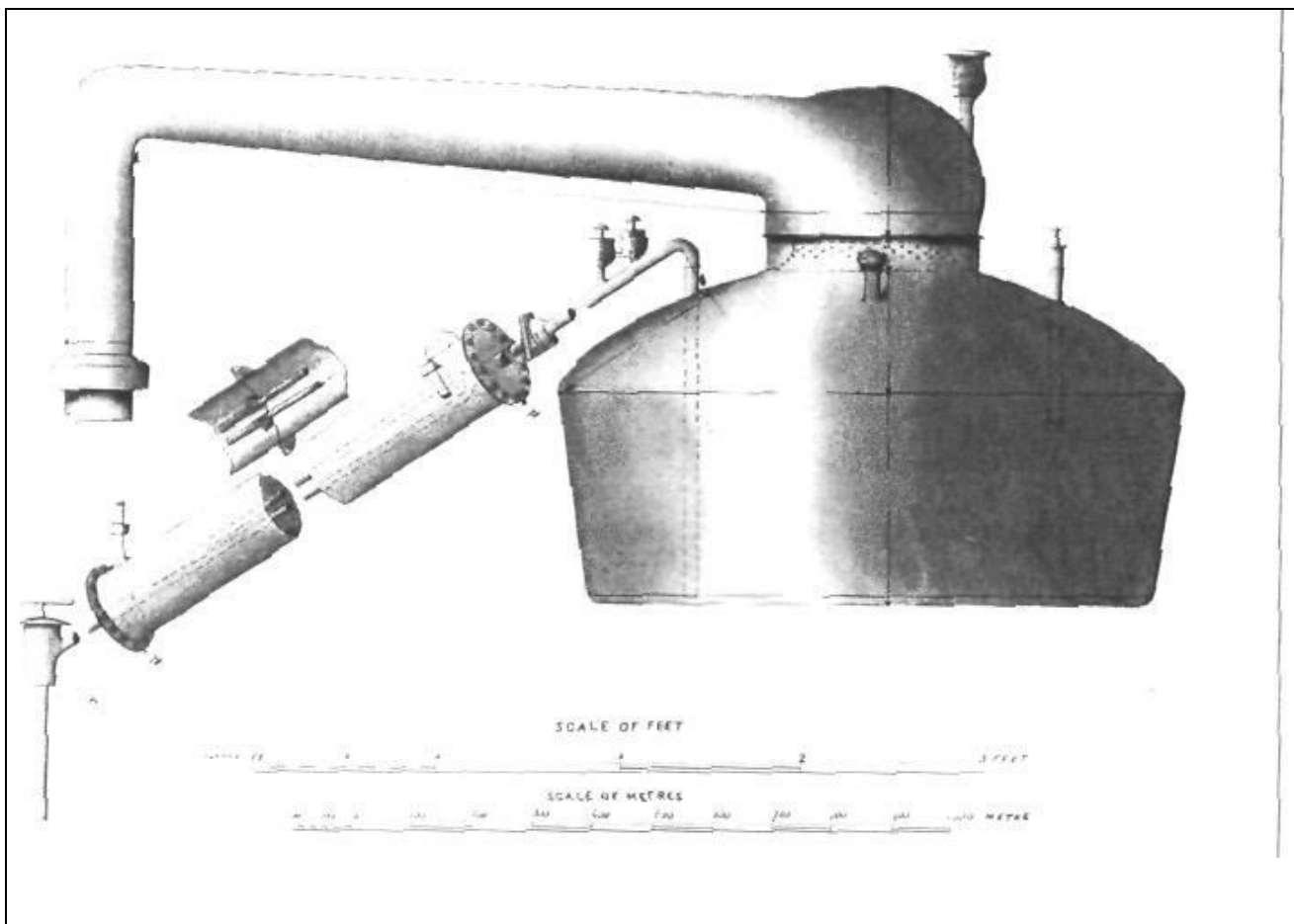
#### **4.1.1.2 Конструкция котлов для серной кислоты**

К наиболее важным продуктам – по крайней мере, с точки зрения потребления платины – относится котел для концентрации серной кислоты. Упоминание о нем было сделано при описании экспонатов французской фирмы Квеннессен на Выставке 1851 года, и решения Джорджа Матти составить им конкуренцию. Теперь стоит подробно остановиться на средстве, к которому он прибегнул для достижения успеха в этой области.

В главе 9 была описана деятельность Волластона в производстве первых сосудов такого типа, а в главе 10 - последовавшая за этим работа Жана Бреана. Цель этого состояла в том, чтобы сконцентрировать кислоту, полученную камерным способом при крепости 77 и 78 процентов, до купоросного масла при 95-98 процентах и даже выше. Первоначально эта операция выполнялась в сравнительно небольших сосудах, но их хрупкая природа, а вследствие этого их постоянное раскалывание, приводили к частым потерям и несчастным случаям. Первые платиновые котлы работали по серийному принципу, кислоту кипятили до нужной крепости и затем откачивали перед тем, как перейти к обработке следующей части. Такой прерывающийся процесс способствовал быстрому износу котлов и их разрыву и вызывал нарушение целостности многочисленных стыков в сосудах, изготовленных из получаемых в то время небольших листов, спаянных припоями из золота.

К тому времени, как Джордж Матти начал производить такой вид оборудования, размер его платиновых слитков достиг 500 унций, а прокатка их в листы выполняла

по контракту фирма в Бирмингеме. Матти понимал, что чтобы добиться успеха, и чтобы платина заменила стекло, ему необходимо предложить непрерывную операцию и аппарат, который экономил бы потребление металла, времени и топлива. С этой целью он обратился к услугам одного из самых первых инженеров-химиков Вильяму Петри из Чарльтона, в графстве Кент, который был отцом известного археолога Сэра Флиндерса Петри. Получив знания по химии под руководством профессора Даниэлла в Кингс Колледже в Лондоне, Петри некоторое время провел во Франкфурте, изучая электричество, и по возвращению в Лондон он занялся этой темой профессионально, сотрудничая с Вильямом Эдвардсом Стейтом (1809-1854), одним из пионеров изобретения электрического освещения. Однако они не смогли обеспечить соответствующую финансовую поддержку, и Петри обратился к электрохимии и химической технологии. Он стал работать в фирме по производству серной кислоты Томаса Фармера из Кеннингтона, который, как вы помните, был одним из первых заказчиков платинового котла у Волластона в 1809 году. Здесь он ввел усовершенствования в производственный процесс и в 1854 году начал сотрудничать с Джорджем Матти.



С 1855 года и в течение достаточно долгого периода в двадцатом веке одним наиболее серьезных применений платины было ее использование в конструкции котлов для концентрации слабой серной кислоты, получаемой процессом со свинцовой камерой. Это применение главным образом обязано своим развитием Джорджу Матти, и производители кислоты во всем мире получили несколько сотен таких котлов. Каждое коммерческое предложение сопровождалось большим цветным рисунком, таким, как, например, представленный здесь, во много раз уменьшенном размере, показывающий конструкцию 1867 года с производительностью пять тонн в день.

Первый результат их совместного предприятия был выставлен на Парижской выставке в 1855 году. Это был котел, нижняя поверхность которого, находящаяся под воздействием теплоты, была гораздо больше, и в результате он действовал при гораздо меньшей глубине кислоты. Перенос тепла был также усилен нагреванием “посредством прямого выделения от поверхности ясного пламени, в отличие от нагревания тягой через каналы частично невидимого пламени”. Далее котел был сконструирован для непрерывной операции прямой подачи сырья и сливом через сифон. Его вместимость составляла 40 галлонов, а производительность – 34 cwt. концентрированной кислоты в день.

После 1860 года в конструкцию котлов был введен совершенно новый показатель, благодаря изобретенной Джорджем Матти сварке платины плавкой сварочной горелкой с газовой смесью кислорода и водорода, и это сделало возможным автогенную сварку, следовательно, швы стали более прочными, и таким образом, снизились затраты на котлы.

К данному времени в химической технологии уже происходили энергичные изменения. В письме одному своему американскому агенту в 1859 году Джордж Матти писал, что он пришел к выводу, что в конструкции этих котлов главное внимание следует обращать на участок нижней части и боковые стороны, а не на объем

“Количество галлонов в час, которое сосуд будет концентрировать или дистиллировать, зависит от количества квадратных дюймов теплопоглощающей поверхности сосуда, а масса однократно содержащейся жидкости совершенно не важна, если будет принята система непрерывной операции при одновременном сливе и заливании материала” (6).



**Вильям Петри**

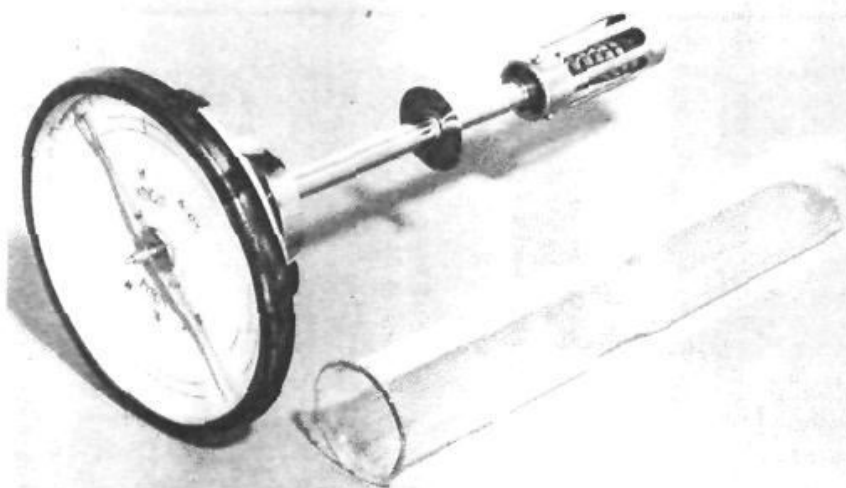
**1821-1908**

Получив образование у Даниэля в Королевском колледже, и затем во Франкфурте, Петри сначала активно, но безуспешно занялся электрическим освещением первых лет, и затем обратился к технической химии и технологии производства серной кислоты. Почти двадцать лет, начиная с 1854 года, он сотрудничал с Джорджем Матти над конструкцией платиновых котлов, применяя разумные принципы химической технологии и помогая укрепить лидерство в этой области, которое продолжалось до начала двадцатого века.

Дальнейшие изменения в конструкцию котла внес Вильям Петри, зарегистрировав патент в 1862 году (7). Он касался сосуда, изготовленного из иридия-платины, из которого концентрированная кислота уходила по трубе, проходящей из боковой поверхности из отдельного отсека в центре, затем ее охлаждали, предварительно нагревая ее холодной порцией входящей кислоты. Этот сосуд, демонстрирующийся на Лондонской выставке 1862 года, мог производить две тонны концентрированной

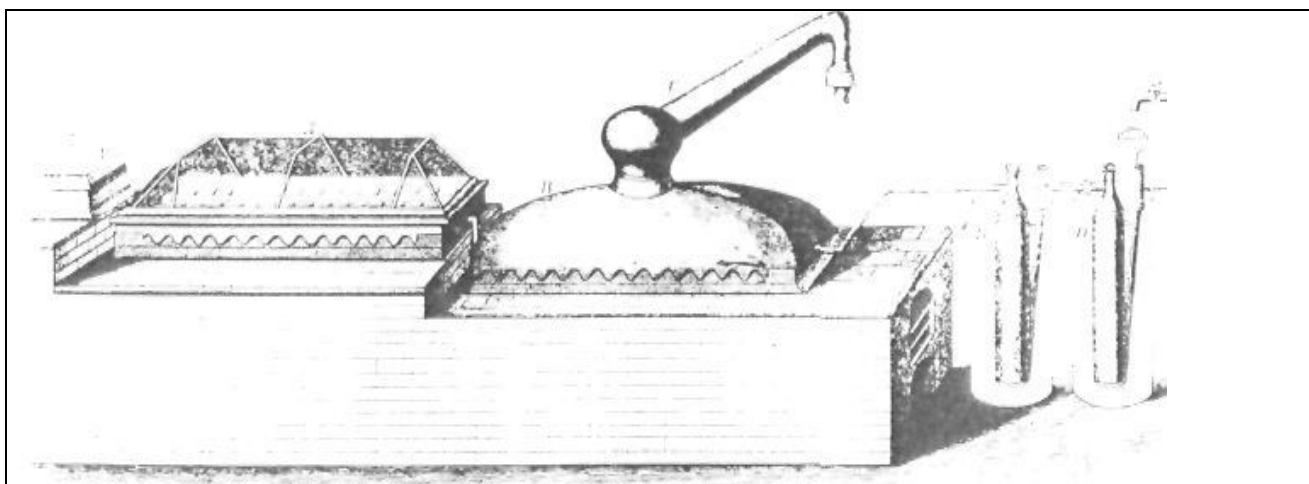
кислоты в день. Другим усовершенствованием, которое внес Петри, было введение счетчика или индикатора для того, чтобы показать степень концентрации кислоты. Он состоял из биметаллической спирали из платиново-золотого сплава, покрытого слоем иридиево-платинового сплава с различными коэффициентами расширения, которая прикреплялась к стрелке, которая указывала бы точку кипения кислоты, и таким образом, степень концентрации.

Вместимость котла также увеличилась, и в 1857 году появилось сообщение о котле, который мог переработать пять тонн в день, и еще одним изменением было то, что S-образное колено к конденсатору было с уклоном вверх, а не вниз, чтобы возможные брызги возвращались в сосуд. Затем в 1867 году на Парижской выставке был выставлен котел, способный переработать 8 тонн в день, и он был продан производителю серной кислоты из Руана, на глазах у французских конкурентов.



**Индикатор-пирометр, сконструированный Вильямом Петри для определения точки кипения и отсюда концентрации серной кислоты. Элемент состоял из биметаллической спирали из иридия-платины и платины-золота. Этот инструмент теперь хранится в Музее науки.**

Следующее изменение внес Маннинг Прентис (1846-1898), который изучал химию в Университетском колледже в Лондоне перед тем, как вернуться в свою семейную фирму Прентис Бразерз в Стаумаркете в Саффолке, которые производили порох, серную и азотную кислоту. В 1875 году Прентису пришла в голову идея, что если он сделает дно реторты рифленным, то укрепит сосуд и увеличит поверхность нагрева. Его патент (8) приобрел Джордж Матти, и этот принцип был также применен к подержанным открытым платиновым сосудам, используемым перед котлами для предварительной концентрации слабой кислоты, полученной камерным способом.



**Котел для производства серной кислоты фирмы Джонсон Мати 1876 года имел ребристое дно и открытые поддоны Маннинга Прентиса и был мелкой квадратной формы, которую предложил Густав Делплас, такая конструкция обеспечивала усиленную прочность и экономию в работе с кислотой высокой чистоты. До того, как стал широко применяться контактный процесс в производстве серной кислоты, несколько сотен котлов такого типа было приобретено производителями кислоты в этом промышленном секторе всего земного шара.**

Почти немедленно после этого в конструкцию было внесено третье значительное изменение. Это сделал Густав Делплас (1845-1913), который родился в Намуре, Норвегии и был сыном водопроводчика, который, поработав некоторое время в сфере деятельности своего отца, преуспел настолько, что изобрел конструкцию свинцовых камер для серной кислоты, и затем основал химический завод, занимаясь бизнесом во Франкфурте (9). Делплас предложил использовать очень плоский сосуд и наливать тонкий слой кислоты, что позволяло значительно

экономить потребление платины и повысить испарительную мощность. И снова Матти обеспечил себе право на применение этой идеи, в то же время он также внедрил идею Прентиса и ребристую форму нижней поверхности в производстве котлов новой серии. Установка такого типа, которую вы видите здесь, была выставлена на Парижской универсальной выставке в 1878 году. Среди посетителей выставки был профессор Бенджамин Силлиман из Соединенных Штатов, который, делая обзор о выставке, записал:

“Теперь при помощи простой модификации формы и способа применения платиновых котлов их стоимость сократилась, и в то же время значительно увеличился объем дневной продукции концентрированной кислоты. Новые котлы, которые первыми были представлены фирмой Джонсон Матти и Ко., прямоугольные по форме и с рифлеными днищами, за счет которых увеличилась площадь поверхности с дополнительной прочностью и мощность выпаривания, так что экономия за счет такой новой формы котлов, как было продемонстрировано, составляет пятьдесят процентов, как по весу платины, так и по потреблению топлива, а также достигается важная экономия по затратам на обслуживание и на применение труда “(10).

Для производительности равной от четырех до шести тонн кислоты в день нужен был перегонный куб размером три фута на один фут шесть дюймов, и обычно в процессе использовали серии по два ”чтобы обеспечить степень концентрации выше, чем это было возможно раньше с промышленными платиновыми аппаратами, работающих непрерывно”.

С этого времени в общую конструкцию котлов было внесено мало изменений, кроме того, что их увеличивали в размере; в 1893 году один такой котел демонстрировался на Чикагской выставке; его производительность составляла десять тонн в день. Они по-прежнему были отличительной особенностью деятельности “Джонсон Матти” до конца описываемого века и в первые годы следующего, пока не был введен контактный метод с применением платинового катализатора. Последним заказом на платиновые котлы стал заказ, полученный в августе 1914 от известного производителя серной кислоты “Спенсер Чапман и Месел” из Сильвертауна, что в Ист Лондоне. Заказ был на производство двух котлов для концентрации кислоты, полученной камерным способом, каждый производительностью десять тонн в день, с концентрацией 99,4 процента, весом



2396 унций вместе. Последний зарегистрированный случай изъятия котла из эксплуатации имел место в конце 1926 года, когда последние два сосуда из первоначального количества двадцати шести в 1895 году, вернул в виде лома завод Африкан Иксплоузивс в Моддерфонтейне (11).

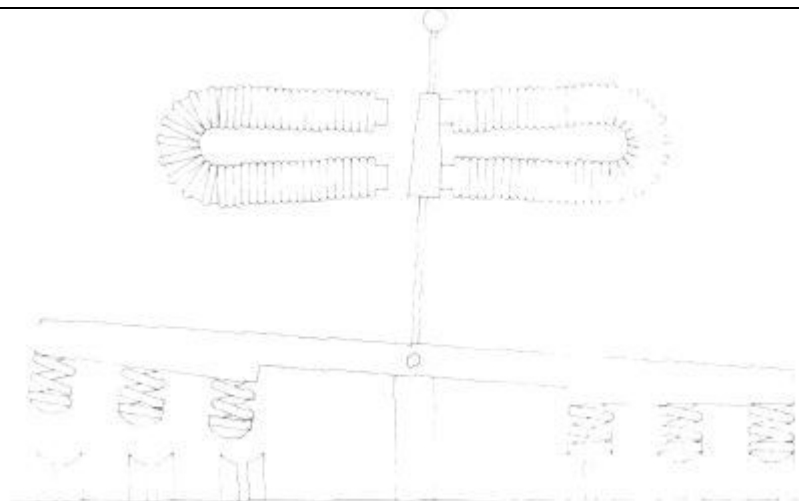
Успех этих котлов и их применение в большом количестве во всем промышленном мире, без сомнения, объяснялся применением правильных принципов химической технологии Джорджа Матти и его трех коллег в тот период, когда такие концепции только начинали оценивать по достоинству.

### **Развитие потребления платины**

Котел для производства серной кислоты, конечно, был не единственным продуктом компании Джонсон Матти. Помимо постоянного роста выпуска платиновых тиглей, блюд, ложек, фольги и проволоки для удовлетворения быстро растущего количества лаборатории, теперь начали появляться изменения в промышленности, которые требовали применения платины в той или иной форме – электрический телеграф, электрические лампы накаливания, первые автомобили и даже фотография.

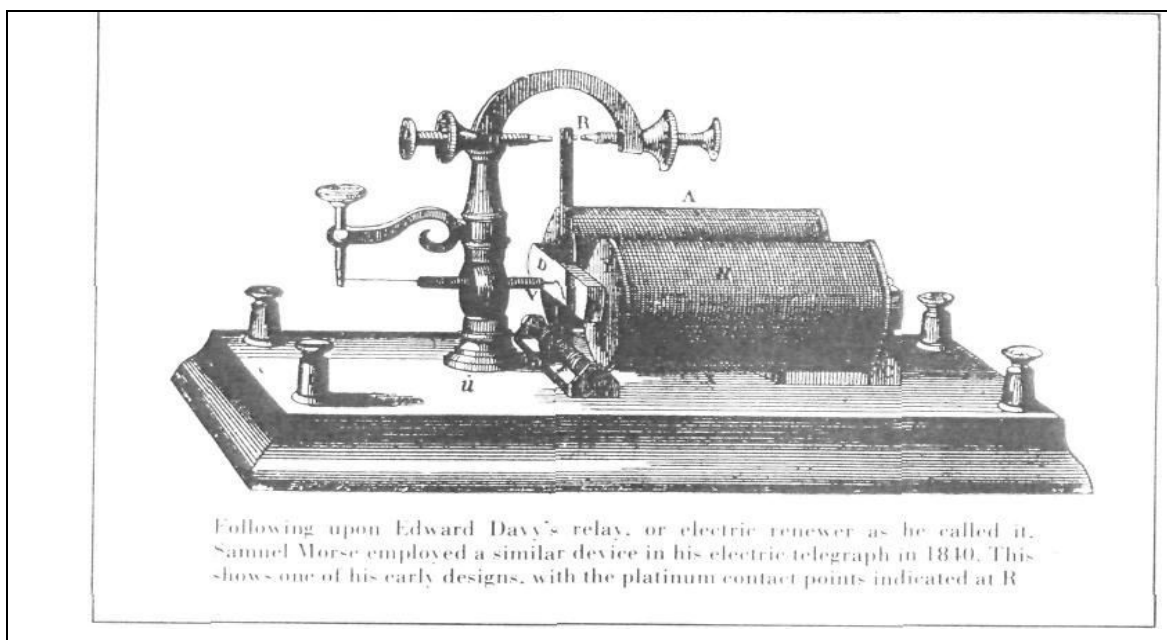
Изобретение электрического телеграфа – предшественника телефона, радио и всех современных средств коммуникации – было описано много раз, также как и споры и судебные дела, возникшие между первыми разработчиками: Вистоуном, Куком, Генри, Морзе и другими. Его успешное применение зависело от принципа реле, которым можно было привести в действие электрический ток через огромное расстояние. В первом таком устройстве, предложенном профессором Джозефом Генри в Принстоне в 1833 году, применялся U-образный кусок проволоки, который можно было погрузить в сосуд с ртутью, возбуждая электромагнит, но к 1837 году Эдвард Дэйви, химик с Флит Стрит и дальний родственник Сэра Хамфри и его семьи, разработал более надежное реле – он назвал его “электрический возобновитель”. Озабоченный успехами, которых достигли Кук и Витстоун, он зарегистрировал патент на свое изобретение (12), которое было первым устройством такого типа, в котором применялись металлические контакты прерывания и возобновления, и его рисунок механизма вы можете видеть здесь. Он продемонстрировал свою телеграфную систему в Риджент-Парке и организовал выставку в Лондоне, но как

раз в то время, когда, как казалось, успех был гарантирован, его давший трещину брак заставил его поспешно уехать из Англии в Австралию, где он провел остаток своей жизни, оставив свою область деятельности открытой для конкурентов.



**Одна из главных областей применения платины и ее сплавов для изготовления прерывателей-контактов в высокочувствительных электрических приборах, уходит началом в конструкцию Эдварда Дэйви – создание первого электромагнитного реле для электрического телеграфа. Эта схема взята из его патента, который он зарегистрировал в 1838 году.**

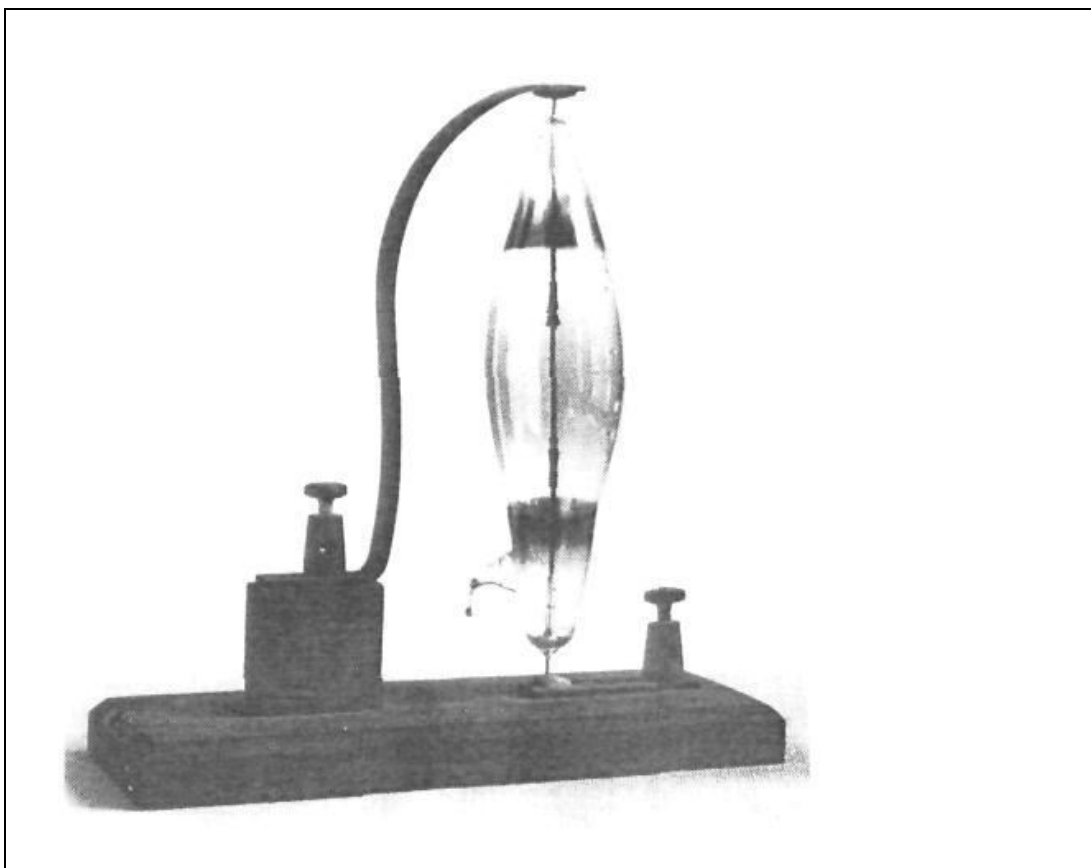
Вскоре в Америке его идею использовал в 1838 году Самуил Морзе, и она стала важной частью телеграфа (13). Одно из первых реле Морзе с концами контактов, изготовленными из платины, вы видите здесь. Это стало прототипом не одного миллиона более сложных реле, в которых применяются контакты из платины или сплава платины для гарантии их надежности.



Вслед за реле Эдварда Дэйви, или “электрического возобновителя”, как он называл свое изобретение, Самуэл Морзе применил аналогичный прибор в своем электрическом телеграфе в 1840 году. Здесь вы видите одну из его первых конструкций, в которой концы контактов сделаны из платины (R)

#### 4.1.1.3 Электрический свет

Еще в 1845 году В.Р. Гроув предложил применять спираль из платиновой проволоки, запечатанной в стеклянный контейнер, образуя, таким образом, электрическую лампу накаливания (14) а В. Е. Стейт изобрел дугу из иридиево-платиновой проволоки в 1848 году (15), но прежде чем было предложено более надежное средство освещения, прошли многие годы. Джозеф Вильсон Свон (1828 – 1914), который когда-то в своем родном Сандерленде присутствовал на лекции Стейта, первым указавшим ему дорогу к успеху, достиг известности только после изобретения Германом Спренгелем в 1865 году вакуумного насоса, и после этого появилась лампа с угольной нитью с опорой из платиновой проволоки и с более тонкими проволоками из платины, с платиновым токовым вводом, вплавленным через стеклянную стенку. Он смог продемонстрировать ее перед Химическим обществом Ньюкасла-на-Тайне в 1878 году, а в 1881 году была образована компания Свон Электрик Лэмп.



**Первая практическая лампа накаливания, сделанная Джоозефом Вильсоном Своном в 1878 году. Угольная нить закрепляется между двумя платиновыми опорами, которые служили также проволочными токовыми вводами. Томас Эдисон после экспериментирования с платиновыми и иридиевыми нитями, также перешел на угольные нити, натянутые между платиновыми опорами, и многие годы во всех электрических лампочках применялись тоководы из платиновой проволоки, герметизированные через стеклянный контейнер.**

Тем временем Томас Эдисон (1847-1931) в Америке выполнял аналогичные эксперименты, но, применяя нить накаливания из платины, иридиево-платиновых сплавов и даже иридия; в архивах Джонсон Матти сохранилось его письмо от 9 января 1879 года, в котором он осведомлялся о цене “стержней” из иридия диаметром 1/64 дюйма и длиной 1 дюйм, а также “цене слитков”. Однако, услышав об успехе Свона, Эдисон отказался от этого заказа, и обратился к углероду, и тогда два английских предприятия слились в одно - Edison and Swan United Electric Light Company Limited. С тех пор многие годы поставка платиновой проволоки для

токовых вводов на основе того факта, что коэффициент расширения платины очень близок к коэффициенту расширения стекла, продолжала оставаться отличительной чертой бизнеса Джонсон Матти, пока не были найдены более дешевые заменители.

В 1897 году Карл Ауэр фон Вельзбах (1858-1929) после изобретения свой газовой калильной сетки разработал процесс для подготовки осмия в форме нитей накаливания для лампы накаливания, но такая лампа была дорогой, а нити отличались большой хрупкостью, и через несколько лет производство прекратилось.

#### **4.1.1.4Термокатодная лампа**

Разработка лампы накаливания, что само по себе было важным событием, привела к еще одному важному открытию – эмиссии электронов от горячего металлического электрода в вакууме. Это явление впервые наблюдал Иоганн Вильгельм Гитторф (1824-1914), профессор химии и физики в Мюнстерском университете, который в 1844 году обнаружил, что когда электрод из платины или иридия нагревается, внутри стеклянного контейнера с выкаченным воздухом, проводимость газообразного пространства быстро растет с возрастанием температуры.

Независимо друг от друга два немецких ученых Джулиус Элстер (1854-1920) и Ганс Гейтел (1855-1923), оба из Вельфенбуттельской гимназии, показали, что в стеклянной лампочке с откачанным воздухом платиновая проволока выделяет “наэлектризованные частицы” (17). Во время работы над лампой накаливания Эдисон уже замечал в 1833 году, что платиновая спираль, нагретая в вакууме, вызывает накопление металла на внутренней поверхности его стеклянной лампы и также что угольная нить накаливания производит тот же эффект, за исключением того места, где стекло защищено положительным концом нити; это явление стало известно как “Эффект Эдисона” (18). Оно было дальше изучено Дж. А. (позднее Сэр Амброуз) Флемингом, первым профессором электротехники в Лондонском университетском колледже. С 1822 года он был также научным советником в компании Эдисон Электрик Лайт (которая слилась с компанией Свона годом позже) и, таким образом, был хорошо знаком с проблемами начала истории электрического освещения, и он продемонстрировал, что пластина или проволочный зигзаг из

платины, помещенный перед отрицательным концом угольной нити, почти прекратили бы этот эффект (19).

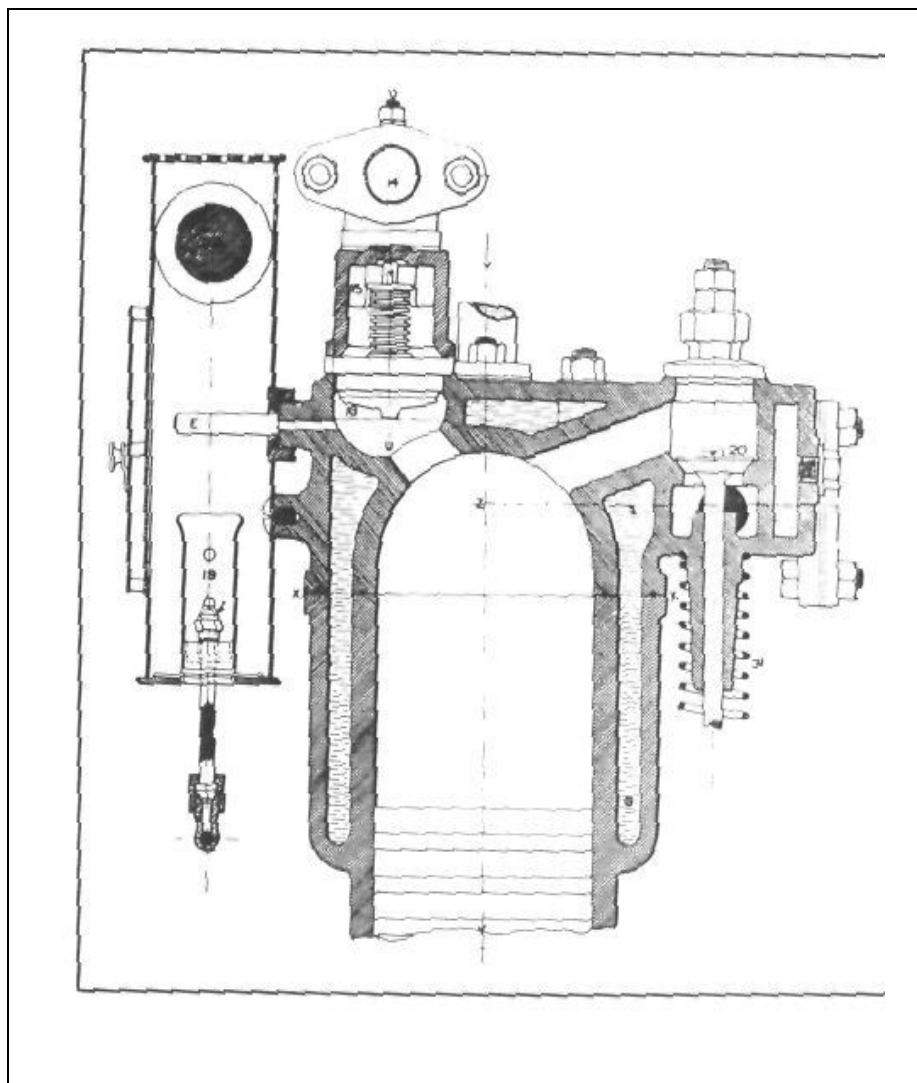
Затем в 1899 году Флеминг занял еще одну консультирующую должность, на этот раз для “Беспроволочной телеграфной компании Маркони”, и, занимаясь поисками средства превращения слабых колебаний, получаемых приемной антенной, в однонаправленный ток, он мыслями вернулся к этим более ранним экспериментам. К 1904 году он уже изобрел первую термокатодную лампу, используя либо платиновый, либо алюминиевый цилиндр, окружающий нить (20), прибор, который был сразу же принят Маркони и который привел ко всем революционным изменениям в электронике.

Угольная нить была заменена вольфрамовой, в 1908 году, но появился еще один тип нити, который был внедрен в применение и представлял собой нить с окисным покрытием, благодаря Артуру Рудольфу Вейнелту (1871-1944), профессору физики в Эрлангене. Этот тип представлял собой проволоку иридиево-платинового сплава с покрытием из окиси бария или стронция, за счет чего эмиссия при нагревании была больше (21). Несколько лет спустя Генри Джозеф Раунд из Компании Маркони запатентовал платиновый катод в трубчатой форме с покрытием из окиси кальция (22).

#### **4.1.1.5Первый механизм автомобильного зажигания**

Рождение двигателя внутреннего сгорания, работающего на легком масле или бензине, который ассоциируется главным образом с Готтлибом Даймлером (1834-1900), привело к возникновению еще одной сферы применения платины. В первых бензиновых двигателях использовали небольшую трубку из железа или никеля, закрытую на своем внешнем конце, которая вкручивалась в поверхность цилиндра и извне подогревалась пламенем. В 1878 году Сэр Дугалд Клерк создал первый двухтактный двигатель и зарегистрировал патент на применение “небольшого количества платины или мотка из ее проволоки, которая существенно нагревалась и поджигала смесь воздуха и газа” (23). Вариант, модифицированный позже, состоял из небольшого кожуха или коробки из платины с рядом нервюр, также из платины, которые располагались поперек ее, эта коробка помещалась в полость в боковой стороне цилиндра (24). Когда в 1884 году Даймлер собрал свой небольшой

высокоскоростной двигатель (25), он установил небольшую платиновую трубку на верхнюю часть каждого цилиндра, нагреваемого извне Бунзеновскими горелками! Теперь это может показаться невероятным, но устройство применялось в автомобилях с 1885 года, пока много лет спустя его не заменила запальная свеча и магнето, и Джонсон Матти и их конкуренты в Европе выпустили огромное количество таких платиновых трубок.



В первом двигателе внутреннего сгорания зажигание смеси достигалось небольшой платиновой трубкой, вставленной в тело цилиндра и нагреванием Бунзеновской горелкой. Здесь можно видеть первый даймлеровский двигатель 1898 года с платиновой трубкой, отмеченной буквой “Е” в верхнем левом углу рисунка, с горелкой под номером 19. Ниже расположены две платиновые трубки обычной формы зажигания из первого каталога Джонсон Матти.

Последовательная смена первых магнето с низким напряжением 1895 года вплоть до возникновения высоковольтного варианта в 1902 года, в первую очередь связана с именами знаменитого британского инженера Фредерика Ричарда Симмса (1865-1944) и Роберта Боша (1861-1942) из Штуттгарта. В то время как первый тип основывался на меди и серебре, в магнето высокого напряжения сначала применялись платиновые контакты, но когда из-за изменений в конструкции напряжение удалось поднять до 45 000, они оказались слишком мягкими, чтобы выдержать такие условия. В результате Симмс обратился с просьбой к Джонсону Матти предоставить им гораздо более твердый материал - 25-процентный сплав иридия-платины - для того, чтобы применить его в своих контактах, таким образом, платина находила применение в этой области еще ряд лет, пока не было заменено вольфрамом.

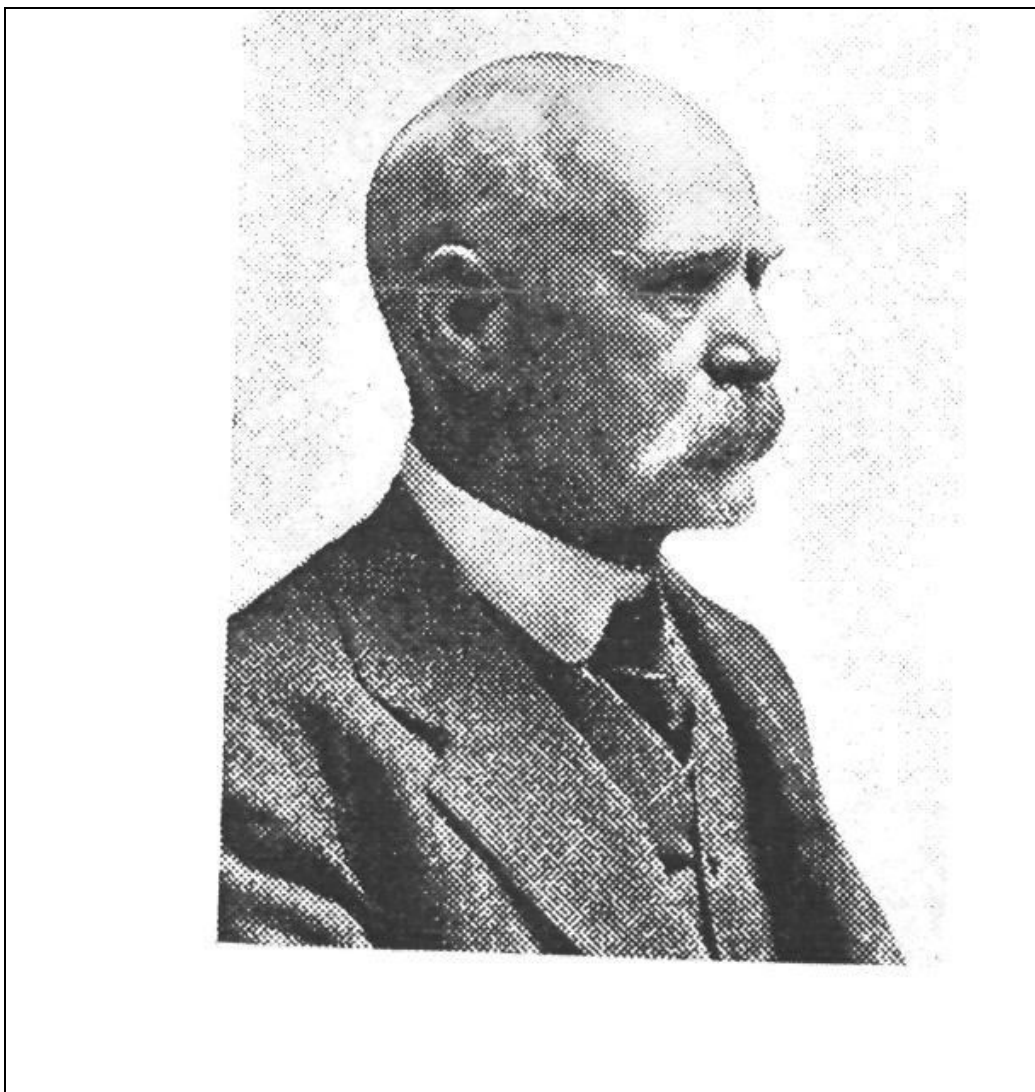
#### **4.1.1.6 Платина и фотография**

В течение первых лет развития фотографии достаточно серьезную озабоченность вызывал тот факт, что отпечатки со временем принимали блеклый вид, и многие усилия были направлены на поиски средств обеспечения их долговечности. За решение этой проблемы, наряду с другими, взялся Вильям Виллис, пытаясь найти металл, который выдержал бы любые условия и позволил бы получить отпечатки, которые превзошли бы отпечатки на основе серебра. После нескольких лет экспериментирования в своей лаборатории в Бромли в Кенте, он изобрел и запатентовал процесс, в котором бумаге придавали чувствительность смесью железистого (трехвалентного) оксалата и хлороплатината калия. При воздействии света оксалат восстанавливался до состояния двухвалентного железа, а он в свою очередь, восстанавливал платиновую соль до металла (27). Таким образом, получались долговечные отпечатки отличного качества, которые передавали самые тонкие оттенки полутонов, а сама процедура манипулирования была проста. К 1879 году Виллис уже учредил компанию Platinotype, которая всего за пять шиллингов лицензировала фотографов и занималась поставками чувствительной бумаги. Многие годы перед началом Первой мировой войны, когда правительство взяло под свой контроль поставки платины, этот процесс применяли для создания высококачественных портретов и для документальной фотографии, а поставки



Виллису хлороплатината калия компанией Джонсон Матти достигли десяти тысяч унций в год.

Платинотипная бумага больше не существует для целей торговли, но в последние годы этот процесс был реанимирован энтузиастами, которые стремятся подойти к процессу создания фотографии творчески и которые могут оценить по достоинству замечательные результаты, предлагаемые такой бумагой.



**Вильям Виллис**

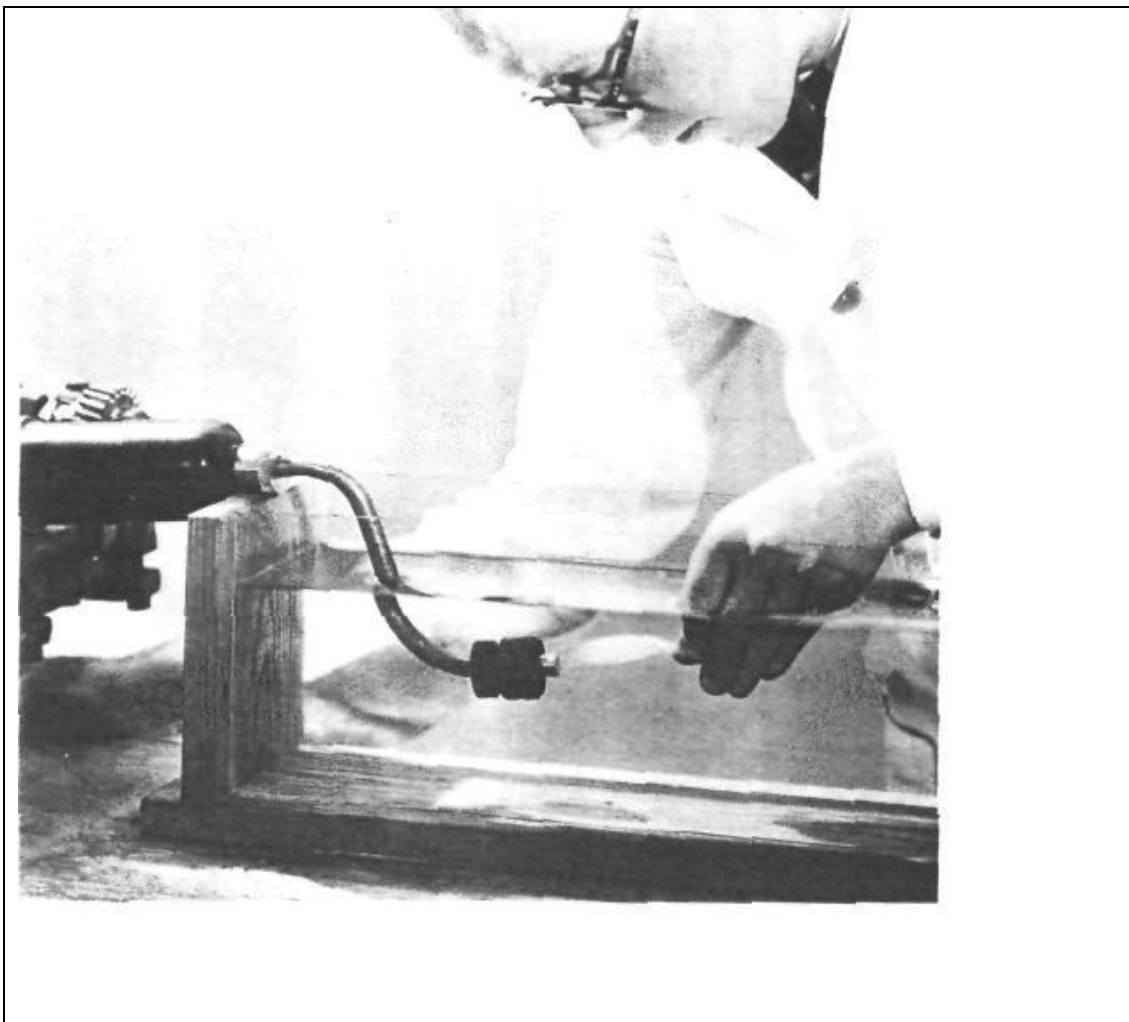
**1841-1923**

**Один из пионеров фотографии. Виллис сначала работал в технологии и банковском деле, затем стал работать со своим отцом, известным гравером-пейзажистом, который положил начало анилиновому процессу для копирования технических чертежей, над новым фотопроцессом с применением серебра. Он был разочарован тем, что процесс на**

основе серебра не придает долговечности отпечаткам, и многие годы он работал над разработкой более удовлетворительного процесса фотопечати с применением платины. Он получил несколько патентов за разработку своего процесса платинотипии и получил награды от Королевского фотографического общества и Международной выставке изобретений. В число его интересов входил спектрографический анализ минералов и металлов, и он проделал множество оригинальных экспериментов с ними, но так и не опубликовал результаты этого труда.

#### **4.1.1.7 Первые искусственные волокна**

Еще одной сферой применения платины, которая сложилась в этот период – и продолжает развиваться в наше время – это ее использование в производстве первого созданного человеком волокна – искусственного шелка, или как его стали позже называть, вискозного шелка. Первоначальным изобретением мы обязаны химикам-консультантам из Лондона Чарльзу Фредерику Кроссу, Эдмунду Джону Бивану и Клейтону Бидлу, которые первыми получили ксантогенат целлюлозы из пульпы в 1892 году (28). Их патент был приобретен старинной фирмой шелкоткачества Кортдолдса, которая через несколько лет дальнейших разработок начала производить пряжу в Ковентри в 1904 году. Принцип процесса – устройство в форме шляпы-цилиндра с большим количеством аккуратно просверленных отверстий, через которые протягивается в волокна высокощелочной раствор вискозы в коагулирующей ванне с серной кислотой. Чтобы выдержать такие агрессивные условия и избежать истирания отверстий, от которых зависит размер и качество волокна, очевидным решением стало выбор в пользу платины для фильер, и хотя с тех пор чистую платину заменили некоторыми сплавами платины с родием или золотом, эта область применения осталась такой же, и много тысяч таких фильер применяются одновременно на современном заводе по производству вискозного шелка. Некоторое время Джонсон Матти поставляла только платину в листовой форме, но позднее взялась за производство фильер. Разработка прессов описано более подробно в трудах Дж. В. В. Хэрла и А. Джонсона (29).



Эта лабораторная демонстрация образования многонитиевой пряжи для искусственного шелка показывает закачку щелочного раствора ксантата целлюлозы через отверстия в фильере, погруженной в кисло-коагулянтный раствор. Только платина и ее сплавы могут выдержать такие высокочерезкоррозивные условия. Начавшись с 1904 года, в производстве искусственного шелка применяется теперь много тысяч таких фильер на любом одном заводе по производству вискозного шелка.

#### **4.1.1.8 Плавка и обработка иридия**

Плавка платины и ее сплавов в блочно-известковой печи успешно утвердилась, но плавка иридия при температуре  $2443^{\circ}\text{C}$  по-прежнему представляла трудности. В 1882 году работу над этой проблемой начал Генри Эдрю Кент, который до этого

работал на фирму Джона Харрисона из Клеркенвелла, которая занималась производством изделий из платины до смерти своего владельца в 1874 году. Кент, под влиянием Сэра Вильяма Крукса (1832-1919), выдающегося викторианского ученого и основателя Chemical News, в конце концов, смог расплавить чистый иридий в некоторых количествах и ковкой и прокаткой превратить его в листовую форму, и по просьбе Крукса изготовил несколько тиглей. Позднее Крукс прочитал доклад на заседании Королевского общества (Президентом которого он стал в 1913 году) «О применении тиглей из иридия в химических процессах», начав его так:

“Мне хотелось бы привлечь внимание химиков к огромным преимуществам использования тиглей из чистого иридия вместо платины в лабораторной практике. Благодаря любезности компании Джонсон и Матти у меня была такая возможность экспериментирования с тиглями из кованого иридия, и я пользовался одним из них на протяжении нескольких месяцев в обычных операциях количественного анализа в своей лаборатории”.

Он доложил, что его тигель из иридия выдержал плавку многих флюсов, включая каустическую соду, и на него не смогли воздействовать расплавленный свинец, цинк, никель, железо и золото. Крукс обогнал свое время, отстаивая применение иридия для этой цели; за последние двадцать лет они успешно и широко применяются для выращивания монокристаллов из оксидных расплавов для применения в электронике.



Один из иридиевых тиглей, изготовленных компанией Джонсон Матти для сэра Вильяма Крукса, который до сих пор хранится в компании. Их дела Генри Эндрю Кент, помощник Джона Селлона, который сыграл исключительную роль в первый период применения платины с 1875 по 1893 годы.

#### **4.1.1.9 Заключение**

Джордж Матти наконец ушел в отставку в 1909 году после карьеры продолжительностью в семьдесят лет. Он превратил аффинаж и изготовление платины из операции лабораторного масштаба в важную отрасль промышленности. Самые первые записанные цифры показывают, что продажа платины компанией Джонсон Матти в 1860 году составила около 15 000 унций, а к 1880 году увеличилась до 75 000 унций.

Он умер в 1913 году в возрасте 87 лет, и в передовой статье в Таймс можно было прочитать:

“ Смерть Джорджа Матти послужила нам для того, чтобы напомнить нам о той роли, которую редкие и драгоценные металлы сыграли в прогрессе практической науки во второй половине века.”

И далее шел отрывок, которым мы начали эту главу.

Его сменил на должности Президента компании Джон Селлон, человек, который разделял его решимость превратить Джонсон Матти в исключительную компанию в платиновой отрасли, многого добился прежде, чем умер в 1918 году, в год смерти Эдварда Матти также.

В курсе лекций по редким металлам, прочитанным в 1895 году в Королевском институте, Сэр Вильям Роберт-Остин воздал должное всем трем партнерам компании за многие годы труда. Ссылаясь на многочисленные экспонаты платиновых металлов, которые могла видеть аудитория, он сказал:

“Мы обязаны за эту замечательную выставку моим друзьям господам Джорджу и Эдварду Матти и господину Селлону, каждый из которых является членом великой фирмы металлургов. Вы должны обратить особое внимание на великолепную массу палладия, извлеченного из самородного золота, на иридий, расплавленный и прошедший прокатку, и на эти массы осмия и родия. Никакая другая нация в мире не может продемонстрировать такие образцы, как эти, и мы по справедливости гордимся ими” (31)

Преемником Джорджа стал его сын Перси Ст. Клер Матти (1862-1928), названный так в честь друга его отца и коллеги Сант-Клера Девилля. Он некоторое время учился в École Normale. После его смерти фирму унаследовал сын Эдварда Хей Витворт Пьер Матти (1876-1957), который до этого работал в тесном сотрудничестве со своим двоюродным братом Перси с платиной, и который был Президентом до самой своей смерти.

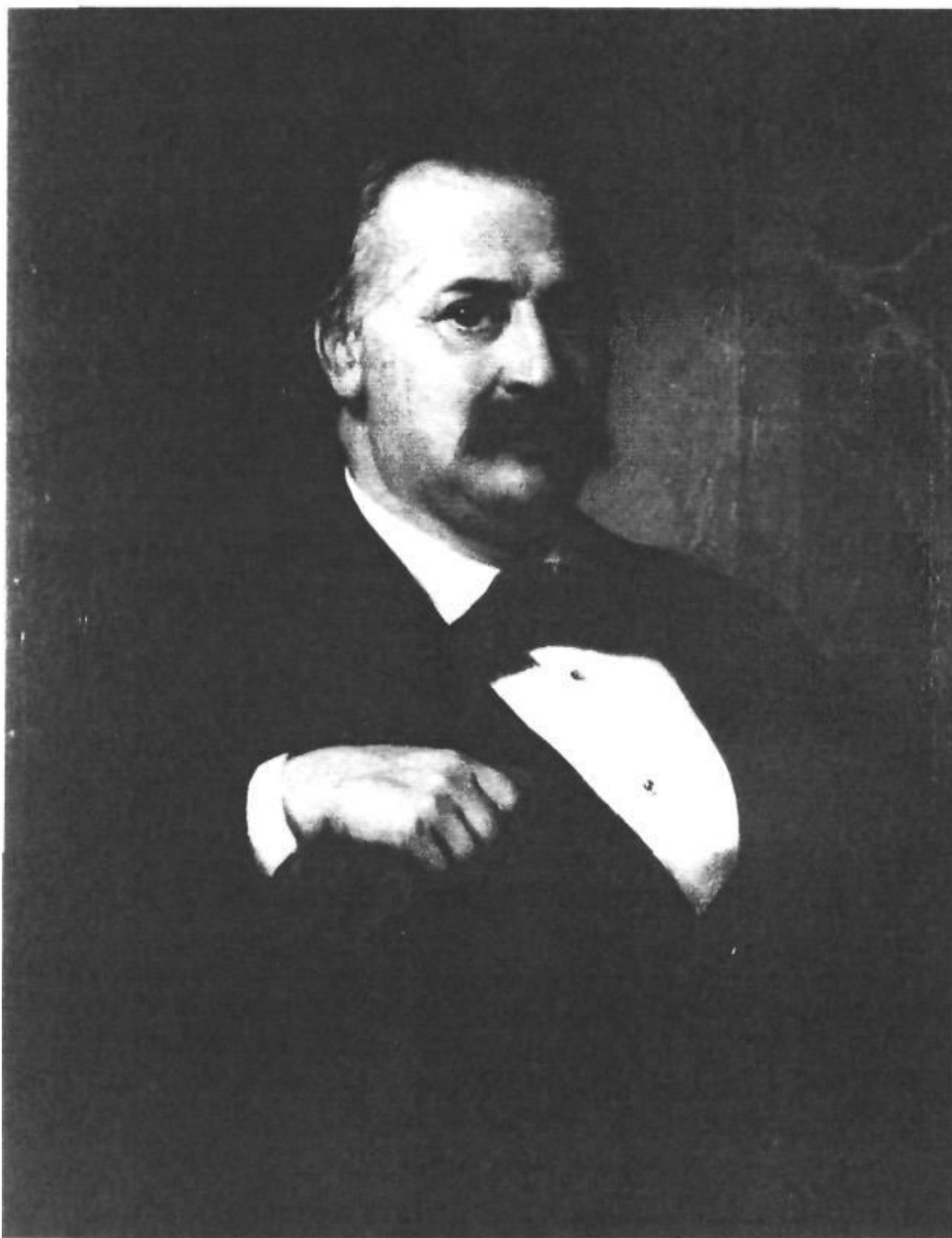
На фундаменте, который, не жалея труда, заложил Джордж Матти, его преемники смогли укрепить и расширить дело еще больше. Однако у них были конкуренты в континентальной Европе, как будет видно из следующей главы.

## Библиография к главе 16

- 1 A. J. Morin, *Comptes rendus*, 1874, **78**, 1502–1506
- 2 A. Perard and C. Volet, *Less Mètres Prototypes du Bureau International*, Paris, 1945, 7–25
- 3 G. Matthey, *Comptes rendus*, 1876, **83**, 1090–1091; H. Sainte-Claire Deville, *ibid.*, 1091–1093; H. Tresca, *ibid.*, 1093–1096; J. B. Dumas, *ibid.*, 1096–1097
- 4 G. Matthey, *Chem. News*, 1879, **39**, 175–177
- 5 G. Matthey, *Proc. Roy. Soc.*, 1879, **28**, 463–471
- 6 Letters of George Matthey in the possession of Johnson Matthey and Co. Limited
- 7 W. Petrie, British Patent 1528 of 1862
- 8 M. Prentice, British Patent 4391 of 1875
- 9 A. Nemes, *Chem. Zeitung*, 1913, **37**, 237
- 10 B. Silliman, *Eng. and Min. J.*, 1878, August 31, 147–148
- 11 M. S. Salomon, A.E. and C.I. Reporter, 1926, February
- 12 E. Davy, British Patent 7719 of 1838
- 13 S. F. B. Morse, U.S. Patent 1647 of 1840
- 14 W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 1845, **27**, 442–445
- 15 W. E. Staite, British Patent 12,212 of 1848
- 16 A. W. Hittorf, *Ann. Phys. (Wiedemann)*, 1883, **20**, 705–755; **21**, 90–139
- 17 J. Elster and H. Geitel, *Ann. Phys. (Wiedemann)*, 1887, **31**, 109–126
- 18 T. A. Edison, *Engineering*, 1884, December 12, 553
- 19 J. A. Fleming, *Phil. Mag.*, 1885, **20**, 141–144
- 20 J. A. Fleming, *Proc. Roy. Soc.*, 1905, **74**, 466–487
- 21 A. R. Wehnelt, *Ber. Phys. Med. Soz. Erlangen*, 1903, 150–158
- 22 H. J. Round, British Patent 6476 of 1915
- 23 D. Clerk, British Patent 3045 of 1878
- 24 D. Clerk and G. A. Burls, *The Gas, Petrol and Oil Engine*, London, 1913, Vol II, 271–272
- 25 G. Daimler, British Patent 4315 of 1885
- 26 F. R. Simms, personal communication, July 1942
- 27 W. Willis, British Patents 2011 of 1873, 2800 of 1878, 1117 of 1880 and 1681 of 1887
- 28 C. F. Cross, E. J. Bevan and C. Beadle, British Patent 8700 of 1892
- 29 J. W. S. Hearle and A. Johnson, *Platinum Metals Rev.*, 1961, **5**, 2–8
- 30 W. Crookes, *Proc. Roy. Soc.*, 1908, **80A**, 535–536
- 31 W. C. Roberts-Austen, *Proc. Roy. Inst.*, 1895, **14**, 497–520







**Карл Хереус**

**1827 – 1904**

**Потомок древнего рода аптекарей Хереус изучал химию у профессора Велера в Геттингене и в 1851 году основал свое аффинажное предприятие Platinschmelze W.C. в Ханау, которое оставалось под его контролем и после его ухода на пенсию в 1889 году.**

## 17 Развитие отрасли платины на Европейском континенте

*“Я занимаюсь аффинажем и обработкой платины уже более шестнадцати лет, и всегда применяю метод, который прославленный Волластон довел до совершенства”*

*Пьер Августин Квок, 1833*

Создание эффективной отрасли платины во Франции началось с приобретения, вскоре после падения Наполеона и восстановления испанской монархии, накопленного запаса самородной платины, для которой без Шабани и Пруста, испанцы не могли найти применения, неким Пьером Августинном Квоком (1778-1851). Квок родился в деревне Тенсе к югу от Сан –Этьена, и служил во Французской революционной армии на Рейне, а затем принимал участие в итальянской кампании Наполеона. После восстановления мира после Кампо Формио, он вернулся к гражданской жизни, работая в местном правлении, и затем в 1801 году был адвокатом в Лионе, где познакомился со своим будущим партнером Кутурье, с которым они совместными усилиями создали торговое дело в 1807 году. Квок много путешествовал в ходе своей коммерческой деятельности, посетив Германию, Ближний Восток, Италию, и, прежде всего, исколесив всю Испанию, где периодически жил какое-то время.

В одно из последних посещений Испании он вел переговоры о покупке примерно 1000 килограммов самородной платины, которая была вывезена из Новой Гранады Испанскими властями и для которой уже на протяжении какого-то времени у них не было ни метода аффинажа, ни перспектив применения.

Есть доказательство, что Квок был знаком с Вукленом в период времени, связанный с Монетным двором в Париже, и что он предоставил им несколько образцов этого самородного материала. Также ясно, что фирма Квока и Кутурье переехала в Париж; оба партнера стали членами Société d'Encouragement в 1817 году, упоминаясь в списках как купцы, имеющие один адрес на Ру де Менард. Их договор на аффинаж

огромного количества платины с Жаном Роббером Бреаном (1775-1850), еще одним пробирером Монетного двора, хорошего знакомого Вуклена, который дал ему рекомендацию, был описан в главе 10. Результатом стало получение больших слитков и изготовление во Франции первых котлов для производства серной кислоты, а спустя короткое время и завоевание доминирующего положения ведущих производителей платины во всем мире и во Франции, которое они, как и их последователи, удерживали почти целый век.

Бреан не только с успехом применял аффинаж, но и также разработал технику кузнечной сварки, чтобы избежать своей прежней процедуры - пайки с золотом, и к февралю 1817 года он и Квок с Кутурье смогли предъявить Société d'Encouragement котел для серной кислоты емкостью 162 литра, и обе стороны получили рекомендательный отзыв от Общества за свои успехи, а также за то, что уменьшили цену на платину.

Однако эта ассоциация просуществовала недолго. В 1819 году Бреан основал свой собственный заводик и линию прокатки на Монмартре, продолжая выпускать там котлы, и более крупное аффинажное предприятие на Пляс ду Коммерс в пригороде Греннеля рядом с производством М.Н. Десмотиса, который вскоре после этого стал партнером Бреана. Квок и Кутурье продолжали работать на улице Ришелье, а затем переехали на улицу Лулли. В 1820 году Волластон сделал запись в одной из своих тетрадей, указывая цену на платину от "Квока, Кутурье и Ко." и упомянул изготовленный ими сосуд емкостью 300 литров и весом 776 унций (2).

В 1833 году в письме в журнале *Journal fur Technische Chemie* (3) Квок и Кутурье опровергали утверждение, что их платина содержит мышьяк, и включили фразу, приведенную в начале главы. Это утверждение, тем не менее, не могло быть правдой, поскольку процесс Волластона стал известным публично лишь в 1929 году, и без сомнения в первые годы своей работы они основывали свои методы производства на методах Томаса Кока и Ричарда Найта.

В 1837 году имя Бреана больше не упоминается, поскольку, несомненно, он был очень занят на Монетном дворе, где, в конце концов, он стал Директором в 1846 году, и на его место пришел некий Монреле, а Квок в предыдущем году основал свое собственное торговое предприятие в Марселе и стал также депутатом в своем

родном департаменте де ла Хаут Лур. В 1845 году фирма стала называться «Десмотис, Морин и Шапуи», которые стали последователями Бреана, Монреле, Квока и Кутурьер, продолжая направление работы периода перед 1854 годом.

Их последующая история несколько запутана и трудно поддается хронологии, поскольку фирма несколько раз пережила смену названия и партнеров. Ничего не известно о Морине; было два брата - Проспер и Андре Шапуи, второй из них был также производителем платины и продолжал дело до 1860-х, выставляя изделия из платины на Лондонской выставке в 1862 году.

### **3.1 Два Квенессена**

Примерно в 1856 году в компании Десмотиса появился Франсуа Адриен Квенессен (1813-1889), которому суждено было достичь больших успехов в качестве партнера, а позднее его сменил сын, управляя делами компании многие годы. Квенессен ранее изготавливал платину за свой собственный счет на улице Булои, а в шестнадцатой главе упоминалось, что именно он поразил Джорджа Матти, продемонстрировав химическую установку на Выставке 1851 года. В отчете Жюри по этому случаю было написано: (4)

Квенессен (Франция, номер 1683). Это экспонент находится в первых рядах на выставке химической аппаратуры, демонстрируя платиновый перегонный куб для серной кислоты емкостью 250 пинт, изготовленный из цельного куска, без шва или припоя, также длинные платиновые трубы, изготовленные бесшовным образом, а также тигли, капсулы и так далее, все выполненные с величайшей аккуратностью и выглядят изделиями самого законченного и утонченного свойства. Среди изделий, представленных на выставке Квенессеном, есть аппаратура для дистилляции фтористоводородной кислоты, имеющая совершенно законченный и идеальный вид. Медаль Совета присуждена мосье Квенессену."

В том же году Квенессен получил французский патент за изготовление платинового сифона автогенной сваркой, (5) гораздо дешевле, чем сифоны, изготовленные пайкой, для декантирования серной и других кислот. По его возвращению домой за медалью Лондонской выставки последовала еще одна награда – крест от Ордена

почетного легиона, и стало очевидно, что он завоевал себе репутацию ведущего производителя платины. В 1855 году он выставил платиновый котел на Парижской выставке под именем “And. Quennessen et Cie” (6), но примерно в это время он стал служащим компании Десмотиса, а позже эта фирма стала называться “Десмотис, Шапуи и Квенессен”, располагаясь по-прежнему на Монмартре.

В более ранних статьях Девилля и Дебрея, посвященных плавке платины они выразили свою благодарность Десмотису и Шапуи и отдельно Квенессену за то, что те щедро снабжали их платиной, а в 1859 году они зарегистрировали лицензионное соглашение на свои патенты с Десмотисом, Шапуи и Квенессеном как с единой организацией. В 1862 году под этим же названием они предъявили на Лондонской международной выставке впечатляющий выставочный образец платины расплавленной, прошедшей кузнечную обработку и ковку и в химическом соединении” (7).

В 1870-х годах это название сменилось снова на “Десмотис, Квенессени Ле Бран” и под этим новым названием они изготавливали котлы для производства серной кислоты, внося некоторые усовершенствования в конструкцию, которую уже представил Джордж Матти и группа его инженеров-химиков, выставив их в Париже в 1878 и 1879 годах. Французская компания вела активную деятельность в производстве платины для применения во всех развивающихся сферах производства: зажигательные трубки для первых автомобилей, токовых вводов для ламп накаливания и платиновые соединения для фотографии, а также, естественно, удовлетворяя обычные потребности в лабораторной аппаратуре, в то же время производя палладий в различных формах и родий, иридий, осмий и рутений для научно-исследовательского применения.

В то время как французская компания конкурировала с Джонсон Матти только в ограниченных пределах, в частности, в области производства котлов для получения серной кислоты, они вели прямую и острую конкурентную борьбу за удовлетворение своих потребностей в природной платине. Помимо нерегулярных поставок из Колумбии единственным источником платины была Россия, где, как вы помните, в 1846 году прекратилась чеканка монет, а остатки запасов были переданы в Государственный банк. Когда в 1851 году Джордж Матти заключил соглашение с графом Демидовым, то было оговорено условие, что аналогичное соглашение

должно быть заключено и с французской аффинажной компанией, и Джонсон и Матти приложили все усилия, чтобы привлечь к этому внимание Десмотиса, Морина и Шапуи, предлагая, чтобы они сделали заявку. После некоторых колебаний они решили сделать это, и заключили аналогичное соглашение с Демидовым, которое продолжалось удовлетворительным образом до начала Крымской войны в 1854 году. Когда был восстановлен мир в 1856 году, бизнес в России по-прежнему было чрезвычайно трудно вести из Англии, и граф Демидов заключил ряд двухлетних контрактов на поставку платины Парижской компании. Лишь в 1872 году, как было написано в предыдущей главе, Джон Селлон смог закрыть весьма выгодную сделку с Российским государственным банком, по которой Джонсон Матти забирали весь оставшийся запас платины в различных формах, включая монеты и отходы. Адриен Квеннессен искал возможности заключения аналогичного соглашения, но напрасно, и его фирма испытывала проблемы с поставкой платины. Приехав в Лондон на переговоры, он получил предложение (и принял его) о поставке половины огромного количества металла, которое было приобретено, таким образом завязалась длительная дружба между двумя фирмами, которые теперь имели достаточно металла в своем распоряжении.



**который уже к этому времени вел исследование по платиновым металлам в École Normale, вошел в фирму, и затем она приняла вид, который вы здесь можете видеть.**

У Адриена Квеннессена был сын Луи, который изучал химию у профессора Эмиля Леди (1855-1904) в École Normale, оставшись затем в аспирантуре, и в этом ему повезло, поскольку он стал частью почти апостолической преемственности в химии и металлургии платиновых металлов. Квеннессен-старший периодически посещал лабораторию Девиля в ходе разработки процесса плавки платины и сплавов с ней, и был хорошо знаком с ним и Дебреем. Один из студентов Девиля Альфонс Жоли (1845-1897) стал директором химической лаборатории École Normale, перейдя в подчинение Дебрея после смерти Девиля, и представил ряд научных статей в Академию наук за следующие несколько лет. Первая из них, написанная в 1888 году, совместно с Дебреем, была посвящена рутению и его соединениям, а его самостоятельные статьи были также посвящены тому же предмету и атомному весу рутения, соединениям иридия и атомному весу этого металла, и соединениям осмия (8). Леди, получив докторскую степень после защиты в 1889 году диссертации о химических соединениях родия (9), начал сотрудничать с Жоли в области некоторых исследований, сначала по отделению платиновых металлов, по атомному весу палладия, и затем по комплексным соединениям платиновых металлов (10). После смерти Жоли в возрасте всего пятидесяти двух лет Леди продолжал его исследования по химии платиновых металлов и их отделению (11), и с ним вместе в 1901 году проводил исследования младший Квеннессен, и результатом такого сотрудничества стало три статьи по экстракционной металлургии и аналитическим методам (12). К сожалению, Леди также умер преждевременно, но Луи Квеннессен продолжал самостоятельно работать в том же направлении исследований, представив несколько работ в Société Chimique de Paris по абсорбции водорода палладием, по отделению иридия от платины и по соединениям иридия (13).

Таким образом, он уже был хорошо вооружен знаниями и опытом перед тем, как начать работать в семейном бизнесе, который снова сменил название, поскольку старший Квеннессен умер в 1880-х годах, - теперь он назывался «Десмотис Лемар», последнее имя в названии представляло вдовую дочь Адриена Квеннессена. В 1907

году фирма была реорганизована в «Десмотис, де Бельмонд, Лежендр и Ко., преемники де Десмотис и Ко.». Имя де Бельмонд в названии принадлежало зятю Десмотиса, человека богатого, но не имеющего технических знаний, а Лежендр был секретарем компании, мадам Лемар осталась крупным акционером.

### **3.1.1 Комптор Лион-Алеманд**

К сожалению, начало войны 1914 года стало жестоким ударом для компании. Аффинаж и обработка платины были их единственным видом деятельности, а Россия – их единственным поставщиком сырьевого материала. На какое-то время небольшие количества были обеспечены, но революция в России положила этому конец, и в 1917 году они пошли на добровольную ликвидацию. Последним вкладом Луи Квеннессена в научную литературу стала его большая статья, в которой подводились итоги истории платиновых металлов, их появления, минералогии и методов анализа, опубликованная в том же году (14).

В 1919 году акции, принадлежащие Квеннессену и Лежендру, за исключением акций мадам Лемар, перешли в компанию Комптор Лион-Алеманд. Она была основана в Париже в 1800 году Джозефом Алемандом, затем в компанию вошла его дочь; бывшая замужем за неким Лионом, она стала преемником своего отца в 1813 году, продолжая вести дела вместе со своими тремя сыновьями до 1826 года, затем фирма имела название Комптор Вюв Лион-Алеменд до 1880 года, когда она получила современное название. В 1925 году после смерти мадам Лемар ее пакет акций в компании Квеннессена был также приобретен, и в том же году фирма Комптор Лион-Алеманд также приобрела компанию по производству слитков и платины Маре Боннин Лебель и Ко., которая была основана в 1810 году, став таким образом единственной французской компанией по аффинажу платиновых металлов. Расположившись на Ру де Монморенси в Париже, они продолжают работать и сейчас и остаются одной из ведущих компаний платины в мире.

### **3.2 Фирма Хереус**

1851 стал замечательным годом в истории платины. Образовалось не только партнерство Джорджа Матти и Джонсона, которое стало вести еще более активную



деятельность после демонстрации Большой выставке в Лондоне экспонатов, созданных его французским конкурентом Квеннессеном. Кроме того, появился новый участник, на этот раз в Германии, в лице Вильгельма Карла Хереуса.

С 1660 его предок Исаак Хереус был уже известным фармацевтом в Ханау, ведя торговлю под вывеской “Белый единорог” на Нойштэдте Макрт и служа Двору Графа Ханау. Молодой Вильгельм Карл первым получил образование фармацевта и отец затем отправил его изучать химию у профессора Фридриха Вёлера в Геттингбурге. Вернувшись для того, чтобы взять в свои руки управление семейным бизнесом, он понял, что его мысли недостаточно заняты фармацевтической практикой, и сначала занялся химическими препаратами, построив себе лабораторию, затем принялся за аффинаж скрапа и отходов драгоценных металлов, полученных от многочисленных золотых и серебряных дел мастеров, проживающих в городе, возвращая им чистый металл, в том числе и платину в небольших количествах.

Его интерес к этому металлу вылился в создание аффинажной компании W. C. Heraeus Platinum Refinery в 1851 году, когда ему было всего лишь двадцать четыре года, а через шесть лет он узнал о новой технологии плавки, предложенной Девиллем, благодаря другу Девилля и своему старому учителю Вёлеру. В том же году появилось скромная реклама на последней странице *Annalen*, издаваемого Поггендорффом;

#### **W. C. Heraeus в Ханау**

**Владельцы компании аффинажа платины, палладия, золота и серебра; занимаются поставками обработанной платины на 20 процентов дешевле, чем было обычной практикой в Германии, а именно:  $466\frac{2}{3}$  гульденов за килограмм, со скидкой 3 процента при заказе целого килограмма и 5 процентов за три килограмма. Тарифы за изготовления низкие (15)**

В своем процессе аффинажа Хереус применял растворение самородной платины в царской водке в закрытом сосуде под давлением. Этим методом растворение шло более полно и быстро; раствор затем выпаривали до сухого состояния и остаток нагревали до 125°C, восстанавливая хлориды палладия и иридия до более низкой валентности и предотвращая их испарение при обработке вновь растворенного материала хлоридом аммония. Затем осадок подвергали прессованию, разбивали на части и затем плавил в известковой печи (16).

Еще в 1862 году Девилль и Дебрей сообщали:

“Теперь применяется новый процесс литья платины, изобретенный Хереусом, производителем из Ханау, который, по совету своего прославленного учителя и мастера мосье Вёлера, уже несколько лет применяет процессы, уже описанные нами в литературе, по обработке платины, но которые, в руках талантливого производителя и просвещенного химика уже были упрощены и усовершенствованы, как мы и предполагали. Мосье Хереус выливает платину в железные изложницы, от которых мы отказались, но он устраняет все неудобства, связанные с плавкостью железа, поместив на дно изложницы лист платины в 1 миллиметр толщиной, который принимает на себя первую часть расплавленного металла”.

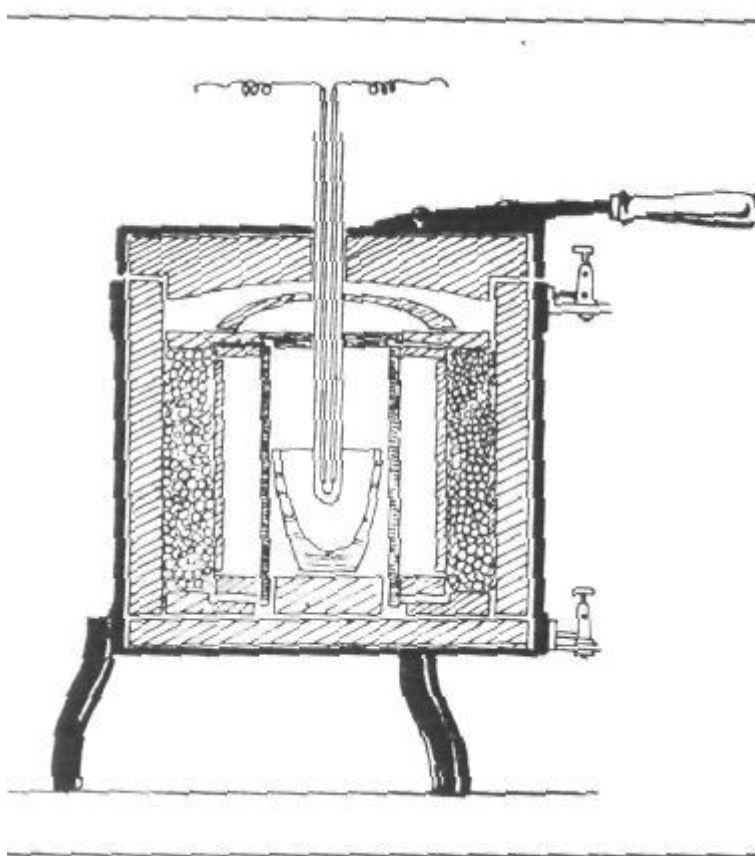
Платиновые слитки весом 2 килограмма каждый проковывал местный кузнец на наковальне, затем в своей лаборатории Хереус и его люди выполняли прокат этой платины – “очень тяжелую часть работы”, а изготовление тиглей и другого вида оборудования выполняли городские мастера медных и золотых дел. (18). В 1857 году Хереус впервые отправил на экспорт 30 килограммов прутков, листового проката и проволоки в некую фирму в Нью-Йорк, а его общий объем продаж за 1859 год составил 59 килограммов, увеличившись до 400 к 1879 году, а еще через 10 лет составил более 1000.



**Старая аптека “Белый единорог”, в которой семья Хереус вела торгово-промышленную деятельность с семнадцатого века, стала первым помещением, в котором проводился аффинаж платины, в 1851 году. Позже в Ханау были построены более современные производственные помещения.**

Хереус не был удовлетворен чистотой платины и занимался изучением методов получения более чистого продукта и подготовкой других металлов платиновой группы отдельно и в больших количествах. В своей работе, он, по-видимому, придерживался тех же направлений, что и Девилль и Дебрей, а также Джордж Матти,

описываемых в двух последних главах этой книги, но его прогресс шел довольно медленно, и лишь в 1891 году он смог сообщить об успехе, но, к сожалению, он не предоставил никакого анализа для сравнения с анализами Девиля и Матти. Эта работа была выполнена при сотрудничестве Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, который перед этим был учрежден в Карлоттенбурге Вернером Сименсом, и которым руководил Германн Гельмгольц (19). В ходе этого исследования он также изучал сплавы платины с иридием и родием и ему удалось протяжкой получить проволоку из металла с содержанием 40 и даже 50 процентов легирующих элементов.



Одним важным видом продукции, введенным компанией Хереус примерно в 1900 году, стала электропечь с платиновой намоткой, в которой можно было получить в лабораторных условиях чрезвычайно высокие температуры. Здесь вы видите одну из первых конструкций, предназначенных для определений точек плавления, а за ней вскоре последовала горизонтальные трубчатые формы, способные получить температуру до 1500°C.

Конкуренция со стороны Хереуса стала значительной вскоре после того, как он приступил к своим производственным операциям и присоединился к британским и французским компаниям по производству платиновых котлов для концентрации серной кислоты, однако, полагая, что можно достичь лучших результатов, нанеся на платину слой золота. Он сумел сделать это, наливая расплавленной золото на поверхность платиновых болванок нагретых до температуры выше точки плавления золота, и прокатывая в листы (20).

У Вильгельма Карла Хереуса было два сына – Вильгельм (1860-1948) и Генрих (1861-1910), которые, после того, как их отец отошел от активной работы, взяли бизнес в свои руки в 1889 году и продолжали укреплять и наращивать фундамент, который он заложил. Оба имели профессию фармацевтов; Вильгельм также изучал химию, а Генрих – металлургию, и оба уже были увлечены аффинажем и обработкой платины на предприятии своего отца. В 1890 году в компании появился доктор Ричард Кюх (1860-1915), физик, которому суждено было внести важный научный вклад в процветание компании, в том числе производство платины высокой чистоты.

Очень долгий период работа с платиной велась в старом здании аптеки, которую вы видите на иллюстрации, и в которой Исаак Хереус сумел утвердиться как фармацевт в 1860 году, но, естественно, это здание быстро стало тесным, и с 1891 по 1896 было построено новое здание в окрестностях Ханау. Здесь они смогли расширить механическое производство платины и ее сплавов и удовлетворить новые потребности, которые возникли в связи с появлением телеграфа, электрического света и системы зажигания на первых двигателях Дамлера. Немного позже, в 1891 году, они первыми создали конструкцию и изготовили платиновые нагревательные элементы в электропечах для лабораторного применения при температурах вплоть до 1500°C (21). Подробный отчет об этой разработке представил доктор Р. С. Макензи в *Platinum Review* (22).

В 1919 году этот бизнес превратился в компанию с ограниченной ответственностью, с двумя братьями, став вместе с Ричардом Кюхом и шурином Вильгельма Чарльзом Энгельгардом, их американским агентом, директорами.

В 1951 году Компания Хереус отметила свой столетний юбилей публикацией небольшой книги (18) и более значительной технической работой, состоящей из

статей ученых-исследователей, который открывала юбилейная статья профессора Вальтера Герлаха, ректора Менхенского университета. Компания продолжает оставаться лидером аффинеаженого производства платины, а в числе ее директоров по-прежнему есть члены семьи.

### **3.2.1.1 Семейное предприятие Ройслеров**

Еще одним крупным германским конценом, учрежденным на несколько лет позже компании хереус, но корнями уходившее в далекую историю, начинаясь с Фридриха Эрнста Ройслера, смотрителем на Монетном дворе, который в то время вносился открылся в городе Франкфурте-на Майне, в связи с учреждением государственного аффинажного предприятия. Он был назначен на эту должность в 1841 году после консультаций с его отцом Иоганном Гектором Ройстером (1779-1862), который возглавлял Монетный двор Великого герцога в Дармштадт, на который свободный Императорский город Франкфурт был вынужден был размещать свои заказы на чеканку монет, поскольку их собственный монетный двор был слишком старым.

Младший Ройстер изучал естественные науки и технику в Мюнхене и также имел возможность воспользоваться опытом своего шурина Фридриха Ксавьера Гендля, главного аффинера Баварского королевского монетного двора. Он также работал на монетном дворе Дармштадта и провел некоторое время на монетных дворах Вены и Парижа. Следовательно, он имел высокую квалификацию для назначения на свою новую должность и всего через два года Городской совет решил дать ему в аренду завод и здания их аффинажного предприятия золота и серебра, все это должно было работать за его собственный счет, но он должен был по-прежнему отвечать перед ними за выпуск монет. Протокол с записью этого необычного разделения ответственности описывает Ройслера как «человека, репутация которого и степень доверия к нему не оставляла желать лучшего», а само аффинажное предприятие далее описывалось как

«такая деятельность, которая всегда работает более активно и с большим энтузиазмом за счет частных лиц, а не как национализированное предприятие».

Аффинажный бизнес вскоре вырос до такой степени, что Ройслер вынужден был искать новую площадку для расширения производства, и он построил химический

завод на клочке земли, который он приобрел для этой цели – это место до сих пор можно увидеть в самом центре современной территории компании во Франкфурте. Новый аффинажный завод перерабатывал большие количества изъятых из обращения монет, а также сырое серебро с содержанием золота из месторождений свинца на Рейне. Восстановление небольшого количества платины, содержащейся в золотых и серебряных монетах началось во время 1850-х, а через несколько лет было восстановлено несколько килограммов из шлака, полученного после плавки золота с селитрой, хотя некоторые платиновые металлы были потеряны, когда золото растворяли в царской водке и снова осаждали с сернокислым железом. Кроме того, платину восстанавливали из отработанного лабораторного оборудования.

Успешная кампания 1866 года, предпринятая Бисмарком, для объединения Германии под управлением Хоэнцоллернской династии, принесла изменения в дела Ройсслера. Франкфурт потерял свой статус свободного города, монетный двор перешел под контроль Пруссских властей, и какое-то время казалось, что аффинажное предприятие прекратит свое существование, но ввиду его важности, для экономического благосостояния Франкфурта, наконец было восстановлено, но управление им было отделено от управления монетным двором. Ройсслер соответственно приобрел аффинажное предприятие и немедленно перевел его двоим старшим сыновьям, сохранив свою должность на Монетном дворе до своего ухода на пенсию в возрасте шестидесяти лет в 1873 году. Через шесть лет после этого монетный двор окончательно был закрыт.



**Фридрих Эрнст Ройсслер**  
**1813-1883**

Хозяин монетного двора, который в то время работал в вольном городе Франкфурте. Ройслеру Городской совет предложил принять на собственный счет связанный с монетным двором аффинажный завод, оставаясь в то же время ответственным за выпуск монет. Аффинажное предприятие процветало и позднее стало ядром, из которого вырос названием "Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler", основанное в 1873 году и которое теперь известно как DEGUSSA.



Аффинажное предприятие снова учреждено под названием “Фридрих Ройсслер и СыновьяЭ, а двумя его сыновьями были Иоганн Гектор Ройсслер (1842-1915) и Генрих (1845-1924). Гектор, выпускник Академии горного дела в Фрайберге, и затем изучал химию у Велера в Геттингберге, получив степень доктора в 1866 году, а его диссертация посвящена двойным цианидам платины и палладия. Были внесены некоторые технические изменения, объем производства возрастал, и к 1873 году было решено преобразовать бизнес с компанией с ограниченной ответственностью, которая стала известна под названием “Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler”.

Прогресс в восстановлении платиновых металлов был основан на предложении, выдвинутом профессором Максом Петтенкофером (1818-1901) Мюнхенского университета, который раньше служил на монетном дворе там и стал другом Фридриха Ройсслера. Заменяв хлористое железо сернокислым железом, платиновые металлы отделяли более легко и в большем количестве из остатков аффинажа золота. Описание всего сложного процесса было дано Людвигом Опифициусом (1849-1910), который начал работать мальчиком под руководством Фридриха Ройсслера в 1865 году, став управляющим аффинажного производства через десять лет (23). К концу 1880-х каждый год получали около двадцати килограммов платины и примерно один килограмм палладия.

Внедрение электролитического процесса Волвилля в аффинаж золота в 1896 году ознаменовал еще один шаг вперед в восстановлении платиновых металлов. Их собирали на анодные шламы, которые затем обогащали и отдельные металлы отделяли и аффинировали до состояния высокой чистоты. Тем временем, уделяли внимание изготовлению платины и ее растущему применению в промышленности и исследовании. Одним рынком сбыта, к которому проявил интерес Генрих Ройсслер, стало подготовка растворов с содержанием платиновых металлов для украшения посуды и стекла, и в 1885 году он описал свои формулировки в статье, представленной в журнал по керамике «Sprechsaal» (24).

В 1901 году братья Генрих и Гектор вышли из состава совета директоров, хотя первый остался в комиссии по надзору, до его смерти в 1924 году, но семья Ройсслер по-прежнему многие была представлена сыновьями или племянниками.



Cnh 327

Герних Ройслер

1845-1924

Второй сын Фридриха Генрих Ройслер сначала изучал металлургию в Горной академии Фрайберга и затем химию у Велера в Геттингене. Со своим старшим братом Гектором оба стали директорами ограниченной компании, основанной в 1901 году.

В 1928 году тогдашним директором показалось, что довольно длинное и сложное название вполне можно упростить, и именно тогда появилось сегодняшнее название DEGUSSA. Дальнейшие успехи этого международного предприятия стали предметом нескольких публикаций по случаю их столетнего юбилея в 1973 году (25).

## Аффинажное предприятие Siebert Platinum

Другим предприятием, которое начало работать для обслуживания ювелирной отрасли в Ханау но затем перешло на аффинаж платины в 1881 году, было основано Вильгельмом Зибертом (1862-1927). Он был сыном производителя коробок для сигар Георга Зиберта (18356-1909), который начал перерабатывать скрап от местного золотых дел мастера чв 1864 году. Вильгельм познакомился с методами анализа в период, проведенный в компании из Пфорцхайма «Доккото Рихтер и Ко.» и по возвращению домой начал экспериментировать с обработкой платины, сначала из остатков золотых дел мастеров, затем используя часть российских монет и другой материал, который приобрела компания Джонсон Мати.

Новое аффинажное предприятие оказалось успешным и процветающим еще долго после 1884 года, когда Вильгельм Зиберт посетил Россию и заручился обещанием поставок платинового концентрата с Урала на долгосрочной основе.

Позже он записал, что:

“Мы занялись аффинажем самородной платины и производством платины самой высокой чистоты, которую можно было достичь, и в максимальных количествах. Это доставило нам много работы и волнений по поводу бесчисленных неудач, которые пришлось преодолевать».

В 1889 году младший брат Вильгельма Жан Зиберт (1870-1925) присоединился к бизнесу, и ему удалось расширить рынок платиновых продуктов, естественно, включая и проволоку для токовводов для электрических ламп, контактов телеграфа и телефона, трубки зажигания как внутри страны, так и за рубежом. Изготовление котлов для производства серной кислоты также было предпринято, и в 1893 году появилась статья, описывающая улучшенную конструкцию каскадного аппарата (27)

Связи между компанией Зиберта и “Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt” были тесными с начала производства в первой компании, и в 1906 году

последняя стала акционером. Это дало возможность Зибертам расшириться, одновременно обеспечив Ройсслерам большой доступ на рынок аффинированной платины. В 1921 году эта доля увеличилась до 50 процентов и фирма зарегистрировалась как компания с ограниченной ответственностью – G.Siebert G.m.b.H., в Ханау, которая была полностью куплена DEGUSSA в 1930 году. Год спустя, в ознаменование пятидесятилетней годовщины, компания опубликовала ценный труд «Festschrift», в который были включены многие научные статьи, написанные как сотрудниками компании, так и видными академиками, такими как Оствальд и Тамман (26).

Завод в Ханау стал штаб-квартирой металлургического производства Defussa, выпуская широкий ассортимент продукции, изготовленной из платины и ее металлов-спутников. Затем в 1975 году в Вольфганге вблизи Ханау был построен совершенно новый завод, и пирометаллургическое и химическое производство было переведено туда, вместе с современным научным отделом, предоставляя самую крупную базу такого рода в континентальной Европе.



Вильгельм Зиберт  
1862-1927

Имея сначала практику пробирера в Пфорцхайме, Зиберт начал работать с платиной в 1881 году и после визита в Россию в 1884 году для того,, чтобы обеспечить поставки самородной платины Урала, он успешно расширял деятельность по ее аффинажу и применению. Фирма Зиберта позже была поглощена DEGUSSA.

## Изменения в Нидерландах

Многие годы потребности в платине в других европейских странах удовлетворялись из хорошо установленных источников, которые цу́же были описаны, но позднее в отрасли возникло два новых предприятия – в Голландии и Бельгии соответственно, оба из которых первоначально были аффинажными предприятиями золота и серебра.

В 1827 году Ханс Хальбс Дрифхаут основал небольшой заводик по аффинажу золота в деревне Балък во Фрисланде, затем его дело унаследовал его сын Виллем, который переехал в Амстердам в 1886 году, затем бизнес стал известен как H. Drijfhout and Zoon, включая в себя мощности по прокатке и волочению. Позже он начал браться за аффинаж платины в относительно малом масштабе, но в 1927 году компанию поглотила парижская компания Комптор Лион-Алеманд и они стали их филиалом в Амстердаме.

Брюссель был также центром ювелирной отрасли в девятнадцатом веке, и в 1864 году Антуан Повелс, предвидя необходимость оказания услуг по восстановлению скрапа золота, серебра и платины, учредил такой бизнес в 1864 году, поставляя ювелирам аффинированные металлы. Антуан умер в 1906 году, и его сыновья Фердинад и Франсуа унаследовали его дело, развили и расширили бизнес, который теперь известен как Pauwels Freres, куда вошло производство платины и ее сплавов и соединений во всех формах, требуемых в промышленности. В 1961 году компания стала частью организации Джонсон Мати.

## Международный научно-исследовательский институт

В 1921 году по совместной инициативе трех заинтересованных групп – города Швебиша Гмюнда, департамента Вюрттемберга и промышленных компаний, занимающихся аффинажем и изготовлении благородных металлов Германии, была основана научная организация, исключительно связанная с

этими металлами и единственная такого рода в мире – Forschungsinstitut für Edelmetalle.

Город Швебиш Гмюнд, расположенный в пятидесяти километрах от Штутгарта, был выбран местонахождением Института, главным образом по той причине, что был одним из трех немецких центров отрасли благородных металлов, а двумя другими были Ханай и Пфорцхайм, а во-вторых потому, что в городе уже была учебное заведение для подготовки мастеров – Staatliche Höhere Fachschule für die Edelmetallindustrie, в котором можно было разместить вносый образованный институт и в котором члены его штата могли бы принять участие в обучении.

Первыми тремя директорами Института в первые годы стали доктор Рудольф Фогель из Университета Геттингена, затем доктор Ганс Мозер, директор государственного монетного двора в Штутгарте, и позднее доктор Дж. А.А. Лерокс.

В 1928 году молодой металлург, только что получивший степень доктора философии в Университете Мюнстера, стал работать в Институте членом-корреспондентом; шесть лет спустя он был назначен его директором, и его связь с Институтом продолжается и по сей день. Конечно, этим человеком является доктор Эрнст Рауб, который имеет исключительно широкое международное признание в этой области.

Под руководством доктора Рауба начавший огромный вклад в физическую металлургию платины и других благородных металлов, и в 1935 году была опубликована первая статья из длинного ряда исследовательских работ по диаграммам равновесия платиновых сплавов. С того времени в Институте появилось еще огромное количество работ как по системам сплавов, так и по электроосаждению платиновых металлов. Институт продолжает выполнять как базовую работу, финансируемую правительственными министерствами, так и специальную работу по контрактам, финансируемую национальными и международными компаниями, например, исследования по разработкам новых электроконтактных материалов и их эффективность в применении.

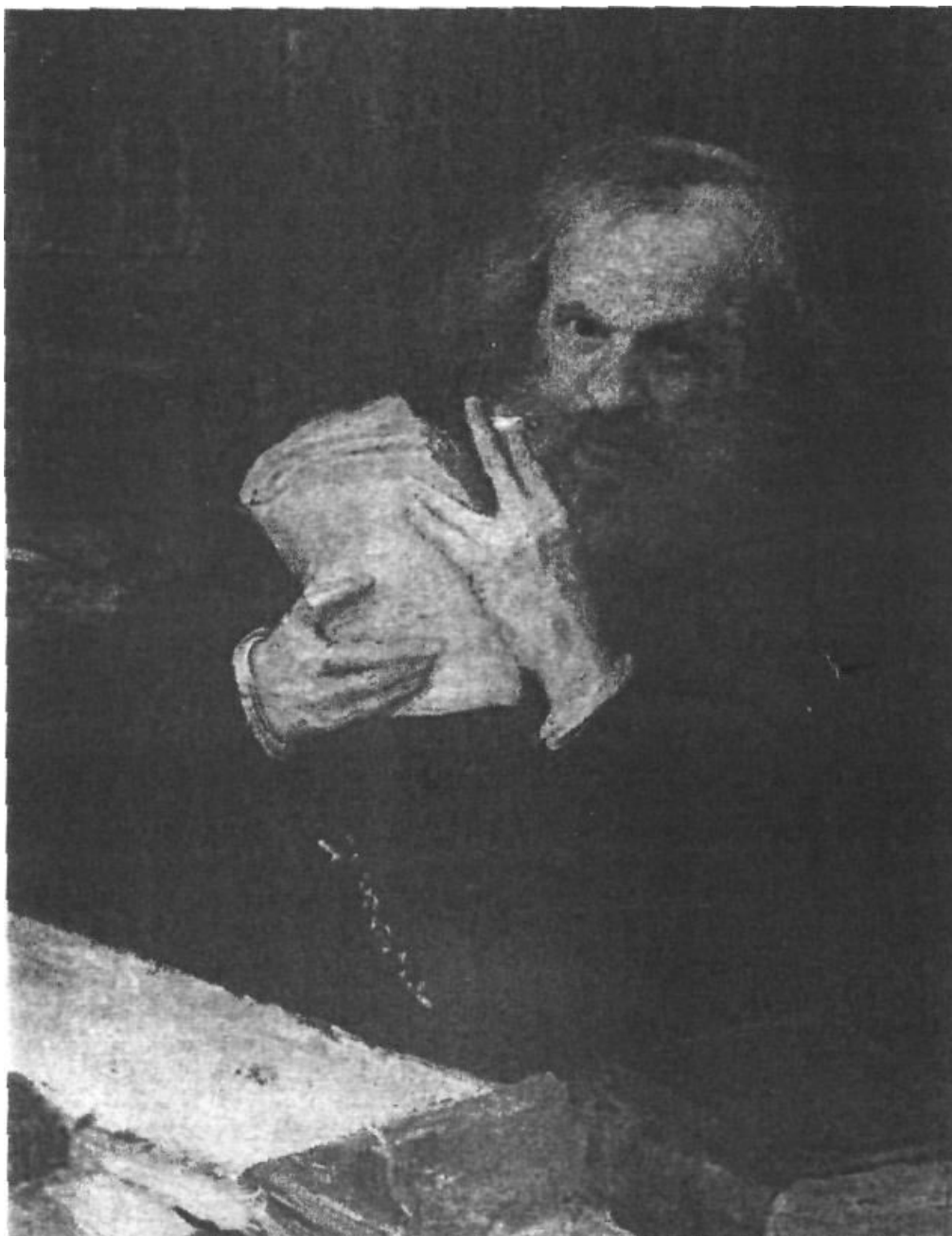
Сотрудничество с промышленностью идей весьма успешно, и теперь имеется много коммерчески успешных продуктов, в разработках которых Институт сыграл решающую роль. Его уникальный характер также привел к образованию ценных связей с отраслью и академическими кругами во всем мире.



## Библиография

- 1 J. F. L. Mérimée, *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, 1817, **16**, 33–36
- 2 W. H. Wollaston, MSS 7736, Cambridge University Library
- 3 Cuog Couturier et Cie., *J. Tech. Chem.*, 1833, **16**, 376–377
- 4 Reports of the Juries, Exhibition of 1851, London, 1852, 296
- 5 A. Quenessen, French patent 5530 of 1851
- 6 Exposition des Produits de l'Industrie de toute les Nations 1855, Catalogue Officiel, French Empire, Class 16, **III**, item 4934
- 7 W. W. Smyth, Reports of the Juries, International Exhibition, London 1862, Class II, Section A, 34
- 8 A. Joly, *Comptes rendus*, 1888, **106**, 328–333; 1888, **107**, 994–997; 1890, **111**, 969–972
- 9 E. Leidié, *Ann. Chim.*, 1889, **17**, 257–313
- 10 A. Joly and E. Leidié, *Comptes rendus*, 1891, **112**, 793–796; 1259–1261; 1893, **116**, 146–148; 1894, **118**, 468–471; 1885, **120**, 1341–1343; 1898, **127**, 103–106
- 11 E. Leidié, *Comptes rendus*, 1899, **129**, 214–215; 1899, **129**, 1249–1251; *Bull. Soc. Chim.*, 1900, **23**, 898–899
- 12 E. Leidié and L. Quenessen, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, 840–842; 1902, **27**, 179–183; 1903, **29**, 801–807
- 13 L. Quenessen, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 191–193; 875–879; 1308–1310; 1906, **35**, 619–621
- 14 L. Quenessen, *L'Industrie Chimique*, 1917, **4**, 752–754; 774–775; **5**, 6–7
- 15 *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1857, **101**, 644
- 16 J. Philipp, *Poly J. (Dingler)*, 1876, **220**, 95–96
- 17 H. Sainte-Claire Deville and H. Debray, *Comptes rendus*, 1862, **54**, 1139–1141
- 18 O. Heraeus and F. Kück, Hundert Jahre Heraeus, Hanau, 1951
- 19 W. C. Heraeus, *Z. Instrument Kunde*, 1891, **11**, 262–264
- 20 W. C. Heraeus, *Z. angewand. Chem.*, 1892, 300–301
- 21 H. Danneel, *Z. Elektrochem*, 1902, **8**, 822–824; E. Haagn, *ibid*, 509–512; R. C. Mackenzie, *Anal. Proc. Chem. Soc.*, 1980, **17**, 79–81
- 22 R. C. Mackenzie, *Platinum Metals Rev.*, 1982, **26**, in the press
- 23 L. Opificius, *Poly. J. (Dingler)*, 1877, **224**, 414–417
- 24 H. Roessler, *Sprechsaal*, 1885, 385; *Poly. J. (Dingler)*, 1885, **258**, 275
- 25 Aller Anfang ist Schwer, Bilder zur Hundertjährigen Geschichte der Degussa, Frankfurt, 1973; Edelmetall und Chemie, Frankfurt, 1973
- 26 H. Houben, Festschrift zum Fünfzigjährigen Bestehen der Platinschmelze G. Siebert, Hanau, 1931
- 27 G. Siebert, *Z. angewand. Chem.*, 1893, 346–347





**Дмитрий Иванович Менделеев**

**1834-1907**

**Менделеев родился в Тобольске, Сибири, и приехал в Санкт-Петербург в 1850 году получать педагогическое образование в университете. В 1859 году он поехал в Париж для работы с Рейнолом и затем в Гейдельберг, где работал под руководством Кирхофа и посетил конференцию в Карлсруэ в 1860 году. В 1866 году он стал профессором химии в Санкт-Петербургском университете и в 1869 году представил свою первую Периодическую таблицу на заседании вновь созданного Российского химического общества.**

## 18 Платиновые металлы в Периодической системе

*“С определенной точки зрения, шесть известных содержащих платину металлов могут по праву считаться образующими отдельную и хорошо определенную группу.”*

*Карл Карлович Клаус. 1860*

Постепенный рост числа элементов, которые открывали и выделяли в течение первого периода девятнадцатого века, привел к некоторым попыткам классифицировать их. Еще в 1816 году великий физик Андре Мари Ампер (1775-1836), профессор математики и механики в Политехнической школе, который в начале своей карьеры очень интересовался химией и общей концепцией классификации, выдвинул схему упорядочивания элементов, которая подчеркнула бы “самые многочисленные и существенные аналогии и была бы для химии тем же, чем стали естественные методы для ботаники и зоологии” (1). Все известные тогда элементы классифицировались в пять групп, одна из которых называлась “Chrysidés”, от греческого слова “золото”, и включала палладий, платину, золото, иридий и родий. Однако осмий он сгруппировал с титаном. Таким образом, некоторые сходства особенностей платиновых металлов признавалось уже на этой ранней стадии, но методы Ампера не имели цифрового подхода.

### 3.1 Триады Деберейнера

То, что такой количественный компонент необходим, впервые признал Дж. В. Деберейнер, который в 1817 году заметил, что молекулярный вес окиси кальция, окиси стронция и окиси бария образуют правильную серии или триаду, причем стронций является средним арифметическим двух других. Через двенадцать лет он опубликовал свою статью “О Классификации элементов” в *Annalen der Physik und Chemie* Поггендорфа, и что интересно, сразу же за сокращенным переводом статьи Волластона о производстве ковкой платины, представленной Королевскому обществу в 1828 году (2). Выразив в начале статьи свой огромный интерес к

концепции атомных весов Берцелиуса, Деберейнер снова показал, что когда элементы организуются в группы по три, напоминая друг друга в химическом отношении, атомный вес среднего элемента является средним арифметическим двух других. После обсуждения галогенов, щелочно-земельных элементов и группы серы, селена и теллура, в том числе, он обратился к сходству между железом, никелем и кобальтом и затем к платиновым металлам:

“Интересная серия аналогичных металлов, которые встречаются в самородной платине, а именно, платина, палладий, родий, иридий, осмий и плуран, делятся на две группы соответственно их удельному и атомному весу. В первую входит платина, иридий и осмий, во вторую – палладий, родий и плуран, последний из них имеет соответствие осмию, как родий - иридию, а палладий – платине”.

“Плюран”, на который он ссылается в сноске (“существование Плюрана, однако, несколько сомнительно”) был один из предполагаемых элементов, открытых Осанном в 1827 году в самородной платине Урала и которому было дано такое название по двум начальным буквам слов «Платина» и «Урал». Только в 1844 году Клаус открыл истинный шестой элемент группы – рутений, как было написано в главе 12.

Очень мало известно о триадах Деберейнера. Фактически лишь в 1853 году появилось сколько-нибудь серьезное замечание о них, но в том году Джон Холл Кладстоун (1827-1902), бывший студент Томаса Грехема и Либиха, который в описываемое время был лектором по химии в Госпитале Святого Томаса в Лондоне, а позднее стал профессор химии в Королевском институте, опубликовал статью в *Philosophical Magazine* “Об отношениях между атомным весом аналогичных элементов”. В ходе ее он дает следующий комментарий:

“Трудно не заметить, что у элементов группы платины атомный вес вдвое больше атомного веса элементов группы палладия”. (3).

Через четыре года Эрнст Ленсен, один из молодых ассистентов аналитической лаборатории профессора Фрезениуса в Висбадене, также размышлял по поводу триад, группируя элементы по их химико-физическим характеристикам и даже по цвету их окислов (4), включил в одну группу палладий, рутений и родий (именно в таком порядке), а в другую осмий, платину и иридий, вновь неправильно

классифицируя их по атомным весам, как они были известны в то время, или скорее, по эквивалентам, которые он использовал.

### **3.2 Схемы Одлинга и Ньюландса**



**Вильям Одлинг**

**1829-1921**

Сын лондонского доктора Одлинг поступил в Гайскую больницу для изучения медицины и химии и стал лаборантом по этому предмету в 1850 году. Спустя определенный период учебы у Герхардта в Париже он был назначен лектором, а потом стал профессором практической химии в 1856 году. Через год появилась его первая статья из целого ряда статей по классификации элементов. В 1859 году он был избран членом Королевского общества и на следующий год присутствовал на Конгрессе в Карлсруэ . В 1868 году он сменил Фарадея на должности Фуллерианского профессора химии в Королевском институте, переехав в Оксфорд и став профессором химии в 1972

году. В том же году он женился на дочери Альфреда Сми, хирурга Банка Англии, работа которого по электрогальванике платиновых металлов была описана в главе 11.

Более полная схема классификации элементов была опубликована Вильямом Олдингом в 1857 году, который в то время был профессором химии в больнице Гая в Лондоне. В этой схеме он организовал сорок девять элементов в тринадцать групп, в последней из которых содержались платиновые металлы и золото. Он писал:

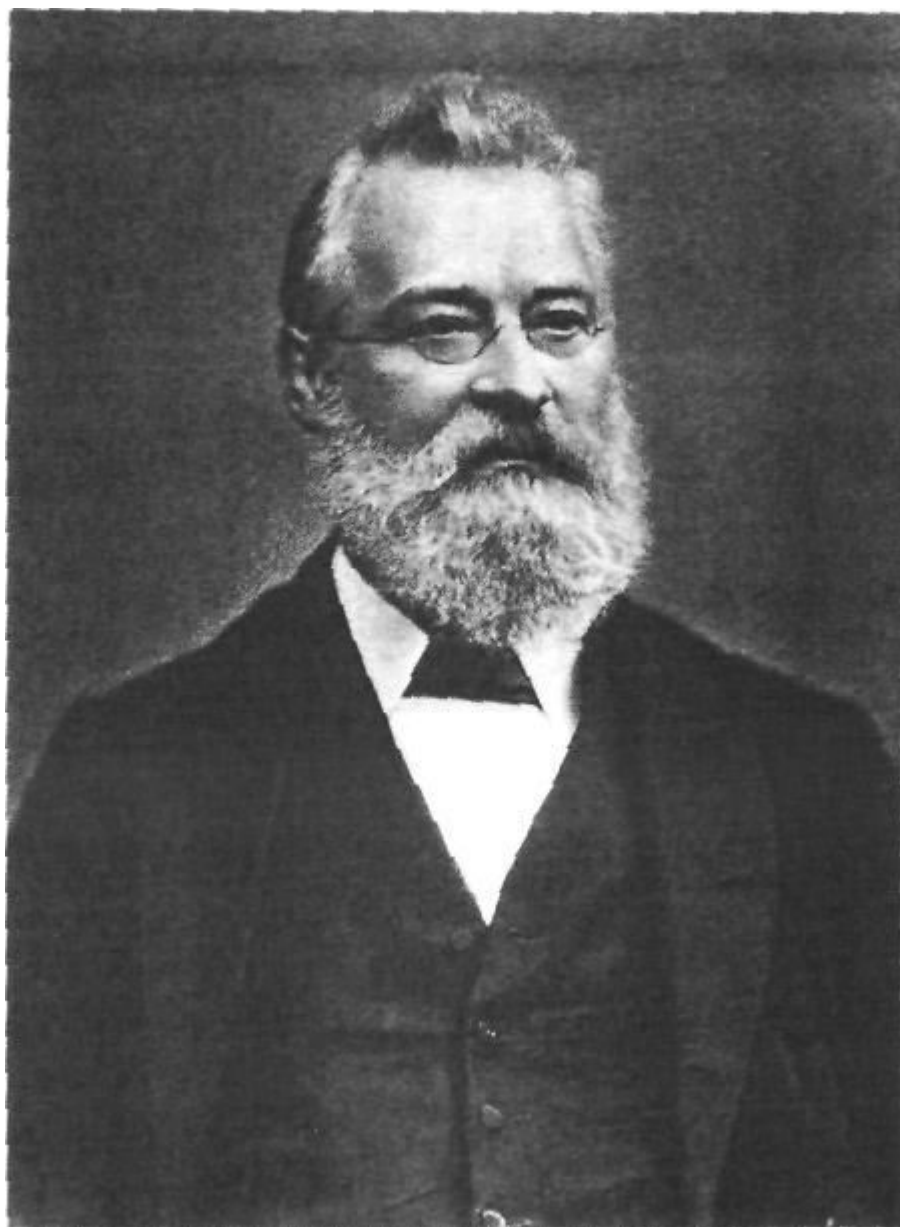
“Правильность связи золота с платиновой группой очень сомнительна. Палладий, по-видимому, представляет отношение равенства с родиём и рутением, платина с иридием, и возможно, с осмием, хотя на самом деле многие осмиевые реакции совершенно особые” (5).

Во время работы с платиновыми металлами, описанной в главе 15, Деви́ль и Дебрей также подчеркивали сходство между этими элементами. В 1959 году они писали:

“ Семейство платиновых металлов имеет особый характер, совершенно отличный от более или менее естественных семейств, образуемых другими металлами. Верно, что они не просто аналогичны со всех точек зрения, но они имеют свой собственный характер, общий внешний вид, который отделяет их, а с точки зрения рациональной классификации их следует отделять от различных семейств элементов” (6)

Олдинг вернулся к этому предмету позже, пересмотрев и расширив свою классификацию в 1861 году, но в промежутке между этими датами Карл Клаус представил статью по платиновым металлам в Академию наук Санкт-Петербурга, в которой он также признавал их отдельной группой элементов (7):

“Эти металлы можно организовать в две наложенные серии, первый горизонтальный, которую я обозначил как главную серию, потому что металлы, составляющие ее, доминируют в различных платиновых рудах. Эта серия характеризуется равно повышенным атомным весом и почти одним и тем же удельным весом...Второй горизонтальный ряд состоит из остальных платиносодержащих металлов, которые также обладают почти идентичным атомным и удельным весом, но имеют в этом отношении половинные значения по сравнению с главной серией.”



**Джон Александр Рейна Ньюландс**

**1837-1898**

Ньюландс родился в Лондоне. Его отец был шотландцем, а мать – итальянкой, и в 1860 году Ньюландс вступил в революционную армию Гарибальди, вернулся в 1863 году, учился у Гофманна в Королевском колледже химии, а позднее стал учителем химии и затем в 1868 году главным химиком на сахарорафинадном заводе. Его многочисленные статьи о классификации элементов встречали скептицизм, но его “Закон октав” был важным, хоть и несовершенным предшественником Периодической системы Менделеева

Далее Клаус показал, что металлы, находящиеся вертикально один над другим в его таблице, напоминают друг друга, и пары рутений и осмий, родий и иридий и палладий и платина имеют идентичные реакции в образовании своих соединений.



### Горизонтальный ряд Клауса

Главный ряд	Осмий	Иридий	Платина
Второй ряд	Рутений	Родий	Палладий

Далее мы увидим, что Клаус расположил свои металлы в правильном порядке, как будет установлено гораздо позднее.

В своей известной “Лекции по платине”, которая прозвучала в Королевском институте в феврале 1861 года, Фарадей однозначно принял эти выводы и цитировал Клауса почти дословно.

Пересмотренная и расширенная в 1861 году схема Одлинга включала в себя пятьдесят семь элементов, организованных в семнадцать групп, и две последние были очень схожи с группами Клауса (9), и затем в 1863 году в *Chemical News* появилась первая из длинного ряда статей Дж. А. Ньюландса, затем в течение следующих трех лет последовало еще несколько (10). В своей окончательной таблице элементов, организованных количественно в порядке их атомных весов, он подчеркнул, что

“Количество аналогичных элементов обычно отличается либо на семь, либо на какое-либо кратное семи; другими словами, члены одной группы находятся друг с другом в таком же отношении, как и крайние ноты одной или более октав в музыке... Я предлагаю дать такому взаимоотношению временный термин “Закон октав”.

Ньюландс не был уверен по поводу того, как обращаться с платиновыми металлами, и достиг своей арифметической симметрии, только приписав одно число к каждой из пар родия и рутения в предыдущем ряду и платине и иридию в последующем, а осмий он поместил рядом с теллуром в другую группу. Он также предсказал, что между иридием и родием должен существовать другой элемент, и еще один между палладием и платиной. К сожалению для Ньюландса, Химическое общество отклонило опубликование его статьи, и Одлинг, который позже стал Президентом, объяснил, что они “сделали правилом не публиковать статьи чисто теоретического характера”.

Ньюландс по-прежнему интересовался классификацией элементов, стараясь выделить взаимоотношения между членами семейства, придавая им последовательные атомные или “порядковые” числа и оставляя промежутки для тех элементов, которые еще предстояло открыть, и в небольшой книге, которую он опубликовал в 1884 году, он претендует на первенство в публикации списка элементов в порядке их атомного веса и описания периодического закона (11).

Тем временем в 1864 году Одлинг, вероятно, не зная о более поздней публикации Ньюландса, представляет статью “О Пропорциональных числах элементов” в издательство *Quarterly Journal of Science*, в которой он дает список из шестидесяти одного элемента, расположенных в порядке возрастания их атомного веса (12). В ней он приводит родий, рутений и палладий в таком порядке следования и затем платину, иридий и осмий.

### **3.3 Конгресс в Карлсруэ**

Точность атомных весов, определенных к данному времени, подвергалась серьезному сомнению, и была предметом больших споров. Некоторые значения составляли лишь половину их современного значения, а некоторые были вдвое больше установленных сейчас величин. Фридрих Вёлер жаловался, что “такую путаницу невозможно больше терпеть”. После этого состояния хаоса порядок был восстановлен после знаменитого доклада Станислао Канницаро (1826-1910), профессора химии из Генуи, которую он прочитал на конгрессе в Карлсруэ в 1860 году (13). Этот известный форум, где присутствовало более 120 химиков, ставший первой международной научной конференцией, был собран по инициативе Августа Кекуле и его коллег, с целью выработать более точные определения понятий атомов и молекул и привести в единство значения атомных весов. Вильям Одлинг, один из очень немногих, прочитавших эту статью, был среди подписавшихся под призывом созыва этого собрания, и он присутствовал во время обсуждения. Ранее он изучал химию в Париже у Герхардта, перевел «Химические методы» Лоренца на английский язык в 1855 году и поддерживал их Унитарную теорию, где атомный вес брался как мельчайшее количество элемента, присутствующего в молекулярном весе любого их соединения. Но именно Канницаро, статью которого, являющуюся перепечаткой более ранней статьи, опубликованной в 1858 году, распространил его коллега

Анджело Павези, профессор химии в Павиа, после закрытия собрания, решил всю проблему атомных весов, основанных на более ранних предложениях Герхардта и Лоренца. С путаницей, царившей полвека, было покончено, и теперь стало возможно придать правильный атомный вес всем известным элементам.

### **3.4 Лотар Мейер и Менделеев**



**Лотар Мейер**

**1830-1895**

Уроженец небольшого городка Вареля возле Олденбурга на севере Германии Мейер был далеко не крепкий ребенок и проводил много времени на свежем воздухе у главного садовника герцога Олденбургского. Он начал получать высшее образование в Цюрихе, и затем перевелся в Вюлцбург. После окончания он отправился в Гейдельбург и учился у Бунсена и Кирхгоффа и в 1864 году опубликовал свою первую книгу по современным теориям химии, в нее была включена таблица большинства элементов, размещенных в порядке их атомных весов. Он стал профессором химии в Технической высшей школе в Карлсруэ в 1869 году, а в 1876 году принял аналогичную кафедру в Университете Тюбингена. В 1882 году он и Менделеев вместе были награждены Медалью Дэйви Королевского общества за развитие периодической системы.

Среди тех, кто присутствовал на Конгрессе в Карлсруэ, был и Джулиус Лотар Мейер, в то время профессор химии в Бреслау, и он записал позже о том, как после прочтения статьи Канницаро на пути домой “пелена спала с моих глаз, сомнения испарились, и взамен пришло чувство умиротворенной уверенности”. Таким образом, когда Мейер готовил свой учебник, он смог подсчитать количественное соотношение между элементами, и в своем труде “Современная теория химии”, написанном в 1862 году, но опубликованном лишь в 1864, он приводит таблицу, включив в нее большинство элементов (14). Там он правильно разместил три более легких члена платиновой группы – рутений, родий и палладий, но неправильно определил порядок более тяжелых – платина, иридий, осмий. Эту ошибку он впоследствии исправил.

Однако тем временем была придумана самая ясная и всеобъемлющая трактовка элементов и их классификация, и каждый химик знает, что это сделал человек выдающейся гениальности Дмитрий Иванович Менделеев, великий русский ученый, имя которого с тех пор неразрывно связано с Периодической таблицей. Менделеев учился в Санкт-Петербурге, и ему несказанно с учителями. Старший из них по возрасту, профессор Николай Николаевич Зинин (1812-1880) много путешествовал по всей Западной Европе, проведя год у Либиха в Гесенне, вернувшись в Казанский университет, где в 1841 году он тесно сотрудничал в Клаусом перед тем, как его отозвали в Санкт-Петербург в 1847 году. Он принял новую концепции Герхардта и Лорена первым в России, и присутствовал на Конгрессе в Карлсруэ в 1860 году. Другой наставник Менделеева, который питал большую привязанность к своему блестящему студенту и давал ему частные уроки во время его болезни, был профессор Алексей Андреевич Воскресенский (1809-1880), который также провел некоторое время у Либиха и которого студенты с симпатией называли “дедушка российской химии”. Он был также учеником Герхардта и Лорена. Менделеев, после окончания учебного заведения, посетил Париж и учился у Виктора Рейнола и затем провел некоторое время в Гейдельберге, где открыл частную лабораторию. Именно отсюда он ездил в Карлсруэ, и его высокая оценка состоявшихся обсуждений была дана в письме, которое он написал Воскресенскому и которое было опубликовано в Санкт-Петербургской Газете.

Это начиналось так:

“Химический конгресс, только что закончившийся в Карлсруэ, имел такое заметное значение для истории нашей науки, что я считаю своим долгом, хотя бы в нескольких словах, описать все заседания конгресса и результаты, которые были получены”.

Менделеев посвятил долгие годы накоплению доказательств своих прогрессивных идей о классификации элементов, выполнив сотни экспериментов, читая много научной литературы и переписываясь с химиками Европы, чтобы собрать соответствующие данные. Вся эта информация, связанная с их химико-физическими свойствами, о природе их комбинаций и об изоморфизме их соединений, затем выписывалась на маленькие белые карточки, которые он пытался классифицировать до тех пор, пока в конце концов, не был удовлетворен их последовательностью. Еще в 1869 году он частным образом распространил брошюру под названием “Экспериментальная система элементов на основе их атомного веса и химических аналогий”, и затем в следующем марте на заседании Российского химического общества, для создания которого он сделал так много в предыдущем году, на котором председательствовал Зинин, доклад от Менделеева читал его друг и коллега профессор Николай Меншуткин, поскольку сам автор доклада был болен. Он был опубликован в первом томе Трудов Общества (15), и короткие обзоры по этому докладу были напечатаны в немецких периодических изданиях, до некоторой степени знакомя читателей с идеями Менделеева. Однако это была неполная таблица по сравнению с той таблицей, как мы ее знаем сейчас, лишь предварительное изучение, в котором он просто расставил элементы в шесть колонок, и как он позже подчеркнул, он не был информирован о публикациях Мейера и Ньюландса, а лишь о первом сообщении Одлинга от 1857 года и более ранней работе Лессена.

Как и у его предшественников, Менделеев испытывал сложности с платиновой группой металлов по причине их близкого сходства и очень небольшой разнице в значениях их атомных весов, как они были определены в то время. В первой системе он разместил их так:

Rh 104,4

Pt 197,4

Ru	104,4	Ir	198
Pd	106,6	Os	199

Во втором докладе, который прозвучал на форуме Русских ученых в Москве в августе 1869, “ Об атомном объеме простых тел” (16), он представил более четкую таблицу, прототип своей последней версии, в которой он показал восьмую группу в том же порядке, как и прежде, но на сей раз, он предположил присутствие пустого периода между группами рутения и осмия.

Затем в 1870 году Лотар Мейер представил статью в журнал Либиха *Annalen* “Природа химических элементов как функция их атомных весов” (17), в которой он разместил платиновые металлы их правильным порядком, но с некоторой неопределенностью

Ru	103,5	Os	198,6?
Rh	104,1	Ir	196,7
Pd	106,2	Pt	196,7

Он замечает, что

“Чтобы добиться такой расстановки, некоторые немногочисленные элементы, атомный вес которых, как оказалось, почти равный, и которые, вероятно не были внимательно определены, необходимо немного переставить - Os перед Ir и Pt, а их перед Au. Будет ли такая обратная расстановка ряда совпадать с правильно определенными атомными весами, должно быть доказано дальнейшими исследованиями”

	Группа I.	Группа II.	Группа III.	Группа IV.	Группа V.	Группа VI.	Группа VII.	Группа VIII. Переходы из групп I,
Типичные элементы.	H=1							
Первый период	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
Ряд 1-й	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
2-й	K=39	Ca=40	—=44	Ti=50?	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63
Второй период	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
3-й	Rb=85	Sr=87	(?Yt=68?)	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=104, Ag=106
4-й	(Ag=106)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=128?	J=127	
Третий период	Cs=133	Ba=137	—=137	Ce=138?				
5-й								
6-й								
Четвертый период					Ta=182	W=184		Os=199?, Ir=196?, Pt=197, Au=197
7-й								
8-й								
Пятый период	(Au=197)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208			
9-й								
10-й				Th=232		U=240		
Высшая соляная окись.	R <sup>2</sup> O	R <sup>2</sup> O <sup>2</sup> или RO	R <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	R <sup>2</sup> O <sup>4</sup> или RO <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	R <sup>2</sup> O <sup>6</sup> или RO <sup>3</sup>	R <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	R <sup>2</sup> O <sup>8</sup> или RO <sup>4</sup>
Высшее водородное соединение.			(RH <sup>3</sup> ?)	RH <sup>4</sup>	RH <sup>5</sup>	RH <sup>6</sup>	RH	

Пересмотренная и более полная Периодическая таблица, опубликованная Менделеевым в Журнале Российского химического общества в 1871 году. Платиновые металлы были в ней размещены в правильном порядке в Группе VIII, хотя туда также была включена и медь, серебро и золото. Между более легкой и более тяжелой триадами было оставлено место для еще неоткрытых в то время членов платиновой группы, а атомные веса были округлены из-за сомнений Менделеева по поводу их точности.

Частично вследствие этой статьи Мейера Менделеев опубликовал еще одно описание своей системы через год, и оно было переведено полностью в *Annalen*. (18). Имея почти сто страниц в немецком варианте, эта статья дает намного более четкое и более всестороннее описание его периодической системы – фактически в первый раз он использует эту фразу – и подробно рассматривает не только свойства элементов, но и их соединения. С больше смелостью, чем Лотар Мейер, он приписывает ряду элементов другие атомные веса на основе исключительно их химических аналогий, призывая провести новые определения. В случае трех более тяжелых платиновых металлов он писал:

“Три элемента стоят в таблице в последовательности между W = 184 и Hg = 200. Их атомный вес на самом деле меньше чем W, но эта последовательность не

соответствует ожиданиям, поскольку, рассматривая, что Os, Ru, Fe, подобны, но что Ru и Fe имеют меньший атомный вес, чем Pd и Ni, следует ожидать, что атомный вес Os меньше, чем атомный вес Pt, и что Ir, стоящий между Pt и Os, имеет промежуточное значение атомного веса. Более того, неточность определений атомного веса металлов Pt легко увидеть, не только потому, что их отделение одного от другого усложнено, но также и потому, что их соединения, которые использовались для определений атомного веса, не имеют большой стабильности.”

Здесь воспроизводится Таблица Менделеева от 1871 года в оригинальном русском варианте. Можно видеть, что в дополнение к железу, кобальту и никелю и платиновым металлам, он включил медь, серебро и золото в Группу VIII, но оставил альтернативные позиции для них в Группе I, и что, не зная о большинстве редкоземельных элементов, он снова оставил пустое место для дополнительного ряда между двумя триадами платиновых металлов.

Это привело к неизбежному результату – началась перепроверка самородной платины и поиск очевидно отсутствующих элементов, которая закончилась рядом “открытий”, о которых будет говориться позже. Так же, как хорошо известно, он с успехом предсказал, основываясь на знаниях об их смежных элементах, все существенные свойства в то время еще неизвестных элементов, которые позже будут названы германием, скандием, галлием, рением и технецием.

В этой таблице Менделеев разделил элементы на главные и подгруппы, и также ограничил их атомный вес, округлив числа, поскольку он не мог быть уверенным в их точности. Его предсказания относительно правильного порядка платиновых металлов полностью подтвердил несколько лет спустя Карл Зойберт (1851-1921), который был студентом, а потом коллегой Лотара Мейера в Тюбингене. Зойберт также испытывал сомнения по поводу некоторых старых значений и взялся за их переопределение, выведя следующий порядок и, тем самым, подтвердив предположения Менделеева (19):

Ru	101,4	Rh	102,7	Pd	106,35
Os	190,3	Ir	192,5	Pt	194,3





**Карл Фридрих Отто Зойберт**  
**1851-1921**

**Сын профессора в Технической высшей школе в Карлсруэ Зойберт сначала изучал там фармацевтику и затем обратился к химии, прослужив несколько лет ассистентом Лотара Мейера и сопровождая его в Бреслау и затем в Тюбинген, в течение свыше двадцати лет, сменив затем его на должности профессора. Его докторская диссертация была посвящена атомному весу иридия, и затем он перешел к перепроверке атомные весов всех других платиновых металлов, подтвердив порядок, в котором Менделеев разместил их.**

### **3.5 Некоторые ложные платиновые металлы**

Перед опубликованием Периодической системы Менделеева было заявлено о некоторых предположительно новых элементах платиновой группы, но пустые промежутки, которые он оставил, как уже было отмечено, привели к другим

заявлениям относительно изоляции дальнейших членов группы. В 1877 году Сергиус Керн со сталелитейного завода Обоучовского в Санкт-Петербурге написал в журнал *Новости химии* о том, что он “чувствует присутствие нового металла платиновой группы, который я назвал дэвием в честь великого английского химика Сэра Хамфри Дэви” (20). Это заявление было расследовано в 1898 году профессором Дж. В. Маллетом ирландским химиком, который поселился в Америке и стал профессором химии в Вирджинском университете и который считал, что этот элемент, в самом деле, может быть членом отсутствующей триады платиновых металлов. Когда он смог подтвердить экспериментальные наблюдения Керна, он быстро показал, что новый металл является лишь “смесью иридия и родия, с небольшим количеством железа и, следовательно, у нас пока нет причины верить в присутствие третьей группы платиновых металлов” (21)

Еще об одном “открытии” было заявлено французским химиком Антони Гардом в 1879 году:

“Несколько лет назад примерно в 1809 году, я открыл в технически приготовленной платине из российского минерального сырья новый член платиновой группы, который я назвал Уралий в честь места ее происхождения” (22).

Атомный вес был указан как 187,25, его удельный вес - 20,25, и было указано, что его ковкость больше, чем ковкость платины, но экспериментальная работа была проведена на очень низком уровне, и Уралий снова, почти наверняка, оказался смесью платины с иридием и родием. Обзор по этим двум иллюзорным открытиям, наряду с несколькими другими, в 1968 более подробно сделал доктор В.П. Гриффит.

### **3.6 Современная Периодическая система**

До конца своей жизни Менделеев продолжал проявлять активный интерес к своей Периодической системе, и она легла в основу его знаменитого учебника “Принципы химии”, впервые опубликованный в России в 1869 году, и также многих более поздних изданий; в 1891 году вышел английский перевод, а несколько лет спустя немецкая и французская версии. Его глава о платиновых металлах открывается утверждением о “естественности перехода” от циркона, ниобия и молибдена к серебру, кадмию и иридию через рутений, родий и палладий, и аналогично, от

тантала и вольфрама через осмий, иридий и платину - к золоту и ртути. Затем следовало описание платиновых металлов, которое сделало бы честь автору и через много лет, поскольку это стало бы сущностью всей книги.

Но лишь после открытия электрона Сэром Дж. Дж. Томсоном в 1879 году и затем работа Мозеля по рентгенографии элементов, которые привели к понятию атомного числа перед самой его смертью в 1915 году во время Европейской войны, стало возможно заложение твердой теоретической базы для периодической системы.

### 3.7 Платиновые металлы и их соседи в Периодической таблице

	Group VIA	Group VIIA	Group VIII	Group IB
First long period	Cr <sub>24</sub>	Mn <sub>25</sub>	Fe <sub>26</sub> Co <sub>27</sub> Ni <sub>28</sub>	Cu <sub>29</sub>
Second long period	Mo <sub>42</sub>	Tc <sub>43</sub>	Ru <sub>44</sub> Rh <sub>45</sub> Pd <sub>46</sub>	Ag <sub>47</sub>
Third long period	W <sub>74</sub>	Re <sub>75</sub>	Os <sub>76</sub> Ir <sub>77</sub> Pt <sub>78</sub>	Au <sub>79</sub>

Выше воспроизведена часть современной периодической таблицы, в которой стоят платиновые металлы, с их атомными номерами, сюда, конечно, включается и рений, открытый в 1925 году, и предсказанный Менделеевым как три-марганец, и технеций, его эка-марганец, открытый только в 1937 году при бомбардировке молибдена дейтерием в циклотроне. Как и подчеркивал Менделеев, самые большие сходства встречаются в вертикальных группах, есть сильное сходство между рутением и осмием, между родием и иридием, и между палладием и платиной. В то же время есть очевидные аналогии в горизонтальных рядах, например, между палладием и серебром, и между платиной и золотом, а рутений и осмий более тесно напоминают технеций и рений, или в определенных отношениях молибден и вольфрам, чем железо. Родий и иридий более тесно связаны с кобальтом, чем с каким-либо другим металлом, а платина и палладий имеют большую аналогию с никелем.

В двух платиновых триадах твердость и механическая прочность уменьшаются слева направо и больше во второй триаде, чем в первой. Рутений и осмий оба

имеют гексагональную плотноупакованную структуру кристалла и проявляют хрупкость, хотя их можно с трудом приготовить при высоких температурах, а палладиевый и платиновый гранецентрированные кубические металлы – мягкие и хорошо поддающиеся обработке в холодном состоянии. Обзор по этим сходствам свойств и соответствующим химическими свойствам группы был представлен несколько лет назад коллегой настоящих авторов А.Р. Пауэллом (24).

### 3.7.1 Библиография к главе 18

- 1 A. M. Ampère, *Ann. Chim.*, 1816, **1**, 295–308; **2**, 5–32
- 2 J. W. Döbereiner, *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1829, **15**, 301–307
- 3 J. H. Gladstone, *Phil. Mag.*, 1853, **5**, 313–320
- 4 E. Lenssen, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1857, **103**, 121–131; **104**, 177–184
- 5 W. Odling, *Phil. Mag.*, 1857, **13**, 422–439; 480–497
- 6 H. Sainte-Claire Deville and H. Debray, *Ann. Chim.*, 1859, **56**, 385–389
- 7 C. Claus, *J. prakt. Chem.*, 1860, **79**, 28–59; **80**, 282–317; *Chem. News*, 1861, **3**, 194–195; 257–258
- 8 M. Faraday, A Lecture on Platinum, bound with The Chemical History of a Candle, London, 1861, 173–204; *Chem. News*, 1861, **3**, 136–141
- 9 W. Odling, A Manual of Chemistry, Part 1, London, 1861, 3
- 10 J. A. R. Newlands, *Chem. News*, 1863, **7**, 70–72; 1864, **10**, 59–60; 94–95; 1865, **12**, 83
- 11 J. A. R. Newlands, On the Discovery of the Periodic Law, London, 1884
- 12 W. Odling, *Q. J. Sci.*, 1864, **1**, 642–648
- 13 S. Cannizzaro, *Il Nuovo Cimento*, 1858, **7**, 321–366; English translation in Alembic Reprint 18; for an account of the Karlsruhe Congress see C. de Milt, *J. Chem. Ed.*, 1951, **28**, 421–425
- 14 J. L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, Breslau, 1864
- 15 D. I. Mendeleev, *Zhur. Russ. Khim. Obshch.*, 1869, **1**, 60–77
- 16 D. I. Mendeleev, Proc. 2nd Meeting Scientists, 23 Aug, 1869, 62–71
- 17 J. L. Meyer, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1870, Supp. VII, 354–364
- 18 D. I. Mendeleev, *Zhur. Russ. Khim. Obshch.*, 1871, **3**, 25–56; *Ann. Chem. (Liebig)*, 1871, Supp. VIII, 133–229
- 19 K. Seubert, *Ann. Chem. (Liebig)*, 1891, **261**, 272–279
- 20 S. Kern, *Chem. News*, 1877, **36**, 4; 114–115; 164
- 21 J. W. Mallet, *Am. Chem. J.*, 1898, **20**, 776
- 22 A. Guyard, *Moniteur Scientifique*, 1879, **9**, 795–797
- 23 W. P. Griffith, *Chemistry in Britain*, 1968, **4**, 430–434
- 24 A. R. Powell, *Platinum Metals Rev.*, 1960, **4**, 144–149





Рисунок 1. Генри Луи Ле Шателье (1850 – 1936)

Ле Шателье родился в Париже и провел некоторое время у Сант-Клар Девиля в Ecole Normale, но его образование было прервано Франко-Прусской войной. Позже он учился в Горной школе и стал горным инженером, но в 1877 году он вернулся туда преподавать химию, став профессором через десять лет. Он первым применил термопару из платины на опоре родиево-платинового сплава, таким образом, став инициатором применения надежного средства определения высоких температур.

## 19 Платина в измерении высоких температур

*“Много внимания в последнее время уделяется сплаву чистой платины с 10 процентами родия, который приобрел важность в результате полезности его свойства в измерении высоких температур”*

Эдвард Матти, 1892 год

Очень скоро уникальные свойства платины – ее очень высокая точка плавления и ее стойкость к воздействию – стали признанными, ее возможности при измерении высоких температур стали также ясны, что привело к важному применению этого металла во многих отраслях промышленности. Сначала в основе надежности был взят ее коэффициент расширения, к примеру, в самых первых пирометрах, изобретенных Гайтоном де Морви в 1803 году, и описанных ранее. Принцип заключался в простом расширении платинового стержня, который действовал как рычаг, двигаясь по градуированной шкале, но также на ранней стадии была принята идея применения биметаллического устройства, в котором платины была скомбинирована с металлом, имеющим гораздо более низкий коэффициент расширения. Очевиден тот факт, что В. Г. Волластон использовал этот принцип в 1807 году, когда в его тетрадах было сделано упоминание о “платиновом термометре для мистера Теннанта”, одном из двух, заказанных у Чарльза Мадакрида, лондонского мастера –инструментальщика. Они были сконструированы Чарльзом Силвестером из Шеффилда и стали темой статьи Дж. А. Чайлдкотта (1).

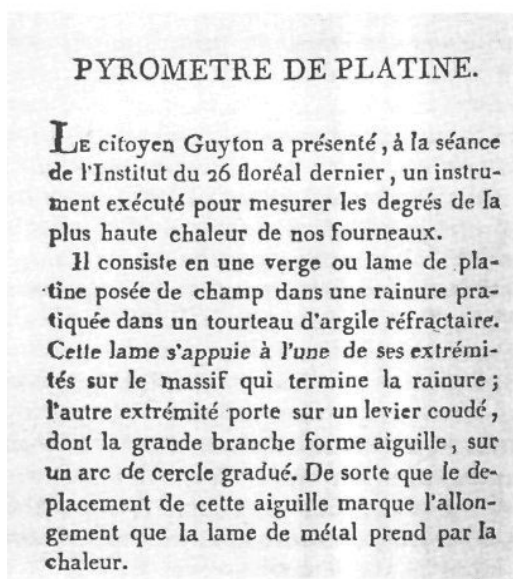


Рисунок 2. Первая страница статьи Гайтона де Морви в *Annales de Chimie*, за 1803 год. В ней описывается пирометр, который он изобрел; в основе его лежит принцип расширения платинового стержня, для измерения температур в печах, в том числе в печах для обжига гончарных изделий.

Несколько лет спустя известный парижский часовщика Абрам Луи Брегет (1747-1823), вместе со своим сыном Антуаном изобрели биметаллический термометр, в

котором спиралевидный элемент состоял из полосок платины и серебра (2), а в 1821 году профессор Дж. Ф. Даниэль из Лондонского Королевского Колледжа, вернувшись к принципу одного стержня из платины, ввел в использование пирометр, в котором температура определялась разницей расширения между ним и фаянсовой трубкой (3).

Ни один из этих аппаратов не был способен измерить по-настоящему высокие температуры; также не были они высокоточными. Однако, наступало время открытия, которое привело к созданию одного из двух надежных и точных методов измерения температуры, которые широко применяются и в наши дни как в производственной сфере, так и в научных исследованиях.

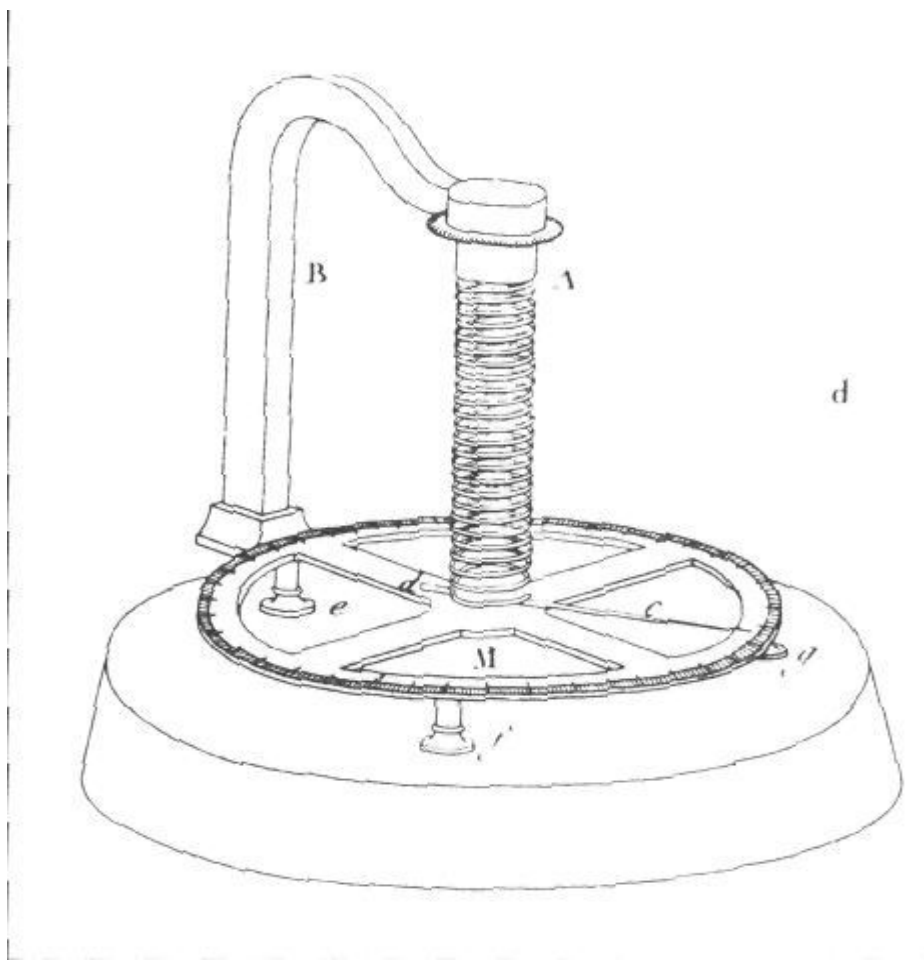


Рисунок 3

Биметаллический термометр, изобретенный в 1817 году парижским часовых дел мастером Абрамом Луи Брегетом и его сыном Антуаном который стал его партнером в 1807 году. Он состоял из спиралевидного элемента из платины и серебра, спаянных золотом. Эта оригинальная конструкция хранится в Conservatoire des Arts et Metiers в Париже.

### **19.1 Открытие термоэлектричества**

Вскоре после открытия Ампера о том, что ток, проходящий по проволоке, лежащей параллельно магнитной стрелке, имеет силу отклонять его, Томас Джоан Сибек (1770-1831) обнаружил, что когда два различных металла соединяются в замкнутую цепь, и два соединения сохраняются при различных температурах, течет электрический ток. Сибек был уроженцем Ревала в Эстонии, но уехал оттуда в молодом возрасте, чтобы изучать медицину в Берлине, и затем переехал в Иену, где был связан с Гете, своим патроном Карлом Августом, герцогом Веймара, Деберейнером и другими представителями этого круга. В 1818 году он вернулся в Берлин, заняв должность в Академии, и именно здесь он приступил к проведению длинной серии экспериментов по магнитным свойствам электрического тока. В августе 1821 года он объявил о своем открытии “термомагнетизма”, как он его назвал в Академии, описав отклонение магнитной стрелки, которое возникало от разницы в температуре металлических соединений, разнообразие этого явления у различных металлов и усиление этого эффекта при возрастании



температур (4). Его открытие вызвало огромный интерес среди европейских ученых, и его эксперименты быстро повторили многие, включая Майкла Фарадея. Сибеку не пришлось в голову использовать свои результаты для измерения температуры, хотя любопытно то, что он все же применял их для проверки чистоты самородной платины, обнаружив, что длительное воздействие высокой температурой вызывает изменение действия “термомагнетизма” из-за окисления примесей неблагородных металлов.

Первое предложение об использовании открытия Сибека как средства измерения температуры выдвинул Антуан Цезарь Беккерель (1788-1878) в докладе, который был прочитан в Académie Royal des Sciences в Париже 13 марта 1826 года (6). В число его исследований входили наблюдения отклонения стрелки, которое возникало в случаях комбинаций проволоки из некоторых металлов, когда одно соединение нагревали в спиртовой лампе, и он делает заключение, что сила вырабатываемого тока пропорциональна увеличению температуры. Самая подходящая комбинация, как он решил, - это цепь, состоящая из проволоки из платины и палладия, и при этой комбинации он получил прямолинейное соотношение между температурой и электродвижущей силой до 300°C, и экстраполяцией он смог определить температуры примерно до 1350°C.

Беккерель далее показал, что эти характеристики не зависят от диаметра проволоки, и также то, что проволока из платины с примесями вызвала бы ток, если ее соединить с проволокой из чистой платины; фактически он подчеркнул необходимость очищения платины в азотной кислоте, чтобы избежать ложного эффекта при загрязнении.

В 1836 году К. С. Пулье (1790-1868) из Парижа, также на заседании Académie Royal des Sciences, предложил свой «магнитный пирометр» и подробно описал его конструкцию (7). Этот прибор, слишком немыслимый по современным стандартам, состоял из платиновой проволоки, запаянной в казенную часть ружья, проволока пропусклась над барабаном, но не касалась боковых сторон из-за заполнения магнезией или асбестом. Казенную часть ружья затем помещали в горячую зону.

В ходе своих продолжительных классических исследований по теплоте Генри Рейнол (1810-1878) использовал платиново-железную пару Пулье, но обнаружил, такие отклонения, что эмоционально заклеил всю идею термоэлектрического метода (8). Неудачный опыт Рейнола частично объяснялся тем, что он применял железо в качестве одного из элементов, и также его неспособностью применить гальванометр с высокой стойкостью. Позже в 1862 году Эдмонд Беккерель (1820-1891) продолжил исследования своего отца с термопарой из платины и палладия и применял ее в качестве промежуточного средства с воздушным термометром для определения точки плавления ряда веществ (9). В результате своих исследований он смог до некоторой степени реабилитировать репутацию термопары и изобрел выражение, которое был слишком сложным для обозначения соотношения между температурой и электродвижущей силой.

Проблема изобретения точного соотношения между этими факторами далее была изучена профессором Питером Тейтом (1831-1901) из Эдинбургского университета (10). После серии экспериментов с рядом комбинаций в попытках сконструировать «термоэлектрические диаграммы» он сделал вывод, что электродвижущая сила – это, в общем, параболическая функция абсолютной температуры. Он также сообщил, что очень небольшое количество примеси или даже постоянного натяжения может значительно изменить линию металла в диаграмме. Профессор Тейт применил “платиноиридиевые сплавы, содержащие соответственно 5, 10 и 15 процентов родия. Их готовила для меня из чистых металлов компания Джонсон и Матти.”

Это стало первым использованием иридиево-платиновых сплавов в комбинации с чистой платиной, но исследование Тейта не привело к каким-либо серьезным случаям применения термопар этого типа.

## **19.2 Работа Анри Ле Шателье**

Именно Анри Ле Шателье мы должны отдать должное за успешное практическое применение платиновой термопары, которая в течение многих лет была известна фактически под этим именем. Среди своих многих видов деятельности Ле Шателье занимался изучением силикатов и цементов, и ему требовался надежный метод измерения высоких температур. В 1886 году он сообщил в Академию наук об исследованиях применения термопар для этой цели, в которой он пытался проверить параболические отношения, обнаруженные профессором Тейтом, между электродвижущей силой и температурой горячего соединения, а температура холодного соединения была равна 0оС. Пользуясь различными металлами и сплавами в комбинации с платиной, которые он калибровал при известных точках плавления свинца, цинка, алюминия, серебра, золота, меди и палладия, он получил результаты, хорошо согласующиеся с его подсчетами в пределах 20оС (11). Он также пришел к заключению, что из различных комбинаций, которые он использовал, платина против 10 процентного сплава родия- платины дает самые последовательные результаты.

Много лет спустя в предисловии к книге, опубликованной в 1912 году в соавторстве с Г. К. Бургессом, он вспоминает о своей работе: “В 1885 году, когда я пытался решить проблему измерения высоких температур, справедливо будет сказать, что не существовало ничего определенного по этому важному вопросу; у нас были только количественные наблюдения за температурами выше 500оС. Занимаясь в этот период времени техническими изучениями, относящимися к получению цемента, я искал метод, который, помимо всего прочего, был бы быстрым и простым, и решил применить термоэлектрические пары, намереваясь определить порядок величин источников ошибок, замеченных Рейнолом. Показания даже грубого гальванометра были бы очень полезны в технической работе, при условии, что принимается во внимание ограниченность его точности. Вскоре я признал, что ошибки, приписываемые этому методу, можно было легко устранить, отказавшись в конструкции пар от определенных металлов, таких как железо, никель и палладий, которые вызывают особые аномалии. Среди изученных различных металлов и сплавов наиболее удовлетворительные результаты дали чистые платина и сплав платины и родия, которые применяются и сегодня” (12).

Ле Шателье посвятил значительное время и усилия разработке пирометра на базе термопары, и организовал изготовление этого прибора Карпентьером, преемником знаменитого Румкорфа, который работал на улице Делаамбре в Париже. Репутация этих приборов быстро росла и распространялась, и они применялись в ряде отраслей и лабораторий. В 1890 году, например, великий американский металлург профессор Генри Марион Хоу (Гоу) писал:

“Благодаря трудам мосье Ле Шателье наконец у нас есть пирометр, способный достичь точки плавления платины. И это не аппарат, который каждый должен конструировать сам; он выпускается готовым к продаже. Действительно, он сейчас настолько упрощен, что фактически стал применяться на практике для контроля температур в сталелитейном производстве, изготовлении стекла и в газовой промышленности” (13)

Разработка пары Ле Шателье также сделала практически осуществимым термальный анализ стали, и прибор немедленно с успехом стал применять Флорисом Осмонд (1849-1912) на сталелитейном предприятии Ле Круза (14). Фактически, его последнее изучение в области металлургии по углеродистой стали было выполнено в лаборатории Ле Шателье.

## **19.3 Вклад Робертса-Остина**

Инженеры все больше испытывали озабоченность от отсутствия понимания свойств стали и других материалов, и, следовательно, Институт инженеров-механиков

учредил Комитет по исследованиям сплавов. Их выбор пал на исследователя В. К. Робертса Остина, который занимал две должности - химика Королевского монетного двора и профессора металлургии в Королевской горной школе. В своем первом отчете (15) в 1860 году в этот Институт профессор Робертс-Остин (позднее Сэр Вильямс) писал:

«В настоящем исследовании необходимо измерить гораздо более высокие температуры; и к счастью, под рукой имеется точный метод. Еще в 1889 году я имел случай применить пирометр, изобретенный мосье А. Ле Шателье, и был удовлетворен тем, что он оказался чрезвычайно надежным и удобным для измерения температур выше 1000<sup>o</sup>C или 1800<sup>o</sup> Фаренгейта. Прибор фактически дал мне возможность подтвердить фундаментальные наблюдения мосье Осмонда в отношении критических точек железа и стали, и продемонстрировать результаты в лекции, прочитанной перед членами Британской ассоциации в сентябре 1889 года».

С 1875 года Робертс-Остин интересовался проблемами устранения разделения сплавов на составляющие, и прилагал большие усилия при измерении температур, пользуясь трудоемкими калориметрическими методами, которые тогда имелись. Следовательно, он сразу же приветствовал новый тип инструмента, и начал приспособлять его к использованию в производстве автографических записей охлаждения и затвердевания расплавленных металлов и сплавов. Изображение его аппарата приводится на первой странице.

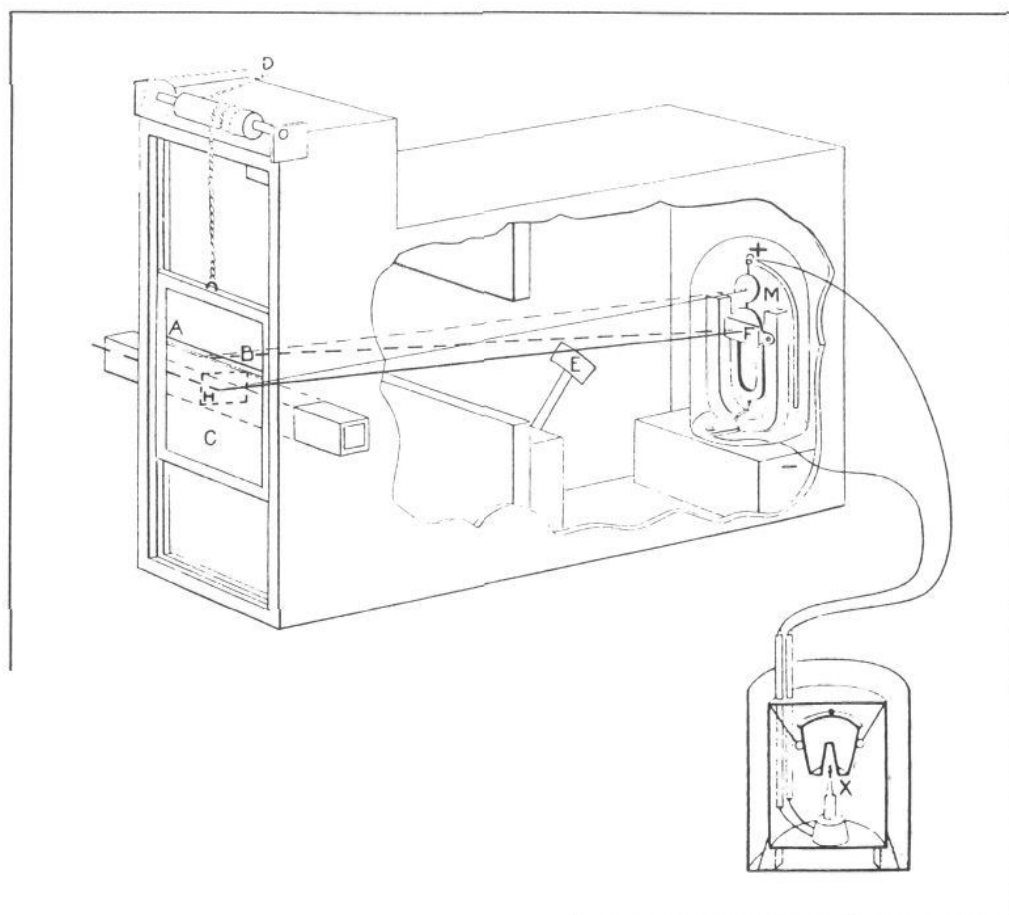
#### ***19.4 Проблемы однородности***

Однако оставались некоторые сомнения по поводу абсолютной надежности родиево-палладиевого сплава, и Робертс-Остин ссылается на это: “Утверждается, что даже длинная проволока из платиново-иридиевого сплава однородна, и, следовательно, не возникает вторичных токов, которые могли бы помешать эффекту основного тока, получаемого нагреванием соединения; но все же требуются очень тщательные эксперименты по определению того, так ли это на самом деле”.



**Рисунок 4 Сэр Вильям Роберт-Остин (1843-1902)**

Урожденный Вильям Чандлер Робертс, он добавил к своему имени имя дяди Остина в 1885 году. Получив образование в Королевской горной школе, он был назначен на должность химика Королевского монетного двора в 1870 году и позднее профессора металлургии в Королевской горной школе. Первый исследователь Комитета исследования сплавов Института инженеров-механиков Роберт-Остин быстро оценил по достоинству полезность пирометра на основе термопар Ле Шателье для применения в физической металлургии и приспособил его для получения автографических записей охлаждения и отвердения расплавленных металлов и сплавов.



**Рисунок 5** Аппарат, сконструированный Робертсом-Остином, который давал автографические показания температуры, определяемой платиной Ле Шателье: родиево-платиновая термопара X. Гальванометр помещался в камеру так, что его движения отражались от зеркала М через щель АВ, позади которой была фотографическая пластина С.

Эта неопределенность вызвала интерес Эдварда Матти, который выполнил продолжительное исследование по ликвации сплавов платиновых металлов и сообщил о своих результатах в докладе Королевскому обществу (16). Относительно родиево-платинового сплава он сделал следующие комментарии: “В последнее время уделяется много внимания сплаву чистой платины с 10 процентами родия, который стал важен из-за его отличных свойств, которые являются неоценимыми при определении высоких температур. Сплав платины 10 процентами родия используется с чистой платиной в виде термопары и, следовательно, интересно попытаться успокоить любые сомнения, которые могли бы возникнуть касательно однородности этого сплава по составу, когда его плавят и протяжкой получают проволоку”.

Матти приготовил расплав полутора килограммов десятипроцентного родиево-платинового сплава, который он отлил в форму сферы диаметром два дюйма. Сферу затем разделили, и на анализ отобрали образцы из нескольких точек между поверхностью и центром. Максимальное различие между центром и внешней частью оказалось равным 0,06 процентов платины и 0,04 процента родия. Он сделал следующий вывод: “Результат доказывает, что сплав не подвержен ликвации и полностью оправдывает то высокое мнение, которое сформировали А. Ле Шателье и Робертс-Остин относительно его пригодности для проведения термометрических измерений”.

Почти в это же время в 1892 году Эдвард Матти занимался извлечением и аффинажем висмута, и его вкладом стал ряд статей по этой теме в Королевское общество. В выдержке из одной такой статьи (17), где рассматривается температура, при которой

мышьяк может окисidirовать из висмута, говорится: “Работа Робертса-Остина показала, что термосоединение практически является единственной формой, которую можно применять для тонких термальных исследований такого рода, но возникал вопрос, какое из конкретных термосоединений следует принять. Удовлетворительно ли было использовать платиново-иридиевое соединение, в защиту которого выступал Барус, или платиново-родиевое, которое предлагал А. Ле Шателье? В моей предыдущей статье по сплавам платины и родия, которая недавно была опубликована в *Philosophical Transactions*, этот вопрос решается в пользу родиево-платинового термосоединения, поскольку я был удовлетворен тем, что сплав платины с 10 процентами родия является настолько же однородным, как может быть однородным любой другой известный сплав, и, следовательно, его можно с успехом приспособить для применения в качестве термосоединения, где чистая платина является противоположным металлом”.

Совершенно ясно, что платиновая термопара не могла применяться для измерения температур выше своей точки плавления, и в лекции, прочитанной в Королевском обществе в 1892 году, Роберт-Остин ссылается на это:

“Однако есть металлы с более высокой точкой плавления, чем платина; так, иридий только расплавится в пламени, полученном сгоранием чистых и сухих кислорода и водорода. Благодаря любезности мистера Эдварда Матти, был приготовлен с большим трудом тонкий стержень иридия, и его можно использовать в качестве термосоединения с аналогичным стержнем иридия, сплавленным с 10 процентами платины. Такое соединение можно легко сварить в электрической дуге, и таким средством можно зарегистрировать температуру, которая, как показывают тщательные лабораторные эксперименты, доходит до 2000°C”. (18)

Дальнейшие разработки в области термопар из платиновых металлов и по их применимости в промышленности будут рассматриваться в этой главе дальше, а тем временем разрабатывался альтернативный метод измерения температур, хотя и не в таких высоких пределах.

### ***19.5 Первый платиновый резистивный термометр***

Первое предложение по использованию эффекта температуры на сопротивление металла для определения этой температуры выдвинул Карл Вильгельм Сименс. Он приехал в Англию без гроша в кармане в 1843 году, как раз накануне своего двадцатилетия, изучив физику, химию и математику в Геттингене, и очень скоро занял твердое положение в сфере производства, связанной с электрическим телеграфом и подводными кабелями (19). Осенью 1860 года Британское правительство поручило компании Сименс осуществлять руководство изготовлением и прокладыванием кабеля между Рангуном и Сингапуром, но корабль не смог выйти в плавание из-за штормов, и Сименса беспокоило то, что спонтанная выработка тепла в кабеле, который лежал, свернутым кольцами, в трюме, могла привести к его порче. Следовательно, он изобрел инструмент, принцип которого состоял в том факте, что удельное сопротивление медного провода увеличивается в простой пропорции с увеличением температуры. Описывая этот новый инструмент в письме профессору Джону Тиндаллу в Королевский институт, он делает вывод: “Заменив открытый виток платины изолированным медным витком, этот прибор можно было бы использовать в качестве пирометра” (20).



Рисунок 6

В 1862 году Сименс, теперь уже житель Великобритании по имени Чарльз Вильям Сименс, был избран членом Королевского Общества, что было отличительным знаком, которого он достиг как ученый, и хотя он продолжал активно заниматься производством кабеля еще несколько лет, он, в конце концов, смог посвятить много времени и энергии исследованиям.

В 1871 году он был приглашен прочитать Бэйкерианскую лекцию в Королевском обществе, и он выбрал тему «Увеличение электрического сопротивления в проводниках с повышением температуры и использование этого свойства для измерения обычной температуры и температур печи». К сожалению, эта лекция была напечатана только в виде тезисов (21), но рукопись ее хранится в архивах Королевского общества. В первом абзаце Сименс подчеркивает, что исследования по влиянию температуры на сопротивление ограничивается пределом температур между точкой замерзания и точкой кипения воды, и что платина - самый подходящий металл для преодоления этого ограничения - осталась за пределами рассмотрения. Выполняя свои исследования, он использовал «платиновый провод диаметром 0,021 дюймов, который изготовили Джонсон и Матти старым процессом сварки, при котором получается проволока с более высокой проводимостью и чистотой, чем при применении более нового процесса плавки в печи Де Вилля».

Дальше он ссылается на огромную применяемость своего первого резистивного термометра для того, чтобы предохранить кабель от разрушения и затем описывает свой новый прибор, в котором платиновая проволока наматывается по спиральным канавкам на цилиндр из трубочной глины, помещенный в железную трубку: «для измерения с большой точностью температуры на расстоянии или недоступных местах, включая

внутреннюю часть печей, где проходят металлургические или другие плавильные процессы”.

Сименс также читал лекцию “По измерениям температуры электричеством” в Королевском институте в марте 1872 года, в которой он описывает свой прибор как

“результат несистематического экспериментального исследования, которое длилось много лет, и которое должно было достичь двух целей - измерения высоких температур и точного измерения температур на расстоянии или в труднодоступных местах” (22)

Еще раньше он представил доклад в Институт железа и стали на заседании в Мертир Тидфил в 1870 году, где он предлагает использовать новый пирометр для измерения температуры в печах для обжига и горячего дутья, которое подается в доменную печь, и подчеркнул, что не ищет коммерческой выгоды от Бюро патентов или какой-либо иной” (23).



Рисунок 7

Первый резистивный термометр, изобретенный Сэром Вильямом Сименсом, который состоял из обмотки из платины, намотанной на изолированный глиняный сердечник, вставленный в железную трубку. Уцелевшая часть этого прибора, используемая в Королевском арсенале в Вулвиче в 1890 году, была изучена Каллендером, который обнаружил, что платиновая проволока претерпела заметное изменение удельного сопротивления, в основном, из-за загрязнения кремнеземом огнеупорного слоя.

Фотография любезно предоставлена Музеем науки.

Лекция Сименса в Королевском обществе, естественно, привлекла внимание Совета Британской Ассоциации, который незамедлительно рекомендовал на своем заседании в Эдинбурге в 1871 году организовать комитет с полномочиями увеличить количество его членов с целью “проверить новый пирометр господина Сименса”. К сожалению, комитет, работой которого руководил профессор Джордж Кэрри Фостер (1835-1919) Физического факультета Лондонского университетского колледжа, дал весьма неблагоприятный отзыв о надежности прибора (24), хотя один из его членов профессор А.В. Вильямсон – единственный химик в Комитете – считал, что наблюдаемое ухудшение платиновой проволоки могло быть вызвано загрязнением в результате



восстановления кремнезема глиняного цилиндра, на который была намотана проволока, и этот комментарий оказался единственно верным.



Рисунок 8. Хью Лонгборн Каллендер

Получив диплом первого класса по классическим наукам и математике, не имея знаний по физике, Каллендер приступил к работе в лаборатории Кавендиша в 1885 году. Всего за восемь месяцев работы он разработал платиновый резистивный термометр, применяемый для определения температур в широких пределах. В последующие годы он стал профессором физики в Лондонском университетском колледже и затем в Королевском колледже науки.

### ***19.6 Реабилитация Каллендером резистивного термометра***

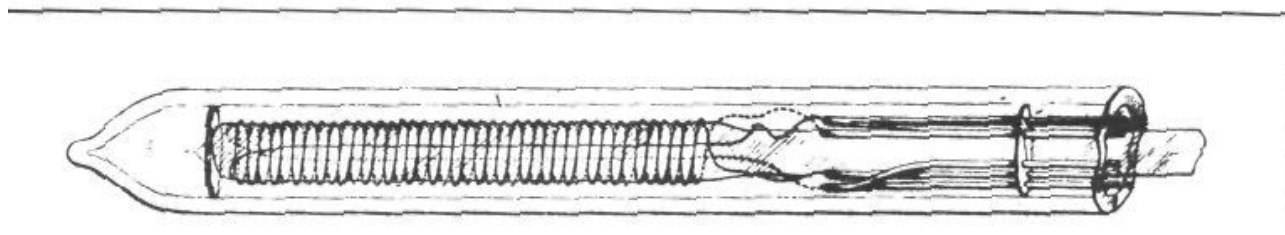
Резистивный термометр Сименса, таким образом, находился в неблагоприятном положении несколько лет, и что самое печальное, до смерти автора в 1883 году. Его реабилитацией мы обязаны дальновидности и экспериментальному мастерству двух замечательных людей, работающих в Кембриджском университете. В 1884 году Дж. Дж. Томсон был назначен, в возрасте всего 27 лет, профессором физики и директором Лаборатории Кэвэндиша, сменив на этом посту лорда Рэйлей, и он находился на этих постах, как хорошо известно, с большим успехом, до самого ухода в отставку в 1919 году. Осенью 1885 года он получил в свою лабораторию нового студента-исследователя Х. Л. Каллендера, который получил диплом по классическим дисциплинам и математике, никогда не выполнял никакой практической работы по физике и читал научные труды только для развлечения. Спустя несколько недель работы в лаборатории Томсон понял,

что Каллендер обладает значительными талантами искусного экспериментатора, и занялся поисками для него подходящей темы исследования, который помог бы ему проявить свои сильные стороны и в то же время сделать незаметным его отсутствие опыта. Он решил, что самой подходящей работой для него стало бы точное измерение сопротивления платины, изменение в зависимости от температуры и таким образом, его использование для измерения температуры. Много лет спустя он записал: “Сименс фактически сконструировал термометр на этом принципе, но, оказалось, где-то есть серьезные дефекты, которые делали невозможным точное измерение температуры. Простота и удобство при применении куска проволоки в качестве термометра имели такое большое значение, что мне показалось привлекательной мысль поставить эксперименты, чтобы увидеть, присущ ли внутренне недостаток приборов Сименса применению платины в качестве меры температуры, или же это является результатом дефекта конструкции прибора. Каллендер взялся за эту проблему с большим энтузиазмом и показал, что если принять меры предосторожности и уберечь проволоку от воздействия и загрязнения парами, то она служит очень надежным и удобным термометром. Это открытие, которое поставило термометрию на совершенно новую основу, увеличив не только ее точность при обычных температурах, но также распространив эту точность на температуры гораздо выше и гораздо ниже температур, при которых до сих пор были возможны какие-либо измерения, сделано было за период менее восьми месяцев”. (25)

Проявив осторожность и избежав загрязнения платиновой проволоки, Каллендар установил, что ее сопротивление всегда одинаковое при данной температуре – ”по крайней мере, так было с образцами, использованными в этих экспериментах, которые были получены от известной фирмы Джонсон Матти и Ко.”.

Его работа проводилась в самых тяжелых условиях, на подоконнике в проходе между двумя комнатами лаборатории Кэвэндиша, но, запечатав обмотку из платиновой проволоки, намотанной на кусок слюды, внутри стеклянной лампы воздушного термометра, который он использовал в качестве стандарта, он полностью преодолел все ранние сложности и разработал надежную формулу, соотнеся изменения сопротивления с температурой. В июне 1886 года он прочитал пространный доклад в Королевском обществе о своих результатах (26). Этот вклад позволил ему стать членом Тринити Колледж, и на следующий год он зарегистрировал свой первый патент по резистивному термометру (27).

Однако Каллендер не знал, что проводилось еще одно исследование в аналогичном направлении и также в Кембридже. В 1888 году два основателя физической металлургии К.Т. Хейкок и Ф. Х. Невилл, изучая понижение точек замерзания металлов легирующими добавками и ограничиваясь в своей работе растворителями с очень низкими точками замерзания из-за ртутных термометров, обратились за помощью к И.Г. Гриффитсу, одному из коллег Невилла по Колледжу Сидни Сассекс. Работая в наспех сколоченной деревянной лаборатории, которая была пристроена к наружной стене Колледжа, Гриффитс сконструировал ряд платиновых резистивных термометров для Хейкока и Невилла и сотрудничал с ними в процессе калибровки по ряду фиксированных точек, включая точку образования льда, пара, точку кипения у нескольких органических соединений, и, наконец, точку кипения серы, таким образом, делая возможным точное определение точек плавления многих металлов и сплавов.



**Рисунок 9. Первый пример усовершенствованного Каллендером резистивного термометра, в котором платиновая проволока наматывали на рамку из слюды и помещали в фарфоровый стержень, устраняя тем самым риск загрязнения.**

В 1889 году Гриффитс узнал о работе Каллендера, и они с успехом объединили усилия, определив температуры выше  $1100^{\circ}\text{C}$  (28). Точность и надежность прибора теперь была доказана, и Каллендер и Гриффитс обратились к Горацию Дарвину, руководителю Кембриджской инструментальной компании, который с готовностью согласился изготовить этот прибор, вместе с необходимым индикаторным оборудованием. Они быстро были введены в сталелитейную отрасль и другие отрасли, где оказались полезными и использовались многие годы, как для промышленного измерения температуры, так и для контроля и точной лабораторной работы (29). Одним первым примером было использование термометра для определения температур пара, оказав, таким образом, большое влияние на конструкцию паровых турбин.



Рисунок 10. Эрнст Ховард Гриффитс

Неизвестно для Каллендера Гриффитс разработал платиновый резистивный термометр в Колледже Сидни Сассек, в Кембридже, главным образом, чтобы помочь Хейкоку и Невиллу в их первых исследованиях по системам сплавов. В 1889 году он и Каллендер объединили усилия и установили фиксированные точки для калибровки прибора. В 1901 году Гриффитс был назначен директором Университетского колледжа в Южном Уэльсе.

За последние три четверти века конструкция изменялась в соответствии с промышленными потребностями, все больше производителей занималось их производством, были введены новые методы, включая замену обмотки проволоки толстыми пленками, и появились термометры меньших размеров, и более объемные. Производство платиновых резистивных термометров для промышленного использования теперь доходит до нескольких миллионов в год (30), а точность температурно-резистентных характеристик гарантируется постоянным наличием особо высокочистой платины, на которой основывается действие этого прибора.

## **19.7 Измерение температуры жидкой стали**

Возвращаясь к платиновым термопарам и их более поздним применениям, мы находим, что они широко используются в самых разнообразных отраслях, включая производство стекла, изготовление огнеупоров, чугунолитейной отрасли, ядерной энергетике, но с уверенностью можно сказать, что самых заметных успехов их применение достигло в производстве стали.

В ходе дискуссии по современным методам измерения температуры, которая состоялась в Институте инженеров-механиков в 1913 году и которую открывал доклад Р.С. Виппла из Кембриджской компании научных приборов, Сэр Роберт Хадфилд призвал к дальнейшей работе по определению температур современных металлов:

“Несомненным было то, что литейные температуры, до которых нагревали расплавленную сталь, имеют больше важности, чем это обычно это представляют” (31)

Четыре года спустя Фарадеевским обществом была организована обширная дискуссия по пирометрам и пирометрии, и в своей статье доктор В. Х. Хатфилда из Исследовательских лабораторий Брауна Фирта заявил, что использовал аналогичный прибор для определения температуры расплавленной стали в момент выливания в ковш, добавив: “Хотя температура, при которой сталь отливается, должна влиять на ее конечные физические свойства, нет готового и действительно надежного средства измерения таких температур в производственном процессе”. (32)

И лишь двадцать лет спустя такой “готовый и надежный метод” был создан. В 1937 году в результате тесного сотрудничества со сталелитейной отраслью доктор Ф. Х. Скофилд и его коллега А. Грейс из Национальной физической лаборатории выдвинули свой метод быстрого погружения, в котором платино-родиево-платиновую термопару в двойных глиняных изоляторах, проходящую через стальную трубку, согнутую под прямым углом на горячем соединении и укрепленную на тележке, можно было применять для определения температуры расплавленной стали в печах с открытой топкой и электродуговых и в томасовском конвертах, погрузив в расплавленную сталь примерно на двадцать секунд (33). Этот метод быстро приняли в сталелитейной отрасли во всем мире, и это заметно повлияло на улучшение качества. Трудности, с которыми пришлось столкнуться, были графически описаны двумя ведущими металлургами В.С. Геселвудом и Д. Мантерфилдом из компании “United Steel”, которые также сыграли определенную роль в развитии этой процедуры:

“Примерно двадцать дюймов расплавленной стали при температуре около 1620°C, покрытой расплавленным шлаком слоем примерно в пять дюймов при 1660°C, находится в топке печи, которая обычно имеет размеры пятьдесят на пятнадцать и на десять футов и огнеупорные стены и свод, а температуры составляют до 1650°C, и где бушует пламя, а скорость газов составляет шестьдесят миль в час при температуре 1800°C - такова обычная картина в сталеплавильной печи с открытой топкой, поэтому неудивительно, что практическая задача точного измерения температур жидкой стали оставалась нерешенной многие годы”. (34)

Эти проблемы, естественно, были решены, и в последующие годы “метод быстрого погружения” был усовершенствован и упрощен, и продолжает являться весьма ценным средством контроля качества стали. В настоящее время более ста миллионов показателей в год снимается в сталелитейной отрасли во всем мире, позволяя получить стали намного больше, чем это было когда-то возможно, а также увеличить срок службы печи.

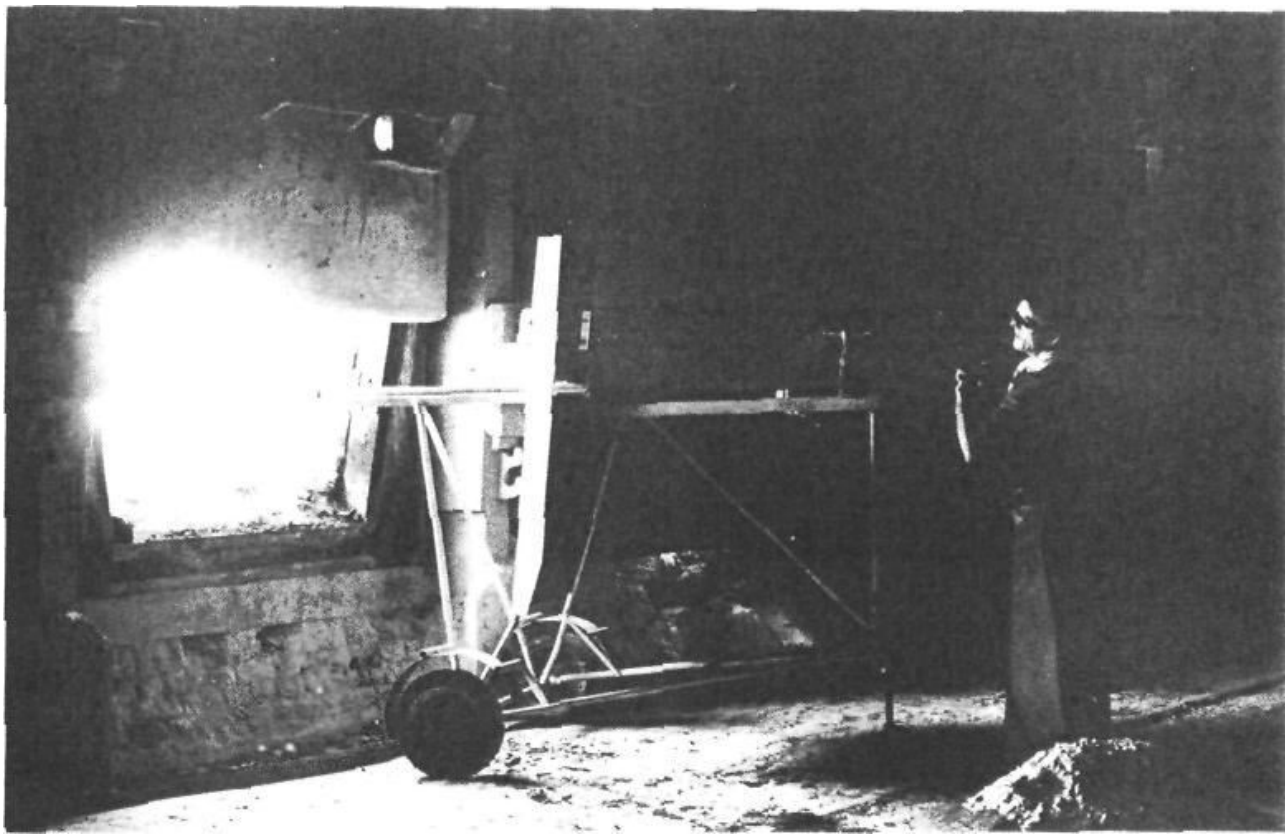


Рисунок 11. Измерение температуры расплавленной стали стало необходимым средством контроля качества в печах с открытой топкой или другого вида. Проблема в конце концов была решена Скофилдом и Грейсом в Национальной физической лаборатории, которые изобрели метод “быстрого погружения”, применяя платино:родиево-платиновую термопару, которая проходила через стальную трубку, закрепленную на тележке.

### ***19.8 Международная температурная шкала***

Точность и надежность огромного количества температурных измерений, которые проводятся ежедневно в массовом производстве при помощи платиновых резистивных термометров или платиновых термопар, зависит от принятия всеми признаваемой практической шкалы температуры и ее точного определения. Такая шкала впервые была предложена Каллендером в докладе, прочитанном в Британской ассоциации в 1899 году (35), и в 1903 году этот вопрос был передан на рассмотрение во вновь образованную Национальную физическую лабораторию в Теддингтоне. После большого исследования и неоднократного обсуждения с Американским бюро стандартов, Physikalische Technische Reichsanstalt и Bureau Internationale des Poids et Mesures, работа была прервана первой мировой войной, но снова возобновилась, и в 1927 году была принята первая Международная практическая шкала температуры. С тех пор в нее вносились некоторые изменения, но теперь она твердо основывается на применении платинового резистивного термометра от  $-259,34^{\circ}\text{C}$  - тройной точки равновесия между твердой, жидкой и газообразной фазами водорода, и  $630,74^{\circ}\text{C}$  - точки замерзания сурьмы; и от этой точки до точки замерзания золота при  $1063^{\circ}\text{C}$  - платино:10 процентной родиево-платиновой термопарой (36).



## 19.9 Библиография

- 1 J. A. Chaldecott, *Ann. Sci.*, 1971, **27**, 409–411; *Platinum Metals Rev.*, 1972, **16**, 57–58
- 2 A. L. B. and A. Breguet, *Ann. Chim.*, 1817, **5**, 312–315.
- 3 J. F. Daniell, *Quart. J. Sci.*, 1821, **11**, 309–320
- 4 T. J. Seebeck, Abhandlurgen der physikalische Klasse der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1822–23, 265–373
- 5 T. J. Seebeck, *J. tech. Ökon. Chem.*, 1828, **2**, 102–104
- 6 A. C. Becquerel, *Ann. Chim.*, 1827, **31**, 371–392
- 7 C. S. M. Pouillet, *Comptes rendus*, 1836, **3**, 782–790
- 8 H. V. Regnault, *Relations des Experiences*, Paris, 1847, **1**, 246
- 9 E. Becquerel, *Comptes rendus*, 1862, **55**, 826
- 10 P. G. Tait, *Trans. Roy. Soc. Edin.*, 1872–73, **27**, 125–140
- 11 H. L. Le Chatelier, *Comptes rendus*, 1886, **102**, 819–822
- 12 G. K. Burgess and H. Le Chatelier, *The Measurement of High Temperatures*, London, 1912, vi
- 13 H. M. Howe, *Eng. and Min. J.*, 1890, **50**, 426
- 14 F. Osmond, *Methode Generale pour l'Analyse Micrographique des Aciers au Carbone*, Paris, 1895
- 15 W. C. Roberts-Austen, 1st Report, Alloys Research Committee, *Inst. Mech. Eng.*, 1891
- 16 E. Matthey, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1892, **183**, 629–645
- 17 E. Matthey, *Proc. Roy. Soc.*, 1893, **52**, 467–472
- 18 W. C. Roberts-Austen, *Proc. Roy. Inst.*, 1892, **13**, 502–518
- 19 L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 1980, **24**, 104–112
- 20 C. W. Siemens, *Phil. Mag.*, 1861, **21**, 73
- 21 C. W. Siemens, *Proc. Roy. Soc.*, 1871, **19**, 443–445
- 22 C. W. Siemens, *Proc. Roy. Inst.*, 1872, **6**, 438–448
- 23 C. W. Siemens, *J. Iron Steel Inst.*, 1871, **1**, (i), 50–55
- 24 British Association Report, 1874, 242
- 25 J. J. Thomson, *Recollections and Reflections*, Cambridge, 1936, 132
- 26 H. L. Callendar, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1887, **178**, 161–233
- 27 H. L. Callendar, British Patent 14,509 of 1887
- 28 H. L. Callendar and E. H. Griffiths, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1891, **182**, 119–157
- 29 R. Price, *Platinum Metals Rev.*, 1959, **3**, 78–82
- 30 J. S. Johnston, in *Temperature Measurement 1979*, ed B. F. Billing and T. J. Quinn, Institute of Physics, London, 1975, 80
- 31 Sir Robert Hadfield, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 1913, (**3–4**), 766–768
- 32 W. H. Hatfield, *Trans. Faraday Soc.*, 1917–18, **13**, 289–294
- 33 F. H. Schofield, Iron Steel Inst., Special Report No. 16, 1937, 223–238
- 34 W. C. Heselwood and D. Manterfield, *Platinum Metals Rev.*, 1957, **1**, 110–118
- 35 H. L. Callendar, *Phil. Mag.*, 1899, **48**, 519; British Association Report, 1899, 242–243
- 36 C. R. Barber, *Platinum Metals Rev.*, 1969, **13**, 65–67; T. J. Quinn and T. R. D. Chandler, *ibid.*, 1972, **16**, 2–9



Рисунок 1. Джоаким Бишоп (1806-1886)

В течение нескольких лет Бишоп был ассистентом и мастером-инструментальщиком профессора Роберта Хэра в Пенсильванском университете, а затем основал свой бизнес в Филадельфии в 1812 году и ввел горелку Хэра со сложной смесью в массовое применение при плавке платины. Его деятельность по изготовлению платинового оборудования расширяла границы, а его компания позже вошла в состав группы Джонсон Матти.



## 20 Извлечение и производство платины на американском континенте

*“Применение платины постоянно росло, а в последние двадцать лет особенно быстро. Для многих целей применения заменителей для платины не найдено”*

Профессор Джеймс Льюис Хауэ, 1900

Для укрепления на Американском континенте платиновой отрасли, насколько это касается ее аффинажа и получения, понадобилось гораздо больше времени, чем в Европе, хотя, как уже говорилось ранее, первые поставки самородной платины шли именно оттуда, а основным источником была Новая Гранада, которая в конце 1819 года завоевала независимость и стала Республикой Колумбией. Вскоре после этого новое правительство решило запретить экспорт платины и накопить запасы, планируя выпуск монет из платины. Однако на следующий год Колумбийский вице-президент Франциско Антонио Зеа (1766-1822) приехал в Европу с двумя целями: договориться о займе в сумме до 5 миллионов фунтов стерлингов и добиться признания вновь образованной республики у европейских держав. В Лондоне Зеа познакомился с Юстусом Эрихом Болманном, служащего в то время был технологом, деятельность которого в области производства платины в Соединенных Штатах будет описана позднее и который смог заручиться авансом в 20 000 фунтов стерлингов под запланированный заем в 2 миллиона фунтов - на эту сумму Зеа в конце концов смог подписать контракт в 1822 году. Половину этого аванса дал сам Болманн, и в качестве гарантии Зеа, очевидно не зная о намерении чеканить монеты из платины, подписал с ним соглашение, по которому 40 000 фунтов платины (невообразимо большое количество), якобы хранящееся на Монетном дворе Колумбии в Санта Фе де Богота, будет отпущено на продажу в Лондоне, без сомнения, для использования самим Болманном и Волластоном, запасы которого к тому времени уже исчерпались.

Полномочия Зеа о подписании займа были аннулированы в августе 1821 года Колумбийским правящим советом, хотя новости об этом дошли до Лондона только в октябре следующего года, к этому времени Болманн, который посетил Колумбию в связи с предполагаемой отгрузкой платины, умер на Ямайке на пути домой, а сам Зеа умер месяцем позже.

Правительство отказалось признать соглашение, заключенное между этими двумя личностями на поставку платины, несомненно, по причине своего намерения чеканить монеты из платины - распоряжение об этом появилось в сентябре 1821 года, но так и не было реализовано. Этим событиям, описание которых недавно нашел доктор Дж. А. Чейлдкотт, и будет посвящен более подробный отчет в последующей статье в *Platinum Metals Review*; они, без всякого сомнения, стали причиной утверждения, сделанного неизвестным переводчиком в его примечании к статье Баруэла в *Philosophical Magazine* за 1822 год, на которое есть ссылка на странице 190:

“Эта бесценная статья вызвана особым интересом к огромному объему импорта вышеназванной руды, ожидаемым со дня на день из Южной Америки, в связи с переговорами между мосье Зеа и некоторыми лондонскими купцами.” (1).

Эта партия, конечно, так и не прибыла, но на ее предполагаемое существование часто делают ссылки, в том числе и Сэр Эдвард Торп, который ошибочно писал в своих «Очерках по истории химии»:

“Говорят, что весь груз самородного металла несколько лет лежал нераспакованным в Лондоне, поскольку не мог быть помещен на счет”

Возможность чеканки платиновых монет в Колумбии снова возникла в 1829 году, спровоцированная российскими мероприятиями в этом направлении, и Симон Боливар консультировался с Гумбольдтом, но после ухода в отставку Освободителя в 1830 году и его смерти, последовавшей вскоре, об этом плане больше ничего не было слышно.

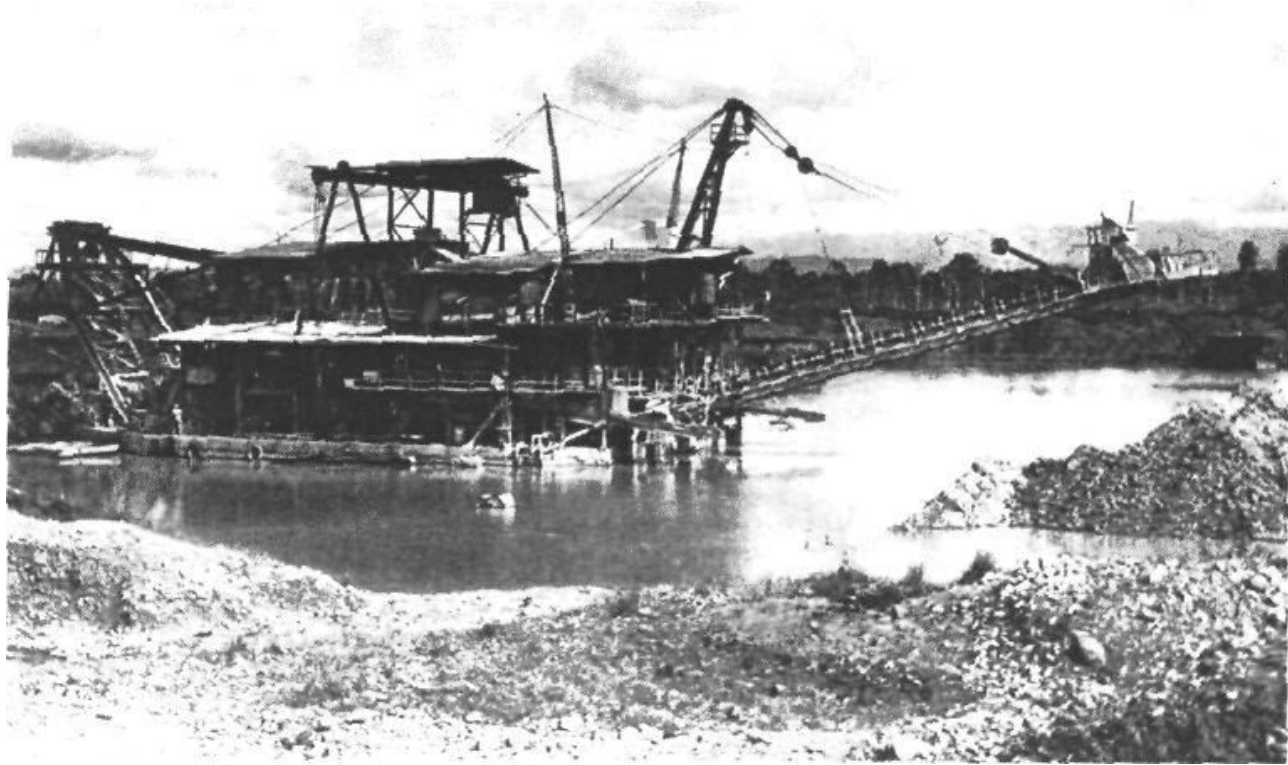


Рисунок 2

Спустя два века применения ручного труда местного населения в районе Чоко в Колумбии, в 1915 году *Compania Minera Chocó Pacífico* завезла механическое оборудование. Вы видите в действии одну из нескольких драг на главном платиноносном участке.

### ***20.1 Дальнейшее производство в Южной Америке***

Производство платины в Колумбии оставалось на низком уровне многие годы, ограничиваясь деятельностью местных рабочих. Однако в 1879 году в Меделлине семья Гуттьерез основала небольшое аффинажное и пробирное предприятие. Молодого члена этой семьи отправили на Джонсон Матти в Лондон накапливать опыт, и предприятие “Фундисьон Гуттьерез” занимается активной деятельностью и до настоящего времени.

В 1911 году совместно компаниями Консолидейтид Гоулд Филд и Джонсон Матти была образована Англо-Колумбийская добывающая компания для разработки платиновых месторождений Чоко, которая приступила к операциям драгирования; а к 1914 году выпуск производства начал увеличиваться. Позже эта компания перешла к Южноамериканской компании платины и золота – *South American Gold and Platinum Company* – образованной в Соединенных Штатах, с дочерней производственной компанией *Compania Minera Chocó Pacífico*. Эта компания в 1920 году ввела в эксплуатацию еще одну драгу, в 1923 – третью и в 1932 – четвертую (3). Таким образом, производство платины значительно увеличилось, достигнув 30 000 унций в год к 1920 году, но в то время этот объем составлял меньшую долю мирового производства.

### ***20.2 Производство платины в Соединенных Штатах***

Хотя, как было сказано в начале этой главы, Америка поздно вступила в отрасль платины, было одно замечательное исключение. В 1796 году в Нью-Йорк прибыл

немецкий врач и искатель приключений Юстус Эрих Болманн, о котором уже упоминалось в связи со сделкой, заключенной с Зеа. Он сидел в тюрьме после двух попыток освободить Лафайета из-под ареста австрийцами, и затем был выслан из страны. Вследствие его попыток освободить Лафайета он встретил теплый прием у Джорджа Вашингтона, и основал торговый бизнес в Филадельфии. Однако бизнес не принес успеха, и он решил заняться практической химией, посвятив свои усилия производству ковкой платины и развитию ее промышленного применения.

Не осталось никаких подробностей процесса Болманна, но он, возможно, был хорошо осведомлен о публикациях Ричарда Найта от 1880 года и Томаса Кока от 1807 года, которые были описаны в главе 8. Кок не пытался удалить другие платиновые металлы, хотя Волластон и Теннант уже объявили об их открытии в период между 1802 и 1804 годами, но будучи членом Американского философского общества с 1800 года, Болманн, возможно, мог узнать кое-что из доклада, прочитанного там Томасом Клаудом, работающим на монетном дворе Филадельфии 1809 году, хотя опубликован он был только в 1818 (4). В нем рассказывалось об отделении палладия и родия от самородной платины, и возможно, он применял эту процедуру. Первое упоминание о его успехе было сделано в записке профессора Томаса Купера из Дикинсонского колледжа Пенсильвании, редактора *Emporium of Arts and Sciences*, в 1813 году (5). Болманн в ответ написал письмо, выдержка из которого воспроизведена здесь, где он заявляет себя первым человеком в Америке, придавшим ковкость платине “посредством процесса, который был применен в более крупном объеме”, а далее говорилось, что он изготовил листы по тринадцать квадратных дюймов, и что он в данное время изготавливает платиновые сосуды, вместимость которых составляет до тридцати галлонов. (6).

В письме губернатору Пенсильвании Саймону Снайдеру в 1814 году (недавно обнаруженном доктором Дж. А. Чейлдкоттом, которому автор настоящей книги признателен за предоставление таких подробностей), хранящемуся в Архиве штата Пенсильвания (7), Болманн писал:

“здесь изготовлен котел из листовой платины для конденсирования купоросного масла, вместимостью до 25 галлонов; это самый большой сосуд из платины, который, вероятно, существует”.



Рисунок 3. Юстус Эрих Болманн

Болманн, немецкий врач, искатель приключений, купец, экономист, автор и химик-технолог, прибыл в Нью-Йорк из Англии в 1796 году, получив знания по химии в Париже. Он прожил почти двадцать лет в Филадельфии, где стал членом Американского философского общества. Он первым получил ковкую платину в промышленном масштабе и изготовил первый платиновый котел, применяемый в Америке для концентрирования слабой серной кислоты, получаемой процессом в свинцовой камере.

As the article stands it gives the impression, that I only do what Mr. Cloud did before, but better. The fact however is, that Mr. Cloud, whose merits I well know and fully acknowledge—does not seem to have intended more than to produce a cabinet piece of the greatest possible purity and specific gravity, and he has done so: but I have first rendered platina malleable in this country, by means of a process, which admits being executed on a *large* scale, and which, I hope, will become beneficial to the arts, and to society.—Pieces have been made of the weight of two pounds, and upwards. Sheets have been rolled of thirteen inches square, and vessels of platina are now making, and in preparation, which will hold from twenty to thirty gallons.

Рисунок 4

Часть письма Болманна от 16 июня 1813 года профессору Томасу Куперу, в котором дается некоторая информация о его собственном производстве ковкой платины. Он также выражает надежду, что его процесс принесет пользу наукам и обществу. Купер опубликовал это письмо в августе 1813 года в своем издании “Emporium of Arts and Sciences”.

Доктор Челдкотт считает, что этот перегонный куб мог быть изготовлен для Джона Харрисона из Филадельфии, первого производителя серной кислоты, который успешно вел крупномасштабное производство в Соединенных штатах и который ввел процесс получения в свинцовой камере примерно в 1793 году. Этот перегонный куб был весом в 700 унций, вместимостью 25 галлонов и прослужил около пятнадцати лет.

Болманн неоднократно делал попытки найти новые сферы применения для платины в отрасли по производству стекла, в декорировании фарфора, для чеканки монет и производстве стандартов веса и единиц измерения, но успеха они не принесли. Во время посещения Англии в 1814 году он встретился с Волластоном, от которого узнал об успехе последнего в предыдущие годы в производстве ковкой платины и об изготовлении больших котлов для производства серной кислоты (7). В 1816 году он уехал из Северной Америки в Англию и никогда больше туда не возвращался.

### **20.3 Предприятие Джоакима Бишоп**

После отъезда Билманна почти двадцать пять лет аффинажных операций и производства платины в Соединенных Штатах не было. Спрос на лабораторный инвентарь и другие цели удовлетворяли европейские производители, имея своих агентов в Нью-Йорке и Филадельфии.

Затем в 1843 году появилось предприятие, которое существует успешно и в наши дни. Оно было учреждено Джоакимом Бишопом, родители которого были родом из Англии, но жили в Оронто, Португалия, где он и родился. Семья была обеспокоена Французскими войнами, и в 1810 году они эмигрировали в Америку, сначала поселившись в Балтиморе, а затем в Филадельфии. В 1826 году Джоаким стал учеником у ювелира, но ушел от него, начав работать полировальщиком на литейном заводе. Приобретение опыта в металлообработке у него сочеталось с изучением научных книг в свободное время, и в 1832 году он получил должность помощника и мастера-инструментальщика у профессора Хэра из Пенсильванского университета. Здесь он принимает участие в создании аппаратуры для более поздней серии экспериментов Хэра по плавке платиновых металлов (описание дано в главе 15), но он оставил университет в 1839 году и стал “механиком и мастером по изготовлению фундаментальных приборов”

В 1842 году его друзья убедили его – весьма вероятно, что Хэр был в их числе – взяться за аффинаж и изготовление платины, пользуясь известной паяльной горелкой. Уже в 1845 году он был награжден серебряной медалью Института Франклина за “искусство и гениальность в производстве платиновых научных инструментов”. В 1858 году он переехал из Филадельфии в Раднор, а в 1865 году в Шугартаун, где приобрел 43 акров земли и построил себе новый дом и мастерскую. Там он основал плавильный цех, установив оборудование для производства водорода и кислорода, ковочный пресс и прокатные станы, а также волочильную установку. Платину плавил в слитки по 20 унций, и ему удалось обеспечить для себя поставки и переработку самородной платины из России, а также покупая листовой металл от агентов европейских аффинажных компаний. В штате насчитывалось всего два-три человека, а сам Бишоп был и искусным мастером, и продавцом. Качество его металла и его работы высоко ценилось современными ему потребителями (8) и “с самого начала его деятельности ему сопутствовал успех”. (9)

В 1876 году он был награжден бронзовой медалью за экспонат из платины на Филадельфийской столетней выставке, и продолжал вести активную деловую деятельность до своей смерти в 1886 году. Его ассистент, ставший позднее партнером, Эдвин Кокс продолжал бизнес до 1889 года, пока не вырос внук и наследник Бишоп Дж. Б. Матлак. В 1903 году аффинажный завод и мастерские были уничтожены пожаром, но дело продолжалось, в Малверне был построен новый завод, а затем в 1909 году фирма вошла в другую компанию, превратившись в J. Bishop and Co. Platinum Works. В этой



форме она продолжала расширяться, выпуская все типы необходимой платиновой аппаратуры, а также начав выпускать фильеры (экструдеры) для американского предприятия, основанного Кортолдсом в 1909 году для производства искусственного шелка. Затем в 1927 году Джонсон Матти приобрел долю в компании, а в 1933 году уже владел контрольным пакетом. Позже название компании изменилось, превратившись в Корпорацию Матти Бишоп, а затем в Корпорацию Джонсон Матти. Конечно, за последние годы были построены новые и более крупные мощности, чтобы идти в ногу с постоянно растущим спросом на платиновые металлы, в том числе, аффинажно-химический комплекс, завод по производству катализаторов и новый металлургический центр.



Рисунок 5

Второй завод по производству платины, основанный в 1865 году Джоахимом Бишопом в Шугартауне, округе Честер, Пенсильвания. Слева расположен литейный цех, и вы можете видеть весь штат работников. Небольшой завод состоял из плавильного цеха с производством водорода и кислорода, ковочного пресса, одного большого и двух малых прокатных станков, волочильного стола и химической лаборатории.

#### **20.4 Чарльз Энгельгард**

У Бишопы были конкуренты в платиновом бизнесе. В 1875 году Даниэл В. Бейкер со своими сыновьями Чарльзом и Сайрусом обосновался в Ньюарке, штат Нью Джерси, сначала как ювелир, а затем, приступив к производству платины, и к 1872 году выпустил каталог лабораторного оборудования (10). Позже появилась еще одна небольшая конкурирующая компания – Чарльз Ф. Кроселмир, также в Ньюарке. Тем временем в 1891 году в Нью-Йорк прибыл Чарльз Энгельгард, шурин доктора Вильгельма Хереуса, для службы представителем компании, расположенной в Ханау. Это стало событием величайшей важности в отрасли платины и будущем развитии США. Будучи человеком большой энергии и дальновидности, прожив несколько лет в Америке, он проводил

политику приобретения и расширения. В 1901 году он приобрел компанию Кроселмир - небольшое предприятие по производству платиновой проволоки - и на этой базе он образовал American Platinum Works, забрав фирму Бейкера в 1904 году.

Когда извлечение платины поставляемой из Колумбии, о котором упоминалось в этой главе, достигло больших объемов во время Второй мировой войны, Бейкер построил большое аффинажное предприятие, и с тех пор компания играла лидирующую роль в американской отрасли и образовала филиалы во многих частях мира. Основатель Чарльз Энгельгард умер в 1951 году, и на его место пришел сын Чарльз В. Энгельгард (1917-1971), который в 1955 году сменил стиль и название своего предприятия на Engelhard Industries.



Рисунок 6. Чарльз Энгельгард

Уроженец Ханау шурином доктора Вильгельма Хереуса Энгельгард был отправлен в Нью-Йорк в 1891 году агентом компании Хереус. Будучи человеком значительной энергии, он приобрел несколько небольших компаний, занятых обработкой платины, и стал Президентом “Бейкер и Компания”, которая теперь известна как Engelhard Industries. После Первой мировой войны он обеспечил себя поставками платиновых металлов, получаемых на Mond Nickel Company, и занял важное место в платиновой отрасли.

### ***20.5 Научная работа с платиной в Соединенных Штатах***

С первых лет независимости и в славные времена Бенджамина Франклина Филадельфия была колыбелью научной деятельности. Работа Роберта Хэра и его

сотрудничество с Бенджамином Силлиманом было описано в главе 15, наряду с ее продолжением во Франции Девиллем и Дебреем. Другое научное исследование было проведено Джозефом Клаудом (1770-1845), химиком и пробирером монетного двора Филадельфии с 1797 по 1836. В 1807 году он получил несколько небольших слитков золота из Бразилии, которые были бледно-желтого цвета и, как оказалось, содержали металл, “стойкий к купели и растворимый в азотной и азотно-хлористоводородной кислотах”. Свой доклад в Американском философском обществе он начал так:

“Несмотря на многочисленные эксперименты, проведенные несколькими выдающимися химиками с металлическим веществом, открытым доктором Волластоном, в соединении с сырой платиной, который он назвал палладий, остается много сомнений по поводу существования этого простого вещества». (11)

Клауд пошел дальше и приготовил образец этого металла, обнаружив, что его свойства действительно соответствуют свойствам, описанным за несколько лет до этого Волластоном, и подтверждающие, что палладий действительно был изолирован из совершенно нового источника. Дальнейшая статья, посвященная отделению палладия и родия от самородной платины, была уже упомянута в связи с процедурой Болманна (4).

Но ведущим химиком-исследователем в Соединенных Штатах в течение многих лет был Волкотт Гиббс, уроженец Нью-Йорка, который после окончания Колумбийского колледжа провел некоторое время у Хэра, где был его ассистентом, и затем посетил Европу, обучаясь по очереди у Генриха Роуза, Либиха и Дюма. По возвращении домой он был назначен профессором химии во вновь созданной Свободной Академии, которая позже стала Городским колледжем Нью-Йорка и затем Городским университетом (12). Здесь он оставался четырнадцать лет и в сотрудничестве с Фридрихом Августом Гентом, бывшим ассистентом Бунзена в Марбурге, провел длинную серию экспериментов по платиновым металлам и их координационным соединениям (13). Во многом благодаря этой работе он был приглашен в Гарвард в 1863 году профессором естественных наук и на этой должности он оставался до своего ухода на пенсию в 1887 году. Гиббс ввел в американскую науку немецкую систему исследования как средства химической инструкции (12), и одним из его важных достижений стало введение электрогравиметрического анализа, применение платинового тигля в качестве анода, соединенного с Бунзеновской батареей, а анодом была полоска платиновой проволоки, погруженная в раствор (14). Таким образом, он провел определения меди и никеля и стал первооткрывателем метода анализа, который показывал свою надежность, служа на протяжении многих лет.

Гиббс также посвятил свои усилия исследованию отделения платиновых металлов друг от друга и методам их анализа. Многие годы он редактировал *American Journal of Science*, учрежденный Силлиманом, а также он был одним из основателей Академии наук.





Рисунок 7. Волкотт Гиббс (1822-1908)

Уроженец Нью-Йорка Гиббс сначала посещал Колумбийский колледж и затем служил ассистентом Роберту Хэра в Университете Пенсильвании, позднее став профессором химии в учебном заведении, которое сейчас называется Городской университет Нью-Йорка. Здесь он ввел немецкую систему исследования как средства инструкции в химии, выполнив некоторые из самых первых исследований в США по химии платиновых металлов. Позже он был назначен профессором естественных наук Гарварда.

Еще одним ученым, интересующимся платиновыми металлами, был доктор Вильям Генри Вол (1848-1909). Получив образование в Гейдельберге, он был назначен секретарем и редактором во Франклинский институт в 1871 году, и на этой должности он находился до самой своей смерти. Он особенно интересовался электроосаждением, и в 1883 году опубликовал книгу по этому предмету (15), в которой он рассматривает гальванопокрытие платиной и палладием и их электролиты. В более позднем докладе “Об электроосаждении платины”, прочитанном в Институте Франклина в 1890 году (16), он сделал обзор всей проблемы платинопокрытия, сказав, что в то время как каждая из прежних ванн принесла бы удовлетворительные результаты на некоторое время,

“особые трудности, с которыми сталкиваются на практике платинопокрытия, делают невозможным сохранить химическую нетронутость этих электролитов, и соответственно они скоро становятся неэффективными или нефункциональными по причине загрязнения вторичными продуктами, образованными при этом”.

Таким образом, Вол экспериментировал с анодами, состоящими из пористого угля, насыщенного платиной, чтобы обеспечить средством растворения в кислых электролитах, но его электролитическое осаждение было черным и ему не доставало свойства сцепления. Затем он обратился к щелочным ваннам, содержащим щавелевую кислоту, и первым

применил "гидрат платины" для сохранения содержания металла в своей ванне, избежав, таким образом, накопления нежелательных соединений.

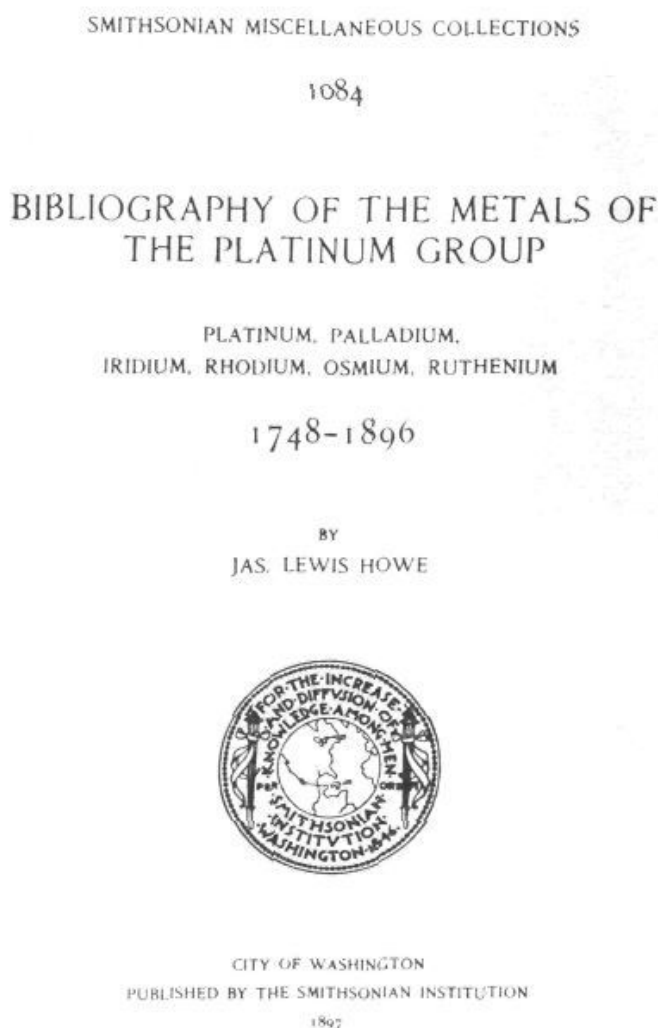


Рисунок 8

Профессор Джеймс Льюис Хоу (1859-1955) родился в Ньюберипорте в штате Массачусетс и учился у Вёлера в Геттингене с 1880 по 1882 год. В 1894 он был назначен профессором химии в Университете Вашингтона и Ли в Лексингтоне, штат Вирджиния, оставаясь там почти пятьдесят лет. Он стал ведущим авторитетом по рутению и его соединениям, но его самым ценным вкладом и самой известной работой стала "Библиография металлов платиновой группы", впервые опубликованная в 1897 году, а затем последовал ряд ее переизданий.

Крупный вклад, хоть и другого типа, в историю и химию платиновых металлов внес в конце девятнадцатого века Джеймс Льюис Хоу, профессор химии в Университете Вашингтона и Ли в Лексингтоне, штата Вирджиния. Его химические исследования в основном были посвящены соединениям рутения, металла, который он считал самым интересным из всей группы и наименее известный, включая подтверждение и продолжение более ранней работы Джоули во Франции (17). Но самым важным вкладом стала его "Библиография металлов платиновой группы", впервые опубликованная Смитсоновским институтом в 1897 году, за которой последовал ряд более современных переизданий. Это было весьма трудоемкое достижение, в которое входило свыше двух тысяч информационных статей примерно тринадцати сотен авторов, извлеченных из

сотни научных журналов. Хоу начинает с обращения к монографии, составленной Карлом Клаусом, которая содержала достаточно полную библиографию платиновых металлов вплоть до 1861 года, но содержащей также и ряд ошибок, которые ему пришлось исправить. Его библиография и его положение ведущего авторитета в Америке по химии платиновых металлов послужили основанием для его назначения в 1917 году на пост председателя комитета по платине Национального ученого совета.

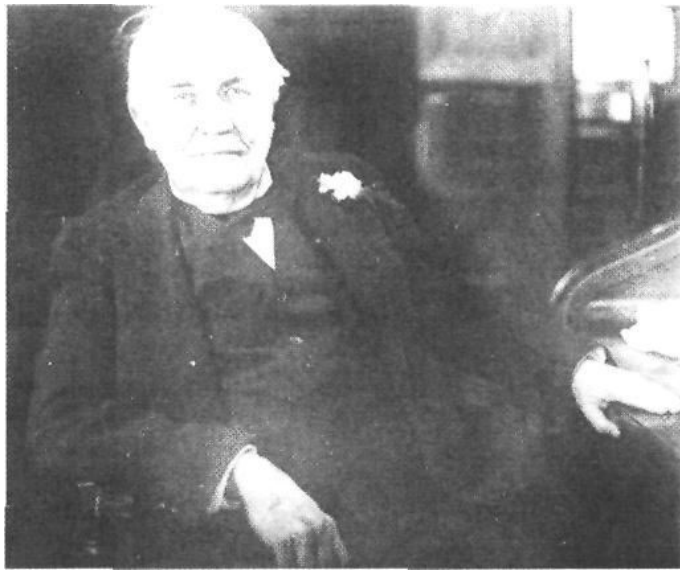


Рисунок 9. Томас Альва Эдисон (1817-1931)

Великий американский изобретатель Томас Эдисон родился в бедной семье и самостоятельно изучил химию и физику, проявляя активный интерес к свойствам и возможностям применения платины. Он извлек и очистил этот металл из списанных батарей Гроува и превратил его в проволоку диаметром всего лишь 0,001 дюйма, чтобы применить в своих первых попытках разработать лампу накаливания, а его наблюдения о том, что платиновая спираль, нагретая в вакууме, дает отложение металла на внутренней стороне стеклянной лампы, привело к тому, что Сэр Амброуз Флеминг создал электронную лампу с термокатодом.

## ***20.6 Работа с платиной Томаса Эдисона***

На изобретательский гений Томаса Альва Эдисона уже была сделана ссылка в связи с лампой накаливания, но, естественно, это было лишь одно из его многочисленных достижений. Его интерес к платине начал проявляться еще в 1863 году, когда он в возрасте шестнадцати лет был ночным телеграфистом на Стратфордском железнодорожном узле в Онтарио. Обнаружив, что несколько старых батарей Гроува списаны, он получил разрешение снять платиновые электроды и добавил их к довольно большому запасу химикатов в лаборатории, которую он построил в подвале дома своих родителей и где проводил почти все дневное время. Спустя какое-то время некоторая часть этой платины, естественно, была использована, после превращения в тонкую проволоку, в его первых опытах с электрическим светом.

В 1870 году он представил доклад “О явлениях нагревания металлов в вакууме при помощи электрического тока” на заседании Американской ассоциации по развитию науки, которое состоялось в том году в Саратога Спрингс, штат Нью-Йорк (18). В докладе содержался отчет о поведении проволоки из иридиево-платинового сплава при ее нагревании до каления, при этом возникало отложение платины на внутренней поверхности стеклянной лампы.

Изучая далее этот “Эффект Эдисона”, в 1884 году он сделал лампы, в которых между концами нити накаливания находилась тонкая пластинка из платины, и обнаружил, что если эта пластинку соединить с положительным концом, то через вакуум пойдет ток, но если ее соединить с отрицательным концом, то ток отсутствует (19). Эдисон, возможно, таким образом, открыл решетку, которую изобрел гораздо позже его соотечественник американец Ли де Форест (1873-1961) в 1907 году (20), но, к сожалению, он слишком опередил свое время и единственной сферой приложения, которую он мог предвидеть – это использование в качестве индикатора для регистрации изменений потенциала в его цепях электрического освещения.

## **20.7 Новый источник платины в Канаде**

В 1888 году группа золотоискателей, работающих на небольшом участке в районе Садбери, Онтарио, наткнулась на богатые медно-никелевые руды, образец которых был отправлен Френсису Льюису Сперри, химику компании Canadian Copper. Проводя пробирный анализ на золото, Сперри получил небольшой белый металлизированный королек и передал его своему профессору Горацию Лемюэлу Уэллсу, который вместе со своим коллегой профессором Сэмюэлем Пенфилдом изучил его более тщательно и обнаружил минерал в форме арсенида платины, получивший название Сперрилит. Образцы были также отправлены Франку Вигтлсверту Кларку, главному химику Геологической разведки Соединенных Штатов (опытному лаборанту по платиновым металлам и великоллепному исследователю атомных весов), который сообщил, что

“это первый подлинный пример появления платины в истинно металлоносном материале, и, следовательно, это представляет значительный интерес”.

Анализ Кларка этого минерала проявил лишь 0,025 унций платины на тонну, по поводу чего он дал следующий комментарий:

“Остается открытым вопрос, может ли это быть рентабельным”

Canadian Copper Company разрабатывала эти медно-никелевые залежи с большими трудностями, вместе с Orford Copper Company, отделяя медь от никеля, но не извлекая платиновые металлы. В 1902 эти два предприятия слились в Международную никелевую компанию (International Nickel Company), и большее внимание стало уделяться усовершенствованию методов производства никеля и извлечению платиновых металлов, но многие годы успешно извлекать удавалось лишь какую-то долю, а оставшиеся металлы уходили в медь и никель.

Первый процесс для их извлечения в промышленном масштабе берет начало в деятельности Людвига Монда, человека огромной энергии и прозорливости, который в результате многолетнего опыта работы в химическом производстве в Германии, поселился в Виднисе, Англия, в 1867 году и утвердился в химической отрасли в партнерстве с Джоном Бруннером. Одной из многочисленных проблем, с которыми ему пришлось столкнуться в своей деятельности – это коррозия никелевых клапанов и накопления на них угольного осадка, и он взялся исследовать эту проблему в лаборатории, которую он устроил в конюшнях своего собственного дома в Лондоне, приняв на работу молодого австрийского химика Карла Лангера, который получил образование у Виктора Мейера в Цюрихе и затем служил химиком-исследователем на фабрике Badische Anilin und Soda Fabrik в Людвигсхавене. В 1889 году Мوند и Лангер, а также молодой немецкий химик Фридрих Квинке и старший сын Монда Роберт, открыли явление образования газообразного соединения никеля и монооксида углерода, когда этот газ вступал в реакцию с тонкоизмельченным металлическим никелем. Это открытие также было представлено Химическому обществу (23), но для Монда это значило, что здесь лежит возможный способ рафинирования никеля, и он решил построить

крупномасштабную испытательную установку для этой цели на комбинате Генри Виггина в Бирмингеме, и проектированием и строительством этого занялся Карл Лангер.



Рисунок 10. Людвиг Монд (1839-1909)

Монд родился в Касселе, Великом княжестве Гессе, и изучал химию у Колбе в Марбурге и затем у Бунзена в Гейдельберге. Накопив опыт в течение нескольких лет работы в химической отрасли в Германии и Голландии, он приехал в Англию в 1867 году и начал строить химические комбинаты в партнерстве с Бруннером. Несмотря на многочисленные проблемы в бизнесе, он посвящал много времени исследовательской работе, и в 1889 году изобрел элементарный топливный элемент с платиновыми электродами, а год спустя открыл реакцию между одноокисью углерода и никелем, которая привела к разработке карбонильного процесса для рафинирования. Чтобы сделать этот процесс коммерчески выгодным, требовался источник этого минерала, и Монд приобрел в Канаде рудное медно-никелевое месторождение, на базе которого образовалась Никелевая компания Монда, где проводилось извлечение небольшой доли платиновых металлов из отходов карбонильного процесса.

Спустя три года экспериментирования Лангер разработал надежный процесс и применил его для обработки штейна медно-никелевого сульфида, который Виггин получал из Канады, производя чистый никель и оставляя отходы, из которых можно было извлечь платиновые металлы.

Чтобы войти в никелевый бизнес в крупном масштабе, теперь Монду требовались поставки подходящего минерала, и, приняв это решение, он привлек немецкого горного инженера доктора Бернарда Мора к изучению возможных источников, включая источники



в Канаде, и в 1899 году Монд приобрел два участка в области Садбери и дал руднику название Виктория, построив плавильное производство для получения штейна. Спустя год был построена фабрика по обогащению никеля в Клайдахе в Южном Уэльсе, которой руководил Лангер. Этот завод получал медно-никелевый штейн из Канады, производил чистый никель и сульфат меди. Чтобы связать эти два предприятия вместе, в 1901 году была образована Никелевая компания Монда (Mond Nickel Company), а исполнительным директором стал Карл Лангер.



Рисунок 11

**Чтобы обеспечить источник минерала для своего карбонильного процесса очищения никеля, Людвиг Монд приобрел недвижимость в районе Садбери, Онтарио, открыл рудник и построил плавильное производство. Здесь вы можете видеть этот участок под названием Рудник Виктория, вскоре после того, как в 1900 году на нем приступили к операциям. Сегодня это место выглядит совсем иначе, превратившись в большой комплекс рудников и металлургических заводов, где извлекаются все платиновые металлы.**

Присутствие платиновых металлов в руде подтвердилось, начали накапливаться содержащие их отходы обогащательных операций, и большое внимание уделялось перспективе их извлечения. Людвиг Монд еще раньше интересовался платиной и ее свойствами, и одним из первых изобретений, которые вышли из этой частной лаборатории, было сделано на основе оригинальной топливной батареи, изобретенной В. Р. Гроувом в 1839 году (ранее описанной в этой книге). Монд считал, что генераторный газ, использующийся на его предприятии, богатый водородом, можно использовать для получения электричества. Поэтому он и Лангер принялись за создание “газовой батареи”, используя полоски платины, погруженные в разбавленную серную кислоту, затем заменив пористыми диафрагмами, накрытыми платиновой фольгой и покрытыми тонкой пленкой платиновой черни. Об этом исследовании было доложено в докладе в Королевском обществе (24), но, к сожалению, срок жизни этой элементарной топливной батареи оказался слишком коротким, и хотя он обещал дальше изучать этот предмет, давление на Монда в его промышленной империи не дало осуществить задуманное. Однако его интерес к платине на этом не исчерпался, и в сотрудничестве с Сэром Вильямом Рамсеем из Университетского колледжа он проводил исследование по окклюзии кислорода и водорода платиной и палладием (25).



Рисунок 12. Карл Лангер (1859-1935)

Лангер родился в Моравии, которая сейчас входит в состав Чехословакии, вырос в Будапеште и затем изучал химию у Виктора Мейера в Цюрихе, получив там степень доктора в 1882 году. Затем он стал работать химиком-исследователем на фабрике *Badische Anilin und Soda Fabrik*, но Людвиг Монд пригласил его в Лондон на должность своего личного помощника. После открытия карбонильного процесса для очищения никеля Лангер спроектировал и построил обогатительное предприятие в Клайдахе в Южном Уэльсе и также исследовал возможные рудные тела в Канаде. Позднее он осуществлял надзор над развитием процесса для извлечения и аффинажа платиновых металлов из никелевых отходов.

Таким образом, намерение извлекать платиновые металлы стало занимать основное место в мыслях Монда, и в 1902 году Джонсону Матти были отправлены на анализ образцы отходов. Эти образцы ставили ряд проблем из-за необычной и разнообразной природы, но немного позже начались регулярные поставки, и на контрактной основе с Джонсон Матти был предпринят аффинаж и получение чистых платины и палладия. Здесь снова пришлось преодолеть много трудностей, отходы содержали только около 7% всех платиновых металлов в сумме, но подходящий процесс должным образом был разработан. Так продолжалось до 1919 года, и к этому времени было получено примерно 33 000 унций платины и 53 000 унций палладия, и затем *Mond Nickel Company* решили взяться за собственный аффинаж процессом, который был разработан в Клайдахе молодым швейцарским химиком доктором Христианом Геберлайном. В Саутворке напротив Лондонского моста была построена мелкомасштабная установка, где главным химиком стал Геберлайн, а управляющим Мейджер Кутберт Джонсон (1882-1962), отец которого был знаком с Людвигом Мондом по прежней работе в производстве щелочей.

К 1924 году процесс был усовершенствован, возникла необходимость в расширении, и был построен новый аффинажный завод в Актоне к западу от Лондона. К Джонсону присоединился Ральф Аткинсон, а позже Алан Рейпер, оба бывшие студенты профессора Хиккока в Кембридже. Комплексное серийное производство, включающее плавильные мощности, электролиз, растворение платины и палладия в царской водке и

затем отделение нерастворенных металлов родия, рутения и иридия, было описано в докладе Карла Лангера и Кутберта Джонсона, который был представлен на Королевском Конгрессе по добывающим операциям и металлургии, организованном в Торонто в 1927 году (26).

Затем в 1929 году Mond Nickel Company, которую теперь возглавлял сын Людвига Альфред, ставший лордом Мелчеттом в 1928 году, слилась с Международной никелевой компанией, и основной причиной этого слияния стало разработка нового медно-никелевых месторождения, которое после своего открытия стало называться рудник Фруд и которое частично было собственностью каждой компании. Минерал был богаче никелем, чем другие канадские руды, и это означало, конечно, и более высокое содержание платиновых металлов. До тех пор лишь небольшая часть этих элементов извлекалась компанией International Nickel, главным образом, после электролитического процесса рафинирования меди, когда они оставались в анодных отходах, но согласно союзу с Мондом, аффинаж всех платиновых металлов был сосредоточен в Актоне, и компания стала самым большим производителем в мире, и это положение она удерживала до роста южноафриканских платиновых рудников, как будет описано в главе 23. Производство возросло до 300 000 унций всех платиновых металлов в год, а торговля была доверена Чарльзу Энгельгарду и его организации, таким образом, снова давая ему возможность управлять ситуацией какое-то время.

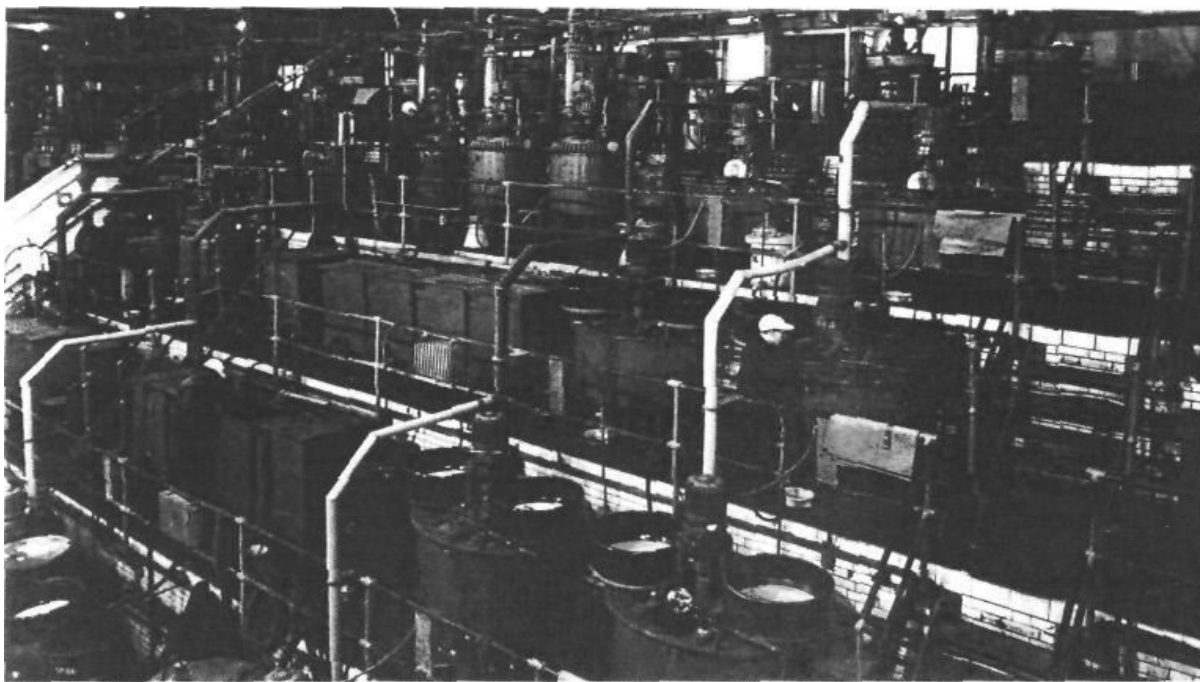


Рисунок 13

**Первая обрабатывающая установка для отделения и очистки платиновых металлов на аффинажном предприятии Никелевой компании Монда в Актоне. После постройки в 1924 году в 1930 году там были проведены значительные работы по расширению производства, чтобы перерабатывать все большие количества платиносодержащих отходов как никеле-карбонильного процесса, так и электролитических операций в Канаде.**

В 1937 году Джонсон и Аткинсон представили более современный и подробный отчет об аффинажных операциях в Актоне и о комплексе химико-технологических проблем, с которыми пришлось столкнуться (27).



## **20.8 Добыча платины на Аляске**

В 1933 году совершенно новый источник платины появился в совершенно неожиданной части мира – в Гудньюс Бей на побережье Берингова моря на Аляске. Там в 1926 году была открыта россыпная платина эскимосом по имени Вальтер Смит, который мыл золото. На следующий год началась ручная добыча в мелководном гравии, которая продолжалась до 1933 года. Было добыто 3000 унций платины, которую купил Джонсон Матти на аффинаж. Затем в 1934 году был установлен драглайн и вспомогательное оборудование, и была зарегистрирована Goodnews Bay Mining Company. Для расширения продукции была куплена дизельно-электрическая драга, и выпуск увеличился до 37 000 унций в 1938 году за короткий сезон добычи с мая по ноябрь. В том году Джонсон Матти заключили контракт на поставки выпуск производства на долгосрочной основе, и аффинаж производился в Лондоне, пока не было построено новое аффинажное производство в Малверне в штате Пенсильвания на заводе Дж. Бишоп и Ко. Подробный отчет о разработке участка в Гудньюс Бей, единственном источнике первичной платины в Соединенных Штатах, а также важного источника иридия, было представлено Вице-президентом компании Чарльзом Джонстоном в 1962 году (28).

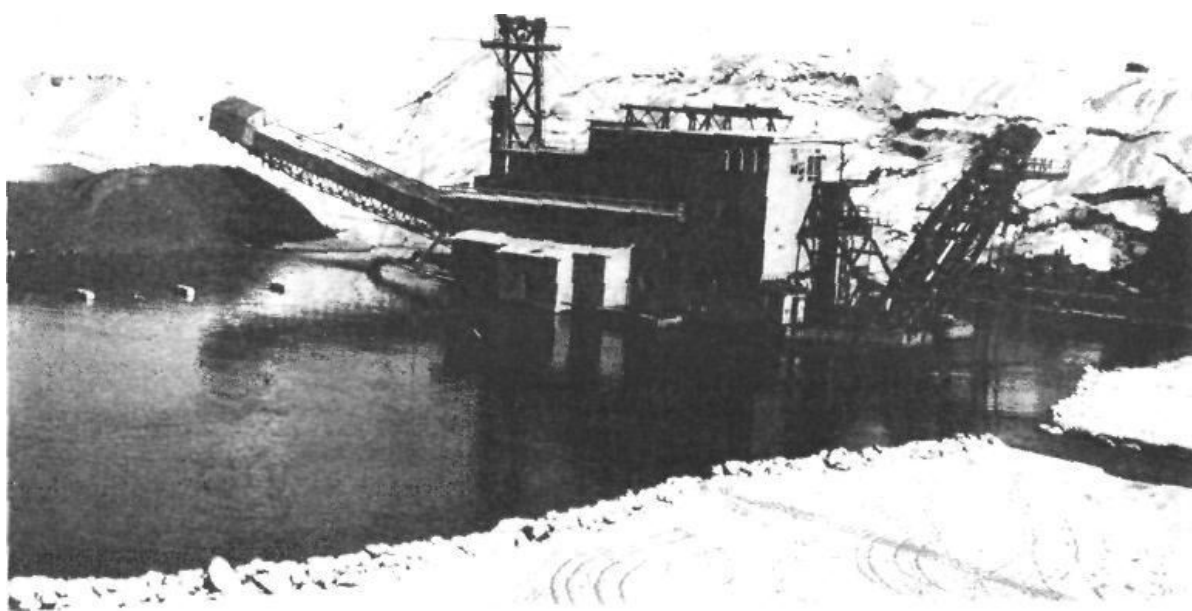


Рисунок 14

Единственный источник платиновых металлов в Соединенных штатах расположен на западном побережье Аляски, где в 1935 году приступила к операциям Goodnews Bay Mining Company. Перед тем, как в начале каждого сезона, который продолжается с мая по ноябрь, начинаются эти операции, необходимо убрать из рабочей зоны около десяти тысяч тонн льда, чтобы драга могла добраться до платиносодержащего гравия, лежащего почти на пятьдесят футов ниже уровня воды.

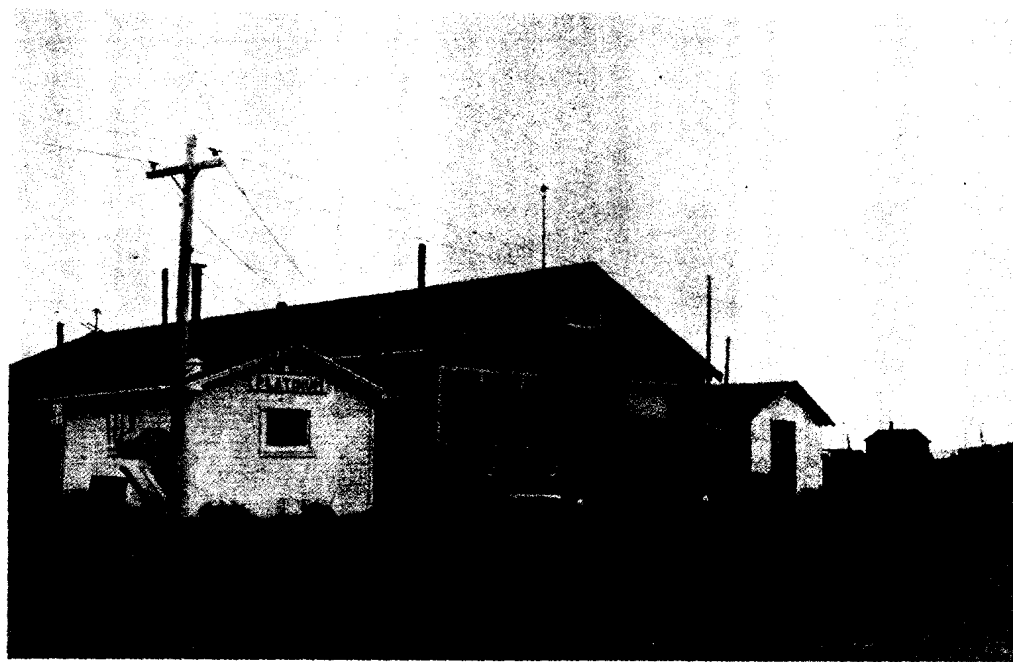


Рисунок 15

Когда был запущен в производство завод в Гудньюс Бэй, единственным местом обитания была небольшая фактория в бревенчатой хижине. Когда там через год появились почта и магазин, торгующий разнообразными товарами, надо было выбрать официальное название поселения, и этим названием стало “Платина”.

### **20.9 Библиография**

- 1 E. Baruel, *Phil. Mag.*, 1822, **59**, 171–179
- 2 Sir Edward Thorpe, *Essays in Historical Chemistry*, London, 1911, 577
- 3 P. H. O'Neill, *Min. Eng.*, 1956, May, 496–500
- 4 J. Cloud, *Trans. Am. Phil. Soc.*, 1818, **1**, 161–165
- 5 T. Cooper, *Emporium Arts and Sciences*, 1813, **1**, 181
- 6 J. E. Bollmann, *ibid.*, **1**, 344–346
- 7 J. A. Chaldecott, *Platinum Metals Rev.*, 1981, **25**, 163–172
- 8 E. Child, *The Tools of the Chemist*, New York, 1940, 150
- 9 E. F. Smith, *The Life of Robert Hare*, Philadelphia, 1917, 5

- 10 Anon, *Chem. News*, 1894, **70**, 234
  - 11 J. Cloud, *Trans. Amer. Phil. Soc.*, 1809, **6**, 407–411
  - 12 G. Kauffman, *Platinum Metals Rev.*, 1972, **16**, 101–104
  - 13 W. Gibbs, *Amer. J. Sci.*, 1861, **31**, 63–71; 1862, **34**, 341–356; 1864, **37**, 57–61; *Chem. News*, 1861, **3**, 130–131, 148–149; 1863, **7**, 61–63, 73–76, 97–98; 1864, **9**, 121–122
  - 14 W. Gibbs, *Z. anal. Chem.*, 1864, **3**, 334–335
  - 15 W. H. Wahl, *Galvanoplastic Manipulations*, Philadelphia, 1883, 354–364
  - 16 W. H. Wahl, *J. Franklin Inst.*, 1890, **30**, 62–75
  - 17 G. Kauffman, *J. Chem. Ed.*, 1968, **45**, 804–811; *Platinum Metals Rev.*, 1972, **16**, 140–144
  - 18 T. A. Edison, *Proc. Amer. Assoc. Adv. Sci.*, 1880, 173–177
  - 19 T. A. Edison, U.S. Patent 307,031 of 1884
  - 20 L. de Forest, U.S. Patent 841,387 of 1907
  - 21 H. L. Wells and S. L. Penfield, *Am. J. Sci.*, 1889, **37**, 67–73
  - 22 F. W. Clarke and C. Catlett, *Am. J. Sci.*, 1889, **37**, 372–374
  - 23 L. Mond, C. Langer and F. Quinke, *J. Chem. Soc.*, 1890, **57**, 749–753
  - 24 L. Mond and C. Langer, *Proc. Roy. Soc.*, 1889, **46**, 296–304
  - 25 L. Mond, W. Ramsay and J. Shields, *Proc. Roy. Soc.*, 1895, **58**, 242–243; 1897, **62**, 50–53
  - 26 C. Langer and C. Johnson, *Trans. Inst. Canad. Min. Met. Soc.*, 1927, **30**, 903–909
  - 27 C. Johnson and R. H. Atkinson, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1937, **15**, 131–149
  - 28 C. Johnston, *Platinum Metals Rev.*, 1962, **6**, 68–74; *South Afr. Min. Eng. J.*, 1962, June 15, 1297–1302
-



Рисунок 1. Фридрих Фильгельм Оствальд (1853-1932)

Оствальд родился в Риге и какое-то время был там профессором химии, затем он принял аналогичную кафедру в Лейпциге в 1887 году, и стал основателем ведущей школы физической химии. В число его крупных достижений входило исследовательская работа в области катализа и разработка процесса окисления аммиака для получения азотной кислоты и затем удобрений. За это он был награжден Нобелевской премией в области химии в 1909 году.

## 21 Развитие промышленного катализа с платиновыми металлами

*“Если принять во внимание то, что ускорение реакции каталитическим средством возникает без затрат энергии или материала, и в этом смысле оно бесплатно, становится очевидным, что систематическое применение катализаторов может привести к самым перспективным достижениям в технологии”.*

**Вильгельм Оствальд, 1901**

Открытие огромной активности платины и палладия при катализе химических реакций и первых исследованиях двух Дэйви, Деберейнера, Фарадея и других великих ученых было рассмотрено в главе 12, наряду с описанием знаменитого патента 1831 года Перегринна Филиппа из Бристольа и первого практического применения Фредериком Кульманом в производстве серной и азотной кислоты на его химической фабрике в 1838 году.

Почти сорок лет не было никакого прогресса в дальнейшем применении катализа в промышленности. Это явление было плохо понятно, а технологические методы для обращения с газами при высоких температурах еще не были разработаны. Но по мере роста производства красителей увеличивалась и потребность в более концентрированной серной кислоте, и в 1875 году независимо друг от друга было сделано два шага. Доктор Рудольф Мессель (1848-1920), который приехал в Лондон за пять лет до этого года, получив образование по химии в Цюрихе, Гейдельберге и Тюбингене, затем, присоединившись к Вильяму Стивенсу Сквайеру (1835-1906), а позже образовав фирму Спенсер Чепмен и Мессель, изобрел процесс производства олеума, пропуская пары обычной серной кислоты над поверхностью платинированной пемзы при температуре красного каления. Был зарегистрирован патент только на имя Сквайера (1), этот процесс был введен в эксплуатацию, и Химическому обществу был представлен отчет (2). Почти одновременно Клеменс Уинклер (1838-1902), профессор химии в Горной школе Фрайберга, опубликовал статью, в которой он предлагает использование платинированного асбеста в процессе, который фактически был методом применения двуокиси серы и кислорода в стехиометрических пропорциях Перегринна Филиппа (3). Уинклер не запатентовал свой процесс, но использовал его на химическом предприятии во Фрайберге, директором которого он был. Однако его метод служил другим, пока не появились исследования Рудольфа Книтша на фабрике Badische Anilin und Soda Fabrik. В лекции, прочитанной для Deutschen Chemischen Gesellschaft в 1901 году, (4) он сообщил об экстенсивной серии исследований по поведению платиновых катализаторов в различных условиях температуры и ясно показал, что концепция использования стехиометрической смеси газов ошибочна. Таким образом, контактный процесс начал заменять процесс применения свинцовой камеры (и также были сочтены дни применения платиновых котлов) сначала в Германии и затем в Англии и Соединенных Штатах. Платина потреблялась в очень больших количествах длительный период, но во время Первой мировой войны поставки в платину были прерваны, и применяли заменитель из пентоксида ванадия, который также примерно в 1926 году приняли американские производители и позднее в Англии.





Рисунок 2. Рудольф Теофил Джозеф Книтш (1854-1906)

Уроженец Оппелна, который находится на территории нынешней Польши. Книтш сначала стал механиком, потом изучал химию. В 1884 году он начал работать на фабрике *Badische Anilin und Soda Fabrik* и провел длительное и успешное исследование по получению серной кислоты окислением двуокиси серы над поверхностью платинового катализатора. Его изучение различных условий температуры, скорости потока реагирующих веществ и отравление катализатора парами мышьяка сделало возможным производство кислоты контактным процессом в крупном масштабе, который тогда начал вытеснять метод получения серной кислоты с использованием свинцовой камеры.

Фотография любезно предоставлена *Badische Anilin und Soda Fabrik*.

### ***21.1 Производство азотной кислоты***

В то время как потребление платинового катализатора для производства серной кислоты стало одной из нескольких исчезнувших сфер применения платины, совершенно другое состояние дел характеризовало производство азотной кислоты, где платина по-прежнему применяется в больших количествах.

В течение последних лет девятнадцатого века началась дискуссия среди ученых, которые интересовались проблемами по теме, позднее известной как “Проблема азота”. В соответствии с изложениями, которые время от времени попадали даже в светскую

прессу, Сэр Вильям Крукс выступил с Президентским обращением к Британской ассоциации по развитию науки на ее заседании в Бристоле в сентябре 1898 года (5). Крукс выразил озабоченность по поводу того, что при превалирующих темпах роста населения мировые запасы зерна скоро окажутся неэффективными, и что земля не может продолжать давать стабильно хороший урожай год за годом, если в почву при пахоте не будет вноситься достаточное количество азотных удобрений. Он призвал химиков помочь справиться с угрозой голода, найдя средство для задержания атмосферного азота, поскольку единственный существующий источник – Чилийский хлористый натрий – будет исчерпан за сравнительно короткий период.

Эта проблема получения из неограниченных запасов несвязанного азота в атмосфере таких соединений (в основном аммиака и азотной кислоты), необходимых для сельскохозяйственных нужд, скоро приобрела еще большую актуальность в результате понимания в нескольких европейских странах того, что точно такая же потребность в надежных источниках азотной кислоты существует в производстве взрывчатых веществ, и что в случае войны чилийские нитраты окажутся недоступными.

Было бы неправдой сказать, что такие мысли привели к принятию правительственных мер в какой-либо части Европы; фактически они были характерны лишь среди ограниченной группы ученых, которые могли предвидеть отдаленные потребности в своей стране. Одним таким ученым был профессор Вильгельм Пфеффер (1845-1920), известный ботаник Боннского университета, который в 1901 году выразил свою обеспокоенность по поводу потребностей в устойчивом азоте своему другу в университете Лейпцига профессору Вильгельму Оствальду. В это время Оствальд занимал кафедру химии в Лейпциге уже четырнадцать лет и основал школу физической химии, направив почти всю свою энергию на исследование воздействия катализаторов на химические реакции. Его ответ Пфефферу не заставил себя ждать; было ясно, что он считал своим долгом химика сыграть свою роль в том, чтобы его страна не зависела от чилийского хлористого натрия, а получала азотную кислоту из других источников.

Обозначились два возможных направления исследования. Для получения азотной кислоты можно было соединить свободные азот и кислород из воздуха, или же можно было окислить аммиак, который можно было получить в газовой промышленности. Поскольку казалось более простым создать новую комбинацию азота, который уже был сохранен, чем укрепить свободный азот, Оствальд решил направить свое внимание на окисление аммиака.

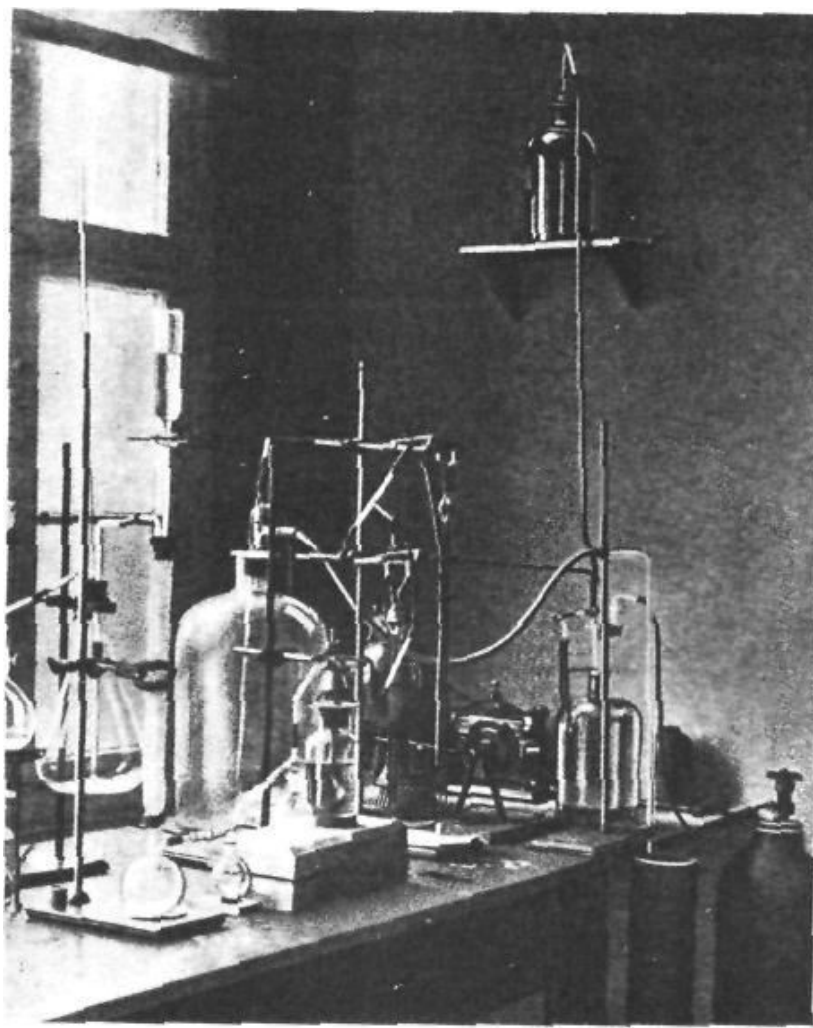


Рисунок 3.

**Исторический аппарат, с которым Оствальд и Брауэр первыми изучили окисление аммиака над поверхностью платинового катализатора для получения азотной кислоты в Лейпцигском университете в 1901 году. Исследование показало, что преобразование практически выполнимо и относительно простое, но необходимо было решить многие проблемы, прежде чем можно было разработать коммерчески целесообразный процесс.**

Реакция на это была известна, и Оствальд, возможно, хорошо знал о более ранней работе Кульмана. Ему было ясно, что придется пролить свет на теоретическую базу реакции окисления аммиака прежде, чем ее можно было бы разработать в большом масштабе, и тогда доктором Эбергардом Брауэром, личным помощником Оствальда, были начаты эксперименты. Первые такие эксперименты были проведены с применением чистой стеклянной трубки диаметром всего несколько миллиметров, в которой содержался платинированный асбест. Аммиак и воздух проходили по поверхности катализатора в известных количествах и с известными скоростями, и сразу же стало ясно, что преобразование в азотную кислоту практически выполнимо и относительно простое для выполнения, хотя некоторые трудности были связаны с поглощением продуктов реакцию. Исторический прибор, применяемый на этой стадии, показан вверху.

Первые эксперименты с применением платинированного асбеста характеризовались лишь небольшими результатами, и трубка, выложенная слоем платины, оказалась ненамного лучше. Следовательно, для реакции была сделана новая трубка, представляющая собой стеклянную трубку диаметром 2 мм, в которой витками



была положена полоска из платины примерно 20 см длиной. Всю трубку нагревали до красного каления, и первые эксперименты дали преобразование более чем 50 процентов, а увеличение скорости газа дало преобразование до 85%.

Затем были проведены опыты по влиянию изменений в аммиаке: пропорции воздуха, времени контакта и температуры катализатора. Таким путем были заложены основы технического процесса для производства азотной кислоты из аммиака, но переход от идеи к практике ставил многие проблемы, которые пришлось решить перед тем, как весь проект принес свои плоды.

Оствальд зарегистрировал патенты на свою процедуру в 1902 году (6), хотя в его немецком патенте ему было отказано по причине более раннего открытия информации Кульманном.

К услугам Оствальда и Брауэра была небольшая фабрика, и здесь была разработана пилотная установка. К 1904 году были установлены и запущены в работу три конвертера, которые вы можете видеть, и было решено построить крупномасштабную установку на *Gewerkschaft des Steinkohlenbirgwerks Lothringen* в Герте, возле Бохума, чтобы получать 300 кг азотной кислоты в день.

Эта установка была введена в эксплуатацию в мае 1906 года и полностью доказала достоверность процесса. Затем была спроектирована и построена более крупная установка, и к концу 1908 года на ней получали примерно три тонны 53-процентной азотной кислоты ежедневно.

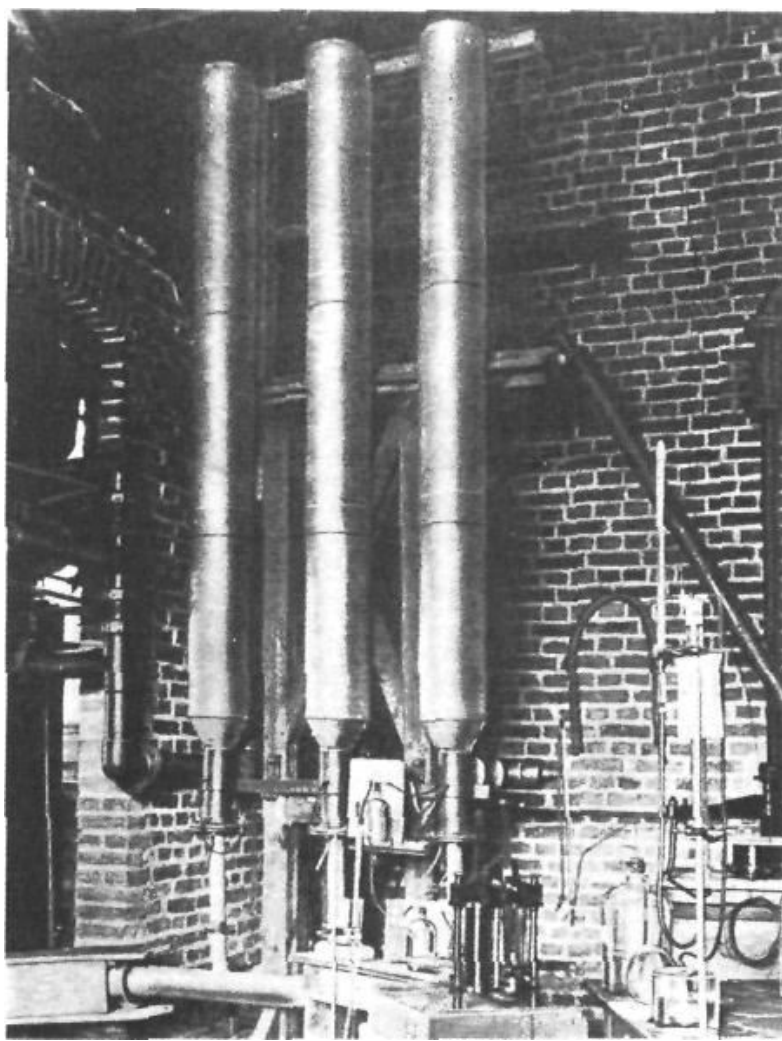


Рисунок 4.

К 1901 году на маленькой фабрике производства пороха, предоставленной в распоряжение Оствальда Директором Немецкого комбината по производству взрывчатых веществ, была построена испытательная установка окисления аммиака, состоящая из трех реакторов. В качестве катализаторов применяли пористые платиновые листы, выпуск составил 75 процентов азотной кислоты, и было решено построить более крупную установку с производительностью 300 кг азотной кислоты в день.

Катализатор, применяемый в те дни, состоял из рулона гофрированной платиновой полосы шириной примерно 2 см и весом примерно 50 граммов, который сначала нагревали водородным пламенем. Срок жизни катализатора был не больше месяца или шести недель. Недостатками этого процесса были относительно большое количество платины, необходимой на единицу полученной кислоты, и неопределенность контроля температуры катализатора, но положительные изменения не заставили себя ждать.

### **21.2 Каталитическая платиновая сетка**

Профессор Карл Кайзер из Technische Hochschule Шарлоттенбурга взялся за решение этой проблемы и в 1909 году зарегистрировал патенты, описав предварительное нагревание воздуха до 300 или 400°C, и применение слоя, состоящего обычно из четырех платиновых сеток. Он первым применил платину в форме сетки, и именно его экспериментальному мастерству мы обязаны точной формой сетки, которую он определил – проволока диаметром 0,06 миллиметров, сплетенная плотностью до 1050 меш на квадратный сантиметр – и такая форма по-прежнему широко применяется. К 1912 году Кайзер уже имел в действии испытательную установку в Шпандау, Берлин, но, несмотря на то, что ее неоднократно удостаивали посещением британские, французские и американские специалисты-производственники, он не смог заинтересовать их своим процессом, хотя в России, Харькове был построен завод.

Дальнейшая работа была выполнена Никодемом Каро и Альбертом Франком на Bayerische Stickstoffwerke. Несколько патентов было зарегистрировано в 1914 году, причем этот процесс был основан на одной платиновой сетке, которую нагревали электричеством. Какое-то время процесс шел медленно, и многочисленные экспериментальные установки не принесли желаемых результатов, но начало войны послужило мощным толчком для развития этого проекта, и к 1916 году картина радикально изменилась. Конвертер Франка и Каро к тому времени разрабатывала компания Berlin-Anhaltische Maschinenbau A.G. (BAMAG), которая построила более тридцати установок – сначала для поставок азотной кислоты на установки получения серной кислоты в свинцовой камере, и позднее для производства азотной кислоты. Впоследствии одна платиновая сетка была заменена многослойными сетками, а процесс электрического нагревания был прерывистым. Этот тип установки поставлял всю азотную кислоту, необходимую для производства взрывчатых веществ в Германии в последние годы войны. Конвертер имел диаметр 20 дюймов, катализатор состоял из слоя трех платиновых сеток, сплетенных из проволоки 0,006 дюймов, 80 меш на линейный дюйм, при температуре примерно 700°C.

Катализатор с гораздо более продолжительным сроком жизни был получен в этой конструкции установки, и мог служить до шести месяцев, если сохранялись единообразные условия и газы не содержали примесей, которые могли бы иметь отравляющий эффект.

### **21.3 Синтез аммиака**

Вскоре после разработки Оствальдом процесса окисления аммиака, сырьевой материал становился все более и более доступным. Те же соображения по поводу большой

важности укрепления азота подсказали Фрицу Хаберу (1868-1934), который тогда был ассистентом профессора в Technische Hochschule в Карлсруэ, исследовать каталитическое образование аммиака из его элементов – азота и водорода. Эта реакция уже была изучена в 1881 году Джорджем Стиллингфлитом Джонсоном, демонстратором химии в Королевском колледже в Лондоне; он получал аммиак в небольших количествах, пропуская два газа по поверхности нагретой платиновой губки (9), и Оствальд уделил некоторое внимания этому процессу в 1904 году, но Хабер установил, что успех процесса зависит от того условия, чтобы реакция проходила под высоким давлением и при высокой температуре. Исследование продолжил в 1909 году Badische Anilin und Soda Fabrik, где Карл Бош (1874-1940) получил задание продолжать этот проект. Хабер применял осмий в качестве катализатора (10), но для коммерческого успеха процесса требовался металл, который был бы не только менее дорогим, но и доступен в больших количествах, и после примерно двадцати тысяч экспериментов, проданных Алвином Митташем (1869-1953), руководителем каталитического исследования на BASF, решением наконец, стала смесь железа и его окисей. Как Хабер, так и Бош были награждены Нобелевской премией в области химии, а последний сделал следующие замечания по поводу первых экспериментов при высоком давлении в своем обращении:

”Две контактные трубки, сделанные Маннесманом, имели срок жизни восемь часов, затем они разрушались. Если бы мы заполняли их осмием вместо этого нового катализатора, то весь мировой запас этого драгоценного металла, который мы к этому времени скупили бы, исчез бы” (11).

#### **21.4 Производство азотной кислоты в Америке**

В начале войны 1914 года Соединенные штаты не владели источниками азотной кислоты, кроме чилийского хлористого натрия, и со всей обескураживающей очевидностью стало понятно, что американская нация зависит в этом отношении от чужой страны, а производство азотной кислоты с этой отправной точки зависит от больших количеств серной кислоты, недостаток в которой уже ощущался.

Цианамид получали возле Ниагарского водопада с 1909 года, и в 1916 году Американская компания по производству цианамида основала первый американский завод по окислению аммиака, получаемого из цианамида, в Уарнерсе, штат Нью Джерси. В качестве катализатора применяли однослойную платиновую сетку, нагреваемую электрическим источником. Тем временем, решил перейти к действиям Артиллерийский отдел, и доктор К.Л. Парсонс из Горнодобывающего бюро получил просьбу изучить европейские методы удержания азота. В результате в 1917 году к американской компании по производству цианамида обратились с предложением образовать дочернюю компанию Эр Нитратс Корпорейшн, чтобы выступать представителем Правительства Соединенных Штатов при создании и вводе в действие завода в Масл Шоулс, штат Алабама, с производительностью 110 000 тонн в год нитрата аммиака. Этот завод состоял из семисот катализаторных блоков, в каждом из которых находилась однослойная платиновая сетка, сплетенная из проволоки диаметром 0,003 дюйма, плотностью 80 меш, которая нагревалась электрическим источником до 750°C. Общий вес платины составлял немного больше 300 унций, а доля загрузки составила 1 кг аммиака в день.

#### **21.5 Новое в окислении аммиака в Великобритании**

В Великобритании коммерческого интереса к сохранению азота было проявлено мало до начала войны 1914 года, и во время войны поставка азотных продуктов для военных нужд почти целиком зависела от поставок чилийского нитрата.

Однако были сделаны некоторые попытки получить азотную кислоту окислением аммиака из газовой воды или цианамида. Компания по производству продуктов азота (Nitrogen Products Company) построила установку Оствальда в Дагенгемском доке в 1916-

1917 году, но так и не смогла добиться ее успешной работы. Компания Gas Light and Coke разработала установку в Бектоне, где применялась подкладка из трех или четырех слоев плоской платиновой сетки в качестве катализатора, что обеспечивало выпуск одной тонны азотной кислоты в день.

По инициативе Комитета по азотным продуктам, Дж. Р. Партингтоном, Е. К. (в дальнейшем Сэр Эрик) Райдилом и другими было предпринято систематическое изучение, которое проводилось в лаборатории Департамента изобретений боезапасов (13). Была разработана действенная конструкция конвертера, в которой использовалась прокладка из двух сеток, нагреваемая электрическим источником, или более толстая прокладка, которая поддерживала температуру самостоятельно после того, как устанавливалась реакция. В некотором смысле аналогичные конвертеры были сконструированы компаниями Бруннер Монд и Юнайтед Алкалай, причем и та, и другая компания обратились к Джонсон Матти за советом относительно производства каталитических сеток.



Рисунок 5. Сэр Эрик Райдил

Получив образование в Тринити Колледже Кембриджа, и затем в университете Бонна, Райдил служил в Королевских инженерных войсках во время Первой мировой войны, но был комиссован в 1916 году и затем стал работать в Комиссии департамента боеприпасов вместе с Дж. Р. Партингтоном, Дж. А. Харкером, Г.К. Гринвудом, И. Б. Макстидом и другими, с целью ввести процесс окисления аммиака в Англии. Ранее, будучи в отпуске за пределами Франции, он изучал эту реакцию в Институте химии в Лондоне. Проект, выполненный в Университетском колледже Лондона, привел к созданию удачного конвертера, но в

**очень малом масштабе. Его выдающаяся работа включала в себя большое исследование в области катализа.**

Все же в 1917, хотя и слишком поздно, чтобы оказать действенную помощь в войне, было принято решение построить завод синтетического аммония, где применялся процесс Хабера-Боша, что привело к созданию Биллингамского завода компанией Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd. (теперь это Imperial Chemical Industries Ltd). Завод по производству аммиака вошел в эксплуатацию в декабре 1923 года, а завод по производству азотной кислоты – первый успешно работающий крупномасштабный завод в стране – в течение 1927 года. Отчет о первых годах работы в этом направлении дает А. У. Холмс (14).

Хотя этот процесс остается по-прежнему в принципе неизменным – и даже в некоторых деталях, таких как размер петель прокладок сетки – масштаб и сложность заводских блоков возросли в огромной степени.

Вес платины, начиная от 50 граммов в гофрированной фольге в установке Оствальда в одном конвертере, постоянно увеличивался, и теперь он может достигать от 20 до 30 килограммов, а диаметр родиево-платиновой сетки, которую ввел в 1928 году Е. И. Дюпон для усиления платины по сравнению с первоначальным ее использованием в чистом виде, теперь доходить до пяти метров.

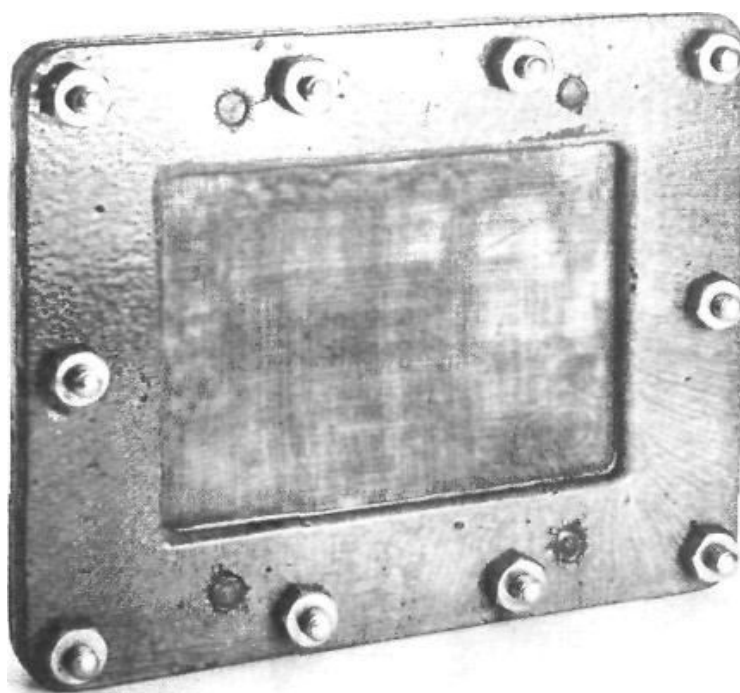


Рисунок 6.

Платиновая каталитическая сетка, поставляемая Джонсон Матти, применялась в исследованиях, выполненных для Департамента по изобретениям в сфере боеприпасов в 1916 году. Имея по площади только шесть на четыре дюймов, она состояла из двух сеток, установленных в алюминиевую рамку с серебряными проводниками для тока нагревания.



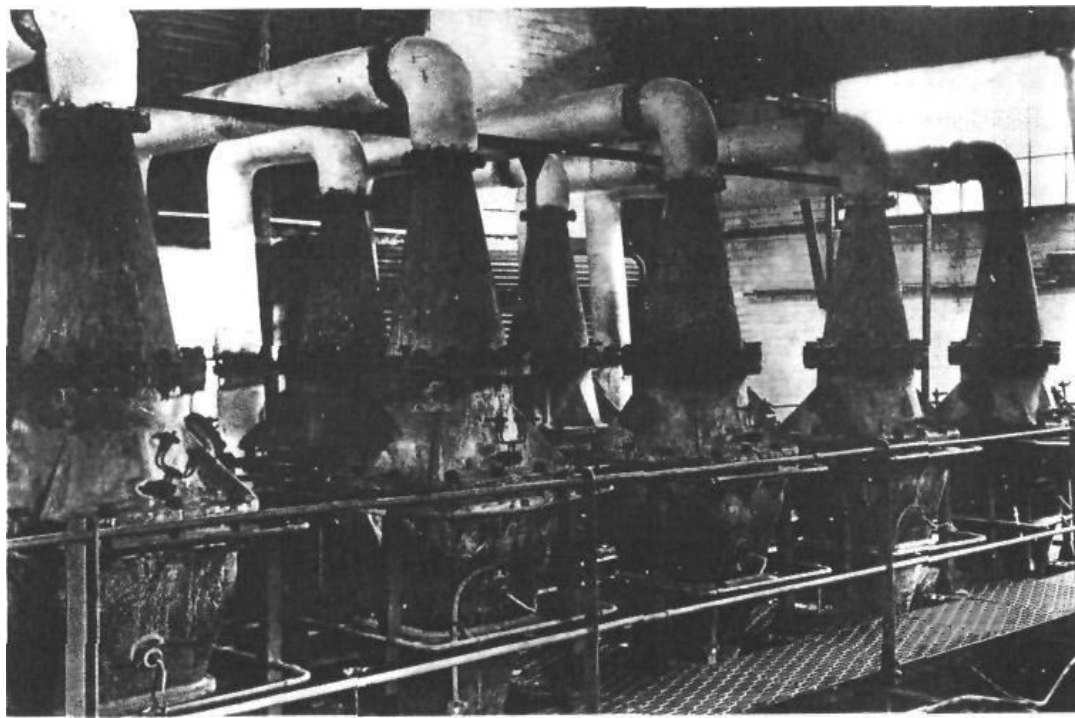


Рисунок 7.

После войны работа Департамента по изобретениям в сфере боеприпасов была передана компании Бруннер Монд (которая позже стала частью Империял Кемикл Индастриз), и эта установка по окислению аммиака при атмосферном давлении была установлена в Биллингеме в 1927 году. Платиновые сетки были двадцать дюймов в диаметре, по сравнению с сетками, применяемыми сейчас, которые достигают до пяти метров в диаметре.

### ***21.6 Производство цианида водорода***

В основе другого процесса, который был разработан позднее Леонидом Андрусевым, тоже, как и Отсвальд, уроженцем Риги. На заводе I.G. Farbenindustrie в Мангейме, в основе лежит применение плетеных сеток из родиево-платинового сплава для преобразования метана, аммиака и воздуха в цианид водорода (16). Он требуется в огромных количествах для производства акриловых смол, таких как полиметилметакрилат, и адипонитрила, промежуточного продукта в получении нейлона (17). Рабочие температуры в процессе значительно выше, чем температуры в установках окисления аммиака, достигая до 1200°C, чтобы важную роль сыграли механическая прочность родия-платины при высоких температурах и его стойкость к окислению, вдобавок к его каталитической активности.

### ***21.7 Катализ в отрасли органической химии***

Более широкое внедрение каталитических реакций с платиновыми металлами в производство органических химических продуктов, что в итоге составляет огромную важность в фармацевтике, производстве красителей, пластмасс и синтетического каучука, произошло гораздо позднее, чем в случае с неорганическими продуктами. Много научных исследований было выполнено к началу двадцатого века, и даже еще раньше, но переход к массовому применению шел медленно.

Еще в 1874 году профессор Проспер де Вилде из Брюссельского университета открыл, что ацетилен можно гидрировать в этилен и затем в этан платиновым катализатором (18), а в 1894 году профессор Поль Сабатье и его ассистент аббат Жан Баптист Сендеренс (1856-1936) из Тулузского университета опубликовали первую из

своих многочисленных статей по катализу (19). Сабатье был заинтригован открытием, сделанным Людвига Мондом в 1890 году, реакции между никелем и одноокисью углерода (стр 377), и в 1902 году он и Сендерес преобразовали одноокись углерода в метан на поверхности никелевого катализатора (20). К 1911 году Сабатье уже сообщил о большом количестве реакций гидрирования и дегидрирования, которые можно провести в лаборатории, и стал ведущим авторитетом своего времени, хотя он не сделал попыток ввести процессы в промышленность.



Рисунок 8. Пол Сабатье (1854-1941)

Уроженец Кариссона, после своей учебы в *École Normale* в Париже, Сабатье стал ассистентом Марселина Бертло в *College de France*. В 1882 году он переехал в Тулузу, став профессором химии в 1884 году, и оставался там до конца своих дней, несмотря на предложение принять кафедру в Сорбонне, став преемником Моссана. Он был первопроходцем в области катализа и за эту работу был награжден Нобелевской премией в 1912 году. Его многие работы по этому предмету были собраны, вместе с работами других авторов, в его книге “*La Catalyse en Chimie Organique*”, опубликованной в 1913 году.

### **21.8 Тонко измельченные платина и палладий**

Многие ранние попытки были связаны с очень тонко измельченными металлами, в основном в коллоидном состоянии. Карл Людвиг Паал (1860-1935), профессор химии в университете Эрлангена и позднее Лейпцига, провел длинный ряд исследований по подготовке коллоидных платины и палладия и по их влиянию на каталитические реакции (21), а Аладар Шкита (1876-1953), профессор химии в Карлсруэ, провел аналогичные исследования по гидрогенизации альдегидов и кетонов с коллоидной платиной и

палладием (22); эти два исследователя объединили свои усилия в 1909 году и зарегистрировали патент по этим реакциям (23). Но применение коллоидных препаратов не стало практическим предложением за пределами лаборатории, из-за сложности отделения их от продуктов реакций, и внимание переключилось на так называемые “черни” – тонко измельченную форму металла, содержащей неопределенное количество кислорода. Платиновая чернь была открыта Деберейнером в 1833 году, хотя этот продукт, описанный Цейсом в 1827 году, был, возможно, того же характера, но надежный метод его подготовки был впервые изобретен Оскаром Лоуи (1844-1941), физиологом растений в Мюнхене, в 1890 году (24). Его метод усовершенствовал Ричард Вильштеттер (1872-1942), когда он был какой-то период времени директором Института Кайзера Вильгельма, после длительной серии исследований по гидрированию соединений ароматического ряда (25). Профессор Густав Вавон из университета Нанси также провел массовое исследование по гидрированию альдегидов и кетонов в присутствии платиновой черни, описав их в своей докторской диссертации, представленной в Парижском университете в 1914 году (26), в то время как Владимир Ипатьев (1867-1952) в Санкт-Петербурге, еще один плодовитый научный работник в области катализа, после серии исследований с никелем, изучил ряд каталитических восстановлений с палладиевой чернью в 1912 году (27).

Примерно в это время Николай Дмитриевич Зелинский (1861-1953) также начал свою долгую серию исследований, превращая циклогексан в бензол, используя как чернь платины, так и чернь палладия в качестве катализаторов, и продолжая свои исследования много лет (28).



Рисунок 9. Роджер Адамс (1889-1971)

**Выпускник Гарварда, Адамс провел некоторое время у профессора Ричарда Вилштеттера в Институте кайзера Вильгельма, и в 1916 году был назначен профессором химии в университете Иллинойса, где, за исключением периодов**



работы на правительственной службе во время двух мировых войн, он оставался до своей отставки. Под руководством Вильштеттера он был занят подготовкой платиновой черни для применения в качестве катализатора, и по возвращению с первой войны в 1919 году ему удалось разработать успешную процедуру для ее получения в состоянии высокой активности и надежности. Этот полезный катализатор по-прежнему носит его имя и широко применяется, в частности, в фармацевтической отрасли.

Однако в течение этого начального периода платиновая чернь часто проявляла низкую или изменчивую активность, и лишь в 1919 году, когда за решение проблемы взялся профессор Роджер Адамс, который провел некоторое время у Вильштеттера в Институте Кайзера Вильгельма, был получен продукт с равномерной активностью. Занимаясь поисками активного катализатора для органических восстановлений, Адамс и его студенты разработали успешную процедуру того, что сейчас известно как “катализатор из окиси платины Адамса” (29). Отчет об этой работе с замечаниями самого профессора Адамса можно найти в *Platinum Metals Review* (30). Подготовкой этого катализатора сначала занимались отдельные работники в своих лабораториях, прежде чем его стали использовать в фармацевтической отрасли, что привело к увеличению спроса. Масштабные расчеты были предприняты предприятиями аффинажа платины в Соединенных штатах, а в Англии Джонсон Матти сотрудничали с Мей энд Бейкер по разработке процесса для получения его в относительно крупных партиях для применения в различных реакциях жидко-фазовой гидрогенизации.

### **21.9 Платиновые и палладиевые катализаторы на носителе**

Однако эти первые формы тонко измельченных катализаторов из платины и палладия, в основном были вытеснены катализаторами на носителе, а более точно, в первую очередь из палладия, чтобы достичь более эффективного применения металла и чтобы обеспечить удовлетворение более широкого диапазона условий реакции. Среди большого количества материалов, применяемых в качестве носителя, включая глинозем, асбест и гель из окиси кремния, самым полезным и широким по применению оказался активированный уголь, и палладиевые катализаторы на угле сыграли важную роль в реакциях жидкофазовой гидрогенизации при низком давлении в фармацевтической отрасли для производства витаминов, кортизона и дигидрострептомицина, а также других продуктов. Их применение и также применение платины на угле на одном предприятии в Мерке, штат Нью Джерси, описал У.Г. Джоунс (32).

### **21.10 Рост процессов в коммерческих масштабах**

Медленно процессы, основанные на катализе, начали входить в промышленное применение в производстве химических веществ в больших количествах, которые невозможно было или очень трудно было получить другим путем, хотя сначала в качестве катализаторов применялись не платиновые металлы. Первые крупномасштабные жидко-фазовые процессы применялись для преобразования животных и растительных жиров в пищевые жиры, в основном, катализаторами с тонко измельченным никелем.

В газофазовых реакциях первые зарегистрированные процессы, как было упомянуто ранее, были изобретены Сабатье и Сандеренсом в 1902 году для получения метана из одноокиси углерода и водорода, также с никелевым катализатором (20), а вслед за этой работой в 1923 году важный шаг вперед сделал Франц Фишер (1877-1935) и Ганс Тропш (1889-1935) из Института кайзера Вильгельма в Мюльгейме в Руре во время разработки своего знаменитого синтеза жидких углеводородов газификацией угля и

реакцией с водородом одноокси углерода, в присутствии катализатора сначала из кобальта, затем из железа (33).

Но важным стимулом к применению платиновых металлов в качестве катализатора стало начало перехода на нефть вместо каменноугольного дегтя в качестве важного источника органических химических веществ, а также понимание того, что платиновые металлы, хотя и более дорогие изначально, часто проявляют большую активность и дают возможность выполнить коммерчески важные реакции при ощутимо более низких температурах и давлении, в отличие от применения катализаторов из неблагородных металлов. Можно было достичь большей селективности продуктов, а платиновые металлы можно было легко извлечь и использовать повторно, что делало их применение более привлекательным с коммерческой точки зрения.

### **21.11 Производство высокооктановых видов топлива и ароматических химических веществ**

Еще в 1894 году Франсис Клиффорд Филипс (1850-1920), профессор химии Западного университета в Аллгени, штат Пенсильвания – исследователь, который был одним из пионеров промышленного применения, – изучал природу компонентов природного газа и нефти, добываемых в природном состоянии, и провел многочисленные эксперименты по окислению углеводородов над поверхностью тонко измельченных платины, палладия, иридия, родия и осмия на носителе из асбеста (34).

До второй мировой войны каталитический реформинг нефти с целью увеличения октанового числа в бензине был введен в Британии, Соединенных Штатах и Германии, используя катализатор из молибдена на глиноземе, но он оказался неэкономичным и был вытеснен процессом, разработанным на Universal Oil Products и который известен как “Крекинг нефтепродукта” (35). Он был изобретен в результате большого опыта в области катализа, накопленного в конце тридцатых годов под руководством Ипатьева и Тропша, работающих к тому времени на U.O.P. (Пенсильванский университет), и одним из студентов Ипатьева в Северо-западном университете Владимиром Гензелем. В процессе использовался реформинг сырых лигроинов в ароматические углеводороды, в частности, бензол, толуол и ксилены, над поверхностью катализатора из платины на кремнеземе, и помимо получения высокооктанового бензина, необходимого для двигателей современных автомобилей, это способствовало значительному росту производства синтетических волокон, пластмасс, синтетических каучуков, инсектицидов и многих других химических продуктов.

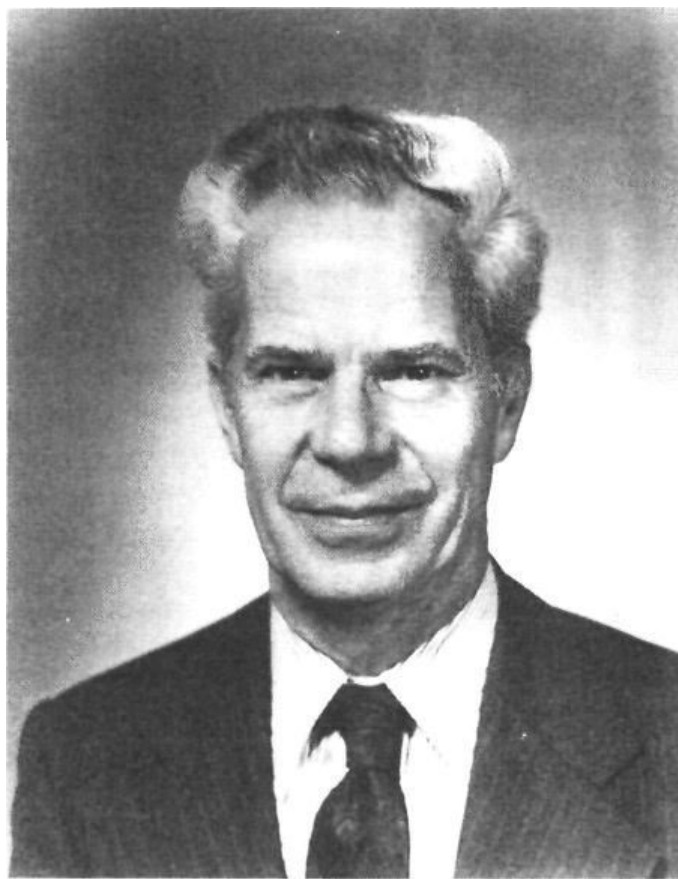


Рисунок 10. Владимир Гензель

Родившись в Германии, Гензель получил свое первое образование в Москве и затем продолжал его под руководством ведущего специалиста по катализу профессора Владимира Ипатьева в Северо-западном университете Элвастона, штат Иллинойс. Он стал работать на компанию Universal Oil Products в 1937 году, сотрудничая с Ипатьевым, который делил свое время между преподаванием и руководством научной работой в течение многих лет. Его крупным вкладом стало разработка катализатора из платины на глиноземном носителе, который сделал возможным получить не только высокооктановый бензин, но и также ассортимент ароматических углеводородов из сырой нефти. Процесс, известный как “крекинг нефтепродуктов”, был принят в масштабе всего мира. В 1964 году он был назначен Вице-президентом и директором по исследовательской работе в U.O.P., а в 1971 году был награжден Национальной медалью науки Правительством Соединенных Штатов за свою “выдающуюся научную работу в области каталитического реформинга углеводородов, что значительно повысило экономическую ценность наших запасов природной нефти”.

Потребности в катализаторах для многих потребителей удовлетворяла компания Universal Oil Products, но в 1953 году Universal-Matthey Products основали новые производственные мощности в Соединенном Королевстве, чтобы удовлетворять растущие потребности со стороны Европейских лицензионных компаний в области процесса крекинга нефтепродуктов, а через несколько лет в Копенгагене был построен аналогичный завод.

За инициативой, предпринятой компанией Universal Oil Products быстро последовали и другие в нефтехимической отрасли по широкому развитию аналогичных процессов реформинга с применением платиновых катализаторов (36). Действительно, отклик был огромный, и уже к середине 1950-х годов строились заводы во многих странах

мира (37). Платиновый реформинг стал одной из самых плодотворных процедур, имеющих в распоряжении нефтяной отрасли – также и главным потребителем платины – и продолжает обеспечивать широкий ассортимент промежуточных продуктов для химических отраслей хозяйства. Получаемый бензол находит применение во многих отраслях, включая производство стирола и полистирола, циклогексана для получения нейлона (впервые открытого У. Г. Каротерсом, в докторской диссертации которого, под руководством профессора Роджера Адамса, рассматривалась каталитическая гидрация альдегидов с платиновой чернью (29)), а также фенола для фенолосмол. Получаемый толуол нашел применение в качестве растворителя для нитроцеллюлозных лаков, орто-ксилен дает фталевый ангидрид для пластицидов, красителей и пигментов, а параксилен используется для получения терефталевой кислоты, идущей в производство полиэстерных волокон.

Таким образом, те многие типы синтетических материалов, которые обеспечивают нас топливом, одеждой и многими другими предметами, изготовленными из пластиков, обязаны своим получением крупномасштабным промышленным процессам, в которых важнейшую роль играет платина.

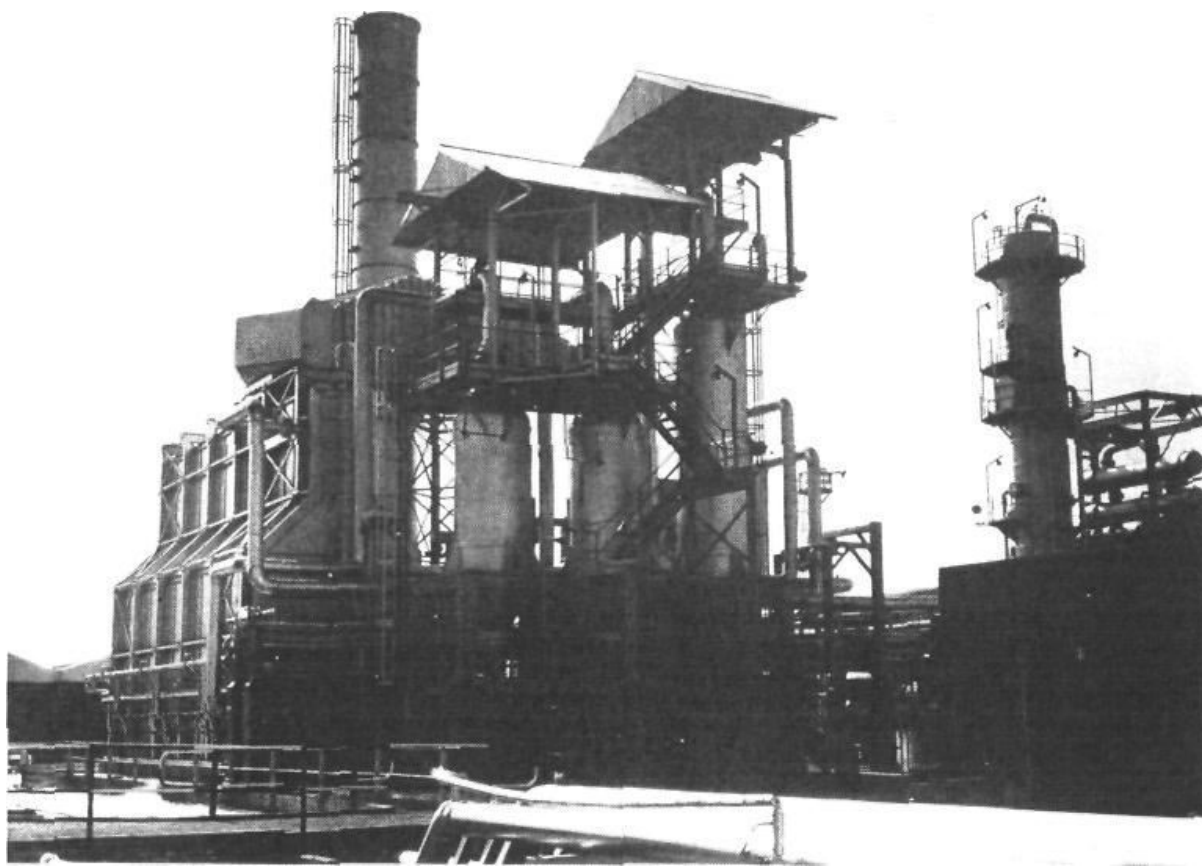


Рисунок 11

Одна из первых установок крекинга, введенных в эксплуатацию компанией Бритиш Петролиум для производства высокооктанового бензина и ассортимента ароматических химических веществ. В процессе, лицензированном от компании Universal Oil Products, использует платиновый катализатор с носителем из глинозема, и во всех частях мира было построено огромное количество установок такого типа.

## 21.12 Библиография к главе 21

- 1 W. S. Squire, British Patent 3278 of 1875
  - 2 R. Messel and W. S. Squire, *Chemical News*, 1876, **33**, 177
  - 3 C. Winkler, *Poly. J. (Dingler)*, 1875, **218**, 128–139
  - 4 R. Knietsche, *Ber. Deutsh. Chem. Gesellschaft*, 1901, **34**, 4069–4115; *J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, **21**, 172–173
  - 5 Sir William Crookes, British Association Report, 1898, 3–38
  - 6 W. Ostwald, British Patents 698 and 8300 of 1902; *Chem. Zeitung*, 1903, **27**, 457–458
  - 7 K. Kaiser, German Patent 271,517; British Patent 20,325 of 1910; U.S. Patent 987,375 of 1911
  - 8 A. Frank and N. Caro, German Patents 286991, 304269, 303822
  - 9 G. S. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1881, **39**, 128–133
  - 10 F. Haber, *Z. Elektrochem.*, 1910, **16**, 244–246; Badische Anilin und Soda Fabrik, German Patent 223408 of 1910
  - 11 E. Farber, Nobel Prize Winners in Chemistry, New York, 1953, 126
  - 12 E. J. Pranke, *Chem. and Met. Eng.*, 1918, **19**, 395–396
  - 13 Ministry of Munitions, Munitions Invention Dept., H.M.S.O. London, 1919; J. R. Partington and L. H. Parker, *The Nitrogen Industry*, London, 1923
  - 14 A. W. Holmes, *Platinum Metals Rev.*, 1959, **3**, 2–8
  - 15 E. I. Du Pont de Nemours, British Patent 306382 of 1928
  - 16 L. Andrussov, German patent 549055 of 1932; *Z. angewand. Chem.*, 1935, **48**, 593–595
  - 17 J. M. Pirie, *Platinum Metals Rev.*, 1958, **2**, 7–11
  - 18 P. de Wilde, *Berichte*, 1874, **7**, 352–357
- 
- 19 P. Sabatier and J. B. Senderens, *Comptes rendus*, 1897, **124**, 616–618; 1358–1361
  - 20 P. Sabatier and J. B. Senderens, *Comptes rendus*, 1902, **134**, 514–516; 689–691
  - 21 C. L. Paal, *Berichte*, 1907, **40**, 2201–2200; 1908, **41**, 805–817; 2273–2282
  - 22 A. Skita, *Z. angewand. Chem.*, 1913, **26**, (i), 601–602
  - 23 A. Skita and C. Paal, German Patent 230724 of 1909
  - 24 O. Loew, *Berichte*, 1890, **23**, 289–290
  - 25 R. Willstätter and D. Hatt, *Berichte*, 1912, **45**, 1464–1481
  - 26 G. Vavon, *Ann. Chim.*, 1914, **1**, 144–200
  - 27 V. N. Ipatieff, *Berichte*, 1912, **45**, 3218–3226
  - 28 N. D. Zelinsky, *J. Russian Phys. Chem. Soc.*, 1912, **44**, 274–275
  - 29 V. Voorhees and R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 1397–1405; W. H. Carothers and R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1071–1086
  - 30 L. B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, 1962, **6**, 150–152
  - 31 D. H. O. John, *Chem. and Ind.*, 1944, **43**, 256
  - 32 W. H. Jones, *Platinum Metals Rev.*, 1958, **2**, 86–89
  - 33 F. Fischer and H. Tropsch, *Brennstoff Chem.*, 1923, **4**, 276–285; 1924, **5**, 201–208
  - 34 F. C. Phillips, *Am. Chem. J.* 1894, **16**, 163–187; 255–277; 340–365; 406–429
  - 35 V. Haensel, U.S. Patent 2,479,109 of 1949
  - 36 S. W. Curry, *Platinum Metals Rev.*, 1957, **1**, 38–43; H. Connor, *Platinum Metals Rev.*, 1961, **5**, 9–12
  - 37 B. M. Glover, *Platinum Metals Rev.*, 1962, **6**, 86–91
-





Рисунок 1. Николай Семенович Курнаков (1860-1941)

Один из основных создателей современной отрасли платины в СССР Курнаков сначала был студентом и затем в 1893 году профессором Неорганической химии в Горном институте Санкт-Петербурга. Его работа над комплексными соединениями платиновых металлов материально поддержала аффинажные методы, и после смерти Чугаева в 1922 году он был назначен директором Института платины.

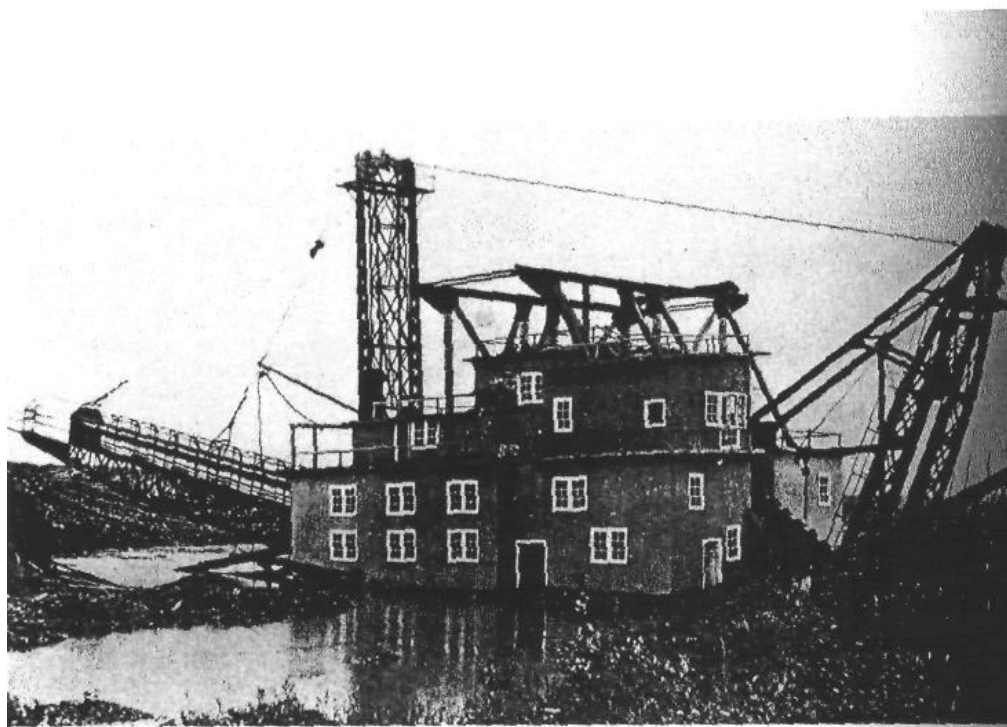
Фотография предоставлена покойным академиком И.И. Черняевым и профессором Георгием Кауфманом.

## 22 Производство платиновых металлов в Советской России

*“Снова войдя на мировой рынок платины после Революции 1917 года, наша страна не только вновь достигла прежнего выпуска производства платины, но также и реорганизовала ее извлечение на основе современной технологии”*

**О.Е. Звягинцев, 1927**

В течение многих лет перед началом первой мировой войны в отрасли платины в России доминировали европейские аффинажные предприятия. Два крупных производителя - граф Демидов и Граф Шувалов - занимались поставками им природного металла в больших количествах с Урала, а в Санкт-Петербурге были построены небольшая аффинажная фабрика и мастерская в 1875 году совместно с Джонсон Матти и Десмотисом Квеннессеном, чтобы удовлетворять очень ограниченные потребности платины в России для использования ее в изготовлении лабораторной аппаратуры. Такой контроль отрасли иностранцами вызывал недовольство, как у интеллигенции, так и у политиков, и в 1910 году Министерством Торговли и промышленности была организована конференция, на которой председательствовал профессор Курнаков, чтобы рассмотреть вопрос аффинажа платины в России. Были высказаны рекомендации, но никаких действий предпринято не было, и затем в 1913 году Министерство наложило 30-процентный налог на экспорт платины, а годом позже, после начала войны, запретило экспорт совсем. В том же году были даны санкции на строительство аффинажного завода, и он был построен в Екатеринбурге (который затем был переименован в Свердловск), центре уральской добывающей промышленности. Компания Квеннессена должна была взять на себя финансирование, Компания Хереус – предоставить подходящего инженера, а Джонсон Матти – спроектировать здания и организовать производство, чтобы обеспечить методы аффинажа, и подготовить и отгрузить оборудование. Первым Российским партнером по бизнесу был в основном не связавший себя обязательствами добывающий концерн – Николай-Падвинская добывающая компания, которая должна была найти площадку и построить аффинажное предприятие. Однако имело место много задержек, и только после того, как разразилась война в августе 1914 года, началось строительство. Производство началось в небольшом масштабе в 1915 году, управляющим стал Н.Н. Барабошкин, бывший студент Курнакова, и к концу 1917 года, когда Российские природные источники были национализированы, выпуск увеличился примерно до 30 000 унций в год. Затем аффинажное предприятие было передано новому правительству по условиям государственной монополии на производство, аффинаж и продажу платины. Однако общий беспорядок в первые годы революции значительно сократил производство, которое упало приблизительно до 6 000 унций в 1922 году (1).



One of the American built dredges in operation in 1923 to extract native platinum from

Рисунок 2.

Одна из американских драг, работающих в 1923 году по добыче самородной платины из россыпных месторождений в руслах рек Урала. Старательский сезон длился только с мая до ноября. В течение следующих пяти лет были установлены еще несколько более мощных драг, а сырую платину перевозили в Свердловск на аффинажное предприятие.

### **22.1 Научно-исследовательский институт платиновых металлов**

Во время войны нехватка платины для применения в контактном процессе производства серной кислоты вызывала большую озабоченность – большой Тентелеевский завод в Санкт-Петербурге производил кислоту этим процессом с 1900 года – а в 1915 году была учреждена комиссия по изучению всех российских природных ресурсов, и под руководством Курнакова была образована секция платины. Обратились с ходатайством ко Льву Александровичу Чугаеву, профессору химии в Санкт-Петербургском университете, и он призвал к созданию государственной монополии, а также предложил учредить научно-исследовательский институт по исследованию всех платиновых металлов, их методов аффинажа и анализа, их сплавам и их координационным соединениям. После революции этот план принес плоды, и в 1918 году Чугаев был назначен директором вновь открывшегося Института по изучению платины и других благородных металлов (2). Эта организация сразу же взялась за обеспечение аффинажного предприятия современными методами, а также за проведение многочисленных исследований по химии платиновых металлов, в частности, по их координационным соединениям. Результаты исследований были опубликованы в журнале Института платины, – Известия - учрежденном в 1920 году, первом, и на протяжении трех десятков лет единственном издании, посвященном исключительно платиновым металлам (3). К сожалению, Чугаев умер в 1922 году, в возрасте всего 49 лет, и затем его преемником стал Курнаков, который сохранял руководство аффинажным предприятием в Свердловске и вносил свой вклад в изучение координационных соединений платиновых металлов. В 1934 году Институт платины, Институт физико-химического анализа и



лаборатория Общей химии Академии наук объединили усилия и образовали Институт общей химии в Москве, а директором его стал Курнаков. После его смерти в 1941 году он стал называться Институтом Н.С. Курнакова в его честь. Оценка его деятельности и жизни была составлена профессором Кауфманом и будет вскоре опубликована (4).



Рисунок 3. Лев Александрович Чугаев (1873-1922)

Уроженец Москвы, где он учился в Университете, в 1908 году Чугаев стал профессором неорганической химии в Санкт-Петербургском университете, став преемником Менделеева, и оставался там до своей преждевременной смерти всего лишь в возрасте 49 лет. Помимо его исследований по платиновым комплексам, он предложил учредить институт для всестороннего изучения платиновых металлов, и этот проект осуществился в 1918, когда он был назначен первым Директором Института платины Академии наук в Петрограде, который потом стал называться Ленинград.

Однако предложение Чугаева относительно национализации отрасли было принято, и в 1921 году была образована коммерческая трстовая компания —

Государственная ассоциация рабочих по добыче платины Урала, сокращенно “Уралплатин”. Эта новая организация обнаружила, что почти все старые драги, которые применяли в добыче россыпной платины по руслам рек, прекратили работать из-за отсутствия запасных частей, и, начиная с 1925 года, на протяжении нескольких лет были закуплены новые американские драги. Они могли работать только с мая по декабрь, поскольку им приходилось останавливать работу, когда пласты льда становились слишком массивными (5).

В 1921 году представитель Джонсон Матти мистер А.Б. Каусмейкер, который тогда был инженером Компании и который имел большой опыт работы на платиновых полях Урала, договорился обсудить с Максимом Литвиновым возможность поставок самородной платины на аффинаж. Однако Литвинов, который позже стал послом России в Лондоне, и затем Министром иностранных дел в Москве, подчеркнул, что его правительство хорошо знает, в каких масштабах, мир зависит от российских поставок платины, и что они твердо намерены проводить аффинаж сами.



Рисунок 4. Илья Ильич Черняев (1893-1966)

Бывший студент Чугаева, в 1918 году Черняев пришел работать в Институт по изучению платины Академии наук в Петрограде и оставался там до своей смерти, сменив Курнакова на посту директора в 1941 году. Там он провел важную

работу по аффинажу платиновых металлов и их получению в состоянии высокой чистоты. Он также был соиздателем печатного издания Известия Института платины с 1947 до 1955, когда выпуск журнала прекратился.

Аффинаж и отделение платиновых металлов развивалось на Екатеринбургском заводе под руководством Барабошкина и в тесном сотрудничестве с Курнаковым и его работников по совершенствованию процесса; с успехом производилась высокочистые платина, палладий, иридий и родий, а государственная фабрика в Москве занималась обработкой платины.

К 1924 году переговоры с русскими закончились заключением соглашения, по которому Джонсон Матти забирает весь их выпуск аффинированного металла за следующий год, что, по подсчетам, должно было составить 70 000 унций. Это количество было поделено между европейскими платиновыми компаниями, и новые поставки платины на тех же условиях были в 1926 и 1927 году, но затем в Берлине российским правительством была учреждена торговая компания для прямых поставок их металла.



Рисунок 5.

Для публикации результатов научных исследований во вновь созданном Институте по изучению платины и других благородных металлов, Чугаев основал журнал Известия, первый номер которого вышел в 1920 году. В него вошла серия статей самого Чугаева и его коллег по химии и металлургии по всем платиновым металлам. Здесь вы видите обложку сборника за 1936 год; название написано и по-французски, и затем идут фамилии редакторов Н.С. Курнакова и О.Е. Звягинцева. Журнал прекратил выходить в 1955 году.

## **22.2 Открытие платины в Сибири**

Добыча россыпной платины на Урале продолжалось, и там была предпринята подробная изыскательская работа по изучению минеральных ресурсов ведущим швейцарским геологом профессором Луи Дюпарком, вместе с российским помощником Маргаритой Тиханович (6), но стало понятно, что необходимо провести изучение первичной породы, из которой рождались эти расположенные в воде месторождения. В 1919 году, во время разведки угля Российские геологи открыли большое никелевое и медное рудное тело на крайнем северо-западе Сибири, и в 1924 году, после того как в Ленинград отправили несколько образцов, было обнаружено, что это рудное тело содержит платиновые металлы. В течение следующих нескольких лет никаких действий предпринято не было, затем в 1935 году был построен Норильский горнометаллургический комбинат для разработки этого крупного минерального тела. Прежде всего, пришлось построить железную дорогу для того, чтобы соединить будущую добывающее предприятие и порт Дудинка на реке Енисей, открытый для судов всего четыре месяца в году. К 1938 году железная дорога была проложена, несмотря на суровые арктические условия, и можно было начать операции по извлечению. Первоначально руду отгружали из Дудинки и везли в Мурманск, затем отправляли в Мончегорск, где в 1938 году был открыт завод по обогащению никеля, но в 1940 году в Норильске появились собственные плавильное предприятие и аффинажный завод, и он стал жизненно важным источником никеля и меди во время второй мировой войны. Руду сначала перерабатывают приемами, аналогичными приемам, принятым в Садбери, плавят для получения штейна, а окончательное рафинирование меди и никеля осуществляется электролитическим методами. Из этих двух последних операций анодные отходы, содержащие платиновые металлы, на самолете перевозят на аффинажный завод, построенный в Красноярске, столице региона, который расположен почти в тысяче миль на юг на Транссибирской железнодорожной магистрали. Здесь платиновые металлы по отдельности извлекают и аффинируют. До сих пор важная доля всего российского выпуска платиновых металлов приходится на этот источник.



Рисунок 6.

После открытия крупного медно-никелевого рудного тела на северо-западе Сибири начало расти извлечение платиновых металлов из этого источника. В



первый период до начала Второй мировой войны, минерал отправляли в Мурманск, а оттуда на обогатительную фабрику Мончегорска, где никель рафинировали электролитическим методом, а платиновые металлы, собирались в анодных отходах и затем отделяли и аффинировали каждый отдельно.

Рудное тело в Норильске в отличие от платинового минерала Урала, гораздо богаче палладием, чем платиной, а тот факт, что эти металлы идут только как сопутствующие продукты извлечения никеля и меди, означает, что производство подчиняется спросу на эти два неблагородных металла. Цифры выпуска продукции для российской платины трудно установить, но производство увеличилось во много раз после открытия Норильского комбината в 1940 году, и какое-то время оно составляло большую долю мировых поставок до тех пор, пока не вышли на первое место по объему выпуска южноафриканские рудники, о которых пойдет речь в следующей главе.

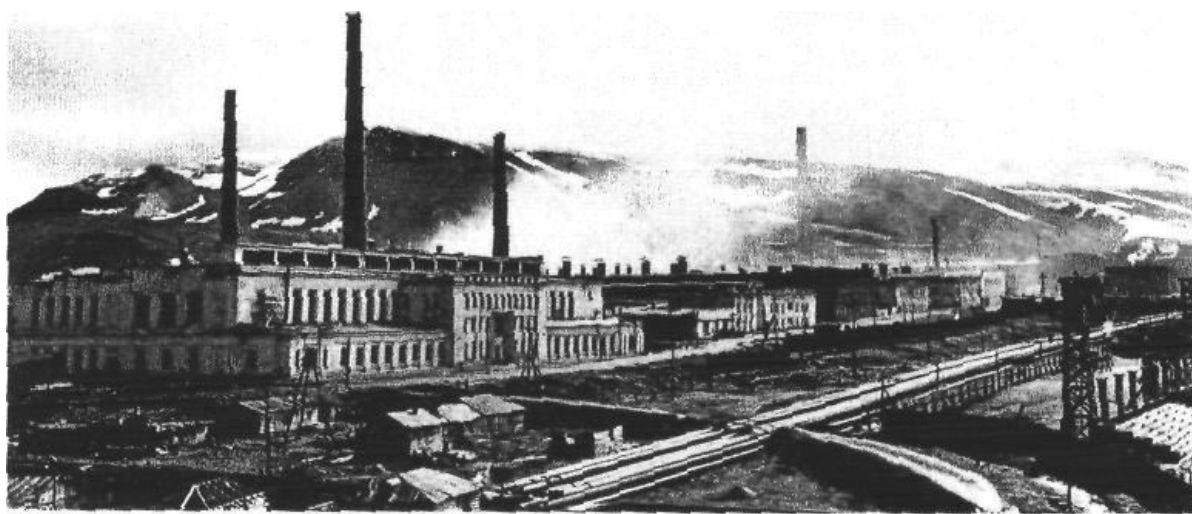


Рисунок 7.

В более недавние годы в Норильске был построен большой плавильный комплекс для рафинирования никеля и меди. Затем конечные анодные отходы перерабатывают на аффинажном заводе Красноярска, который расположен почти в тысяче милях южнее.

### **22.3 Библиографии к главе 22**

- 1 E. K. Fritsman, *Ann. Inst. Platine*, 1927, 5, 23–74
  - 2 G. B. Kauffman, *Platinum Metals Rev.*, 1973, 17, 144–148
  - 3 G. B. Kauffman, *Platinum Metals Rev.*, 1974, 18, 142–148
  - 4 G. B. Kauffman, *Platinum Metals Rev.*, forthcoming
  - 5 J. B. Bubb, *Eng. and Min. J.*, 1928, 126, 284–286
  - 6 L. Duparc and M. N. Tikanovitch, *Le Platine et les Gites platiniferes de l'Oural et du Monde*, Geneva, 1920
-

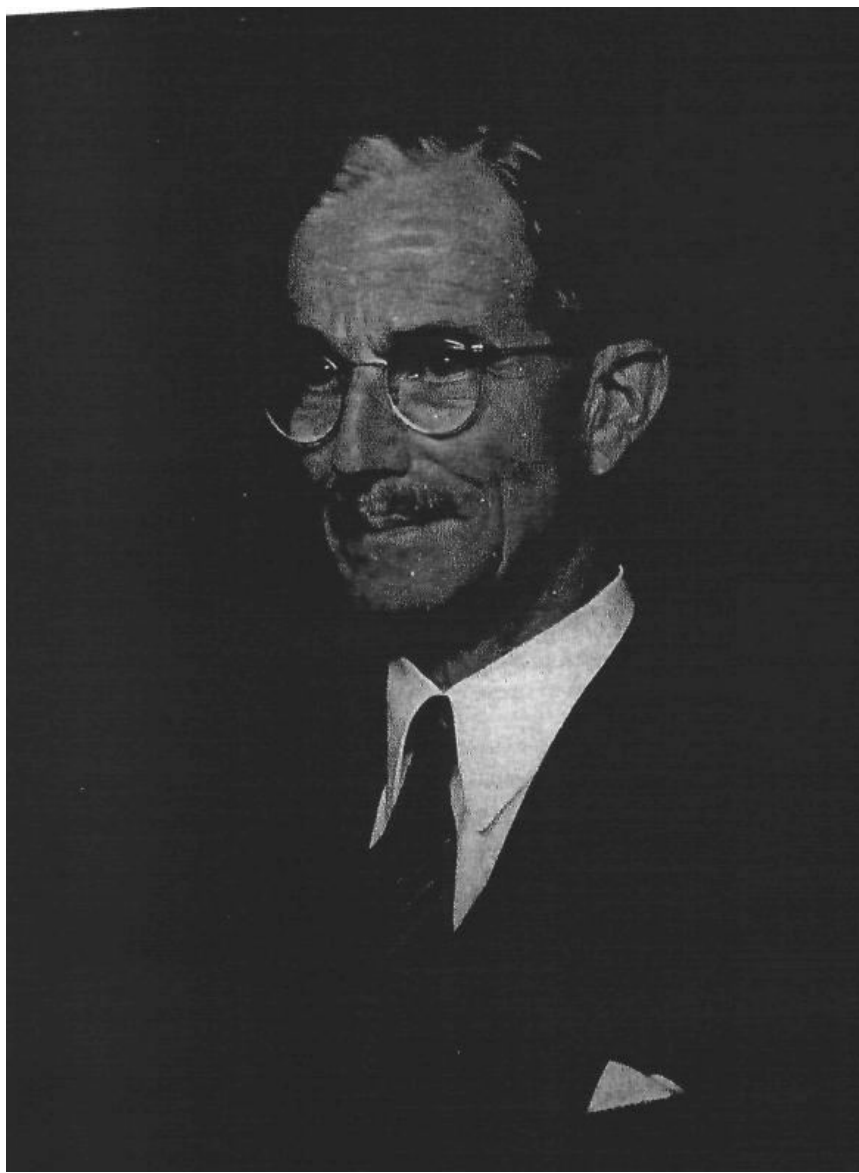


Рисунок 1. Альфред Блэки Каумейкер (1885-1974)

Получив богатый опыт в области добычи платины на Урале перед войной 1914-1918 годов, Каусмейкер получил назначение на пост одного из директоров Джонсон Матти и решил заняться поисками нового источника самородной платины, чтобы расширить аффинажные и производственные операции своей компании. Открытие месторождения Меренски Риф в 1924 году помогло ему достичь этой цели.

## **23 Открытие самых крупных в мире источников платины**

*“Эта самородная платина, должно быть, происходит откуда-то из окрестных основных скальных пород, и если бы мы смогли найти ее в экономически выгодных количествах в основном источнике - материнском рудном теле - то это означало бы, что мы открыли нечто гораздо более крупный и гораздо более значительный*

*источник, чем российские и американские месторождения.”*

**Ганс Меренски, 1924**

Прекращение поставок сырой платины из России поставило компанию Джонсон Матти перед серьезной проблемой, которую надо было с честью решить. Это предпринял А. Б. Каусмейкер, горный инженер Компании, который был назначен директором в 1925 году, и который теперь решил неустанно искать новые источники и восстановить лидирующее положение в отрасли, завоеванное Джорджем Матти и Джоном Селлоном. Перед началом первой мировой войны он предпринял ряд изыскательских экспедиций в Канаде, Австралии и Новой Зеландии, правда безуспешно, но теперь открывалась совершенно новая эра.

Слухи о том, что в Южной Африке найдена платина, появились в 1923 году и насторожили многих старателей. Затем в июне 1924 года в Йоханнесбургском офисе геолога-консультанта доктора Ганса Меренски по почте была получена небольшая бутылка с серовато-белыми концентратами. Она была отправлена Х.С. Дюнном, шурином которого Андриас Ломбаард, фермер, имеющий опыт золотоискателя, обнаружил то, что он воспринял как доказательство наличия платины в одном из ручьев на своей ферме в Маандагшоук к северу от Лайденбурга в Трансваале. Анализ быстро подтвердил присутствие платины, а также родия и иридия, и Меренски немедленно приступил к исследованию. Вместе с Ломбаардом и двумя кузенами его жены Шалком и Виллемом Шоуманами, он изучил большую площадь местности вокруг ручья, и через несколько недель, обладая громадным чутьем геолога и дедуктивным мышлением, он определил основной минерал в рудном теле, которое распространялось параллельно горной гряде в северном направлении и опять в южном направлении, в общем, простираясь почти на шестьдесят миль. Первой мыслью Меренски было назвать его “Рудной жилой Ломбаарда”, но его коллеги убедили назвать ее “Рудная жила Меренски (Меренски Риф)”.

Финансы были предоставлены небольшим синдикатом, который скоро превратился в компанию Лайденбург Платинум Лимитид, но затем эта компания перешла в руки более мощного концерна, находящегося под контролем компанией Консолидейтид Гоулд Филдс, которая начала вести разработку.

Ганс Меренски проводил дальнейшее изучение и нашел следы жилы в Потгитерсраст к северо-западу, и затем гораздо дальше в Растенбурге, почти шестьдесят миль к западу от Претории, причем признаки в этой зоне указывали на более богатые месторождения. Поэтому внимание переключилось от Лайденбурга и Потгитерсраста на Растенбург, и таким образом, на самую равномерно распределенную и самую ценную часть платиносодержащей жилы.

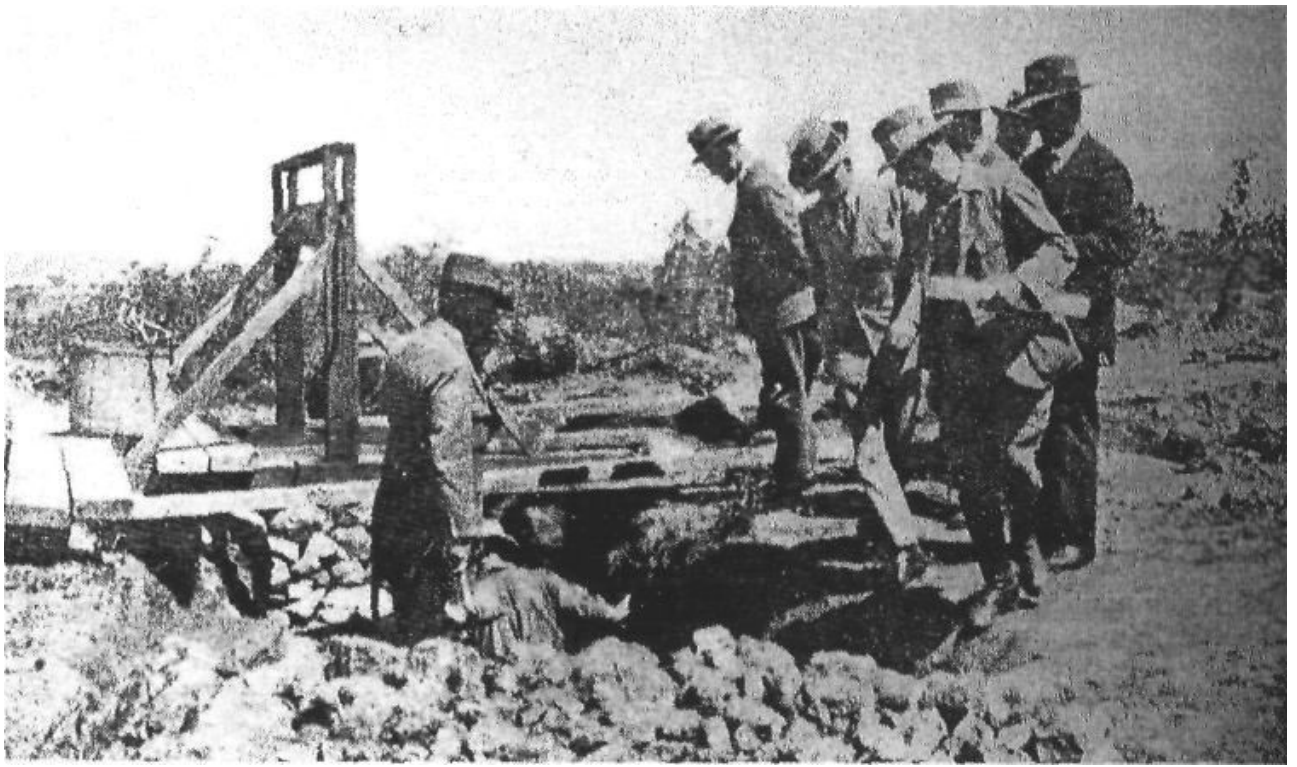


Рисунок 2. Доктор Ганс Меренски (слева)

**Начало великого открытия платиновых металлов в Трансваале. Доктор Ганс Меренски стоит слева и объясняет характеристику месторождения группе посетителей, среди них Премьер-министру Южной Африки того времени генералу Герцогу в 1925 году.**

Меренски Риф образует слой в Бушвельд Игнис Комплекс, области, имеющей форму неправильного овала или блюда и площадью примерно 15 000 квадратных миль в Центральном Трансваале. Жила расположена на разной глубине: от уровня, выходящего на поверхность, до глубины примерно 3 000 футов, но средние слои - примерно три фута глубиной. Подробный отчет ее минералогии был представлен в 1929 году доктор Перси А. Вагнер, который в течение многих лет был геологом Южноафриканского правительства, и который не только посвятил свою книгу платиновым месторождениям и рудникам Южной Африки Меренски, но и написал в своем предисловии:

“Историю открытия этих месторождений – которые превосходят по величине и важности все, о чем можно было мечтать с точки зрения платиновых месторождений – рассказывают часто, но автор считает, что доктору Гансу Меренски так и не было отдано достаточно почестей за ту роль, которую он сыграл в саге исследования этого минерала”(1).

Геологические особенности Бушвельд Игнис Комплекс и запасов платины этого района позднее рассмотрел С.А. Казнс (2).



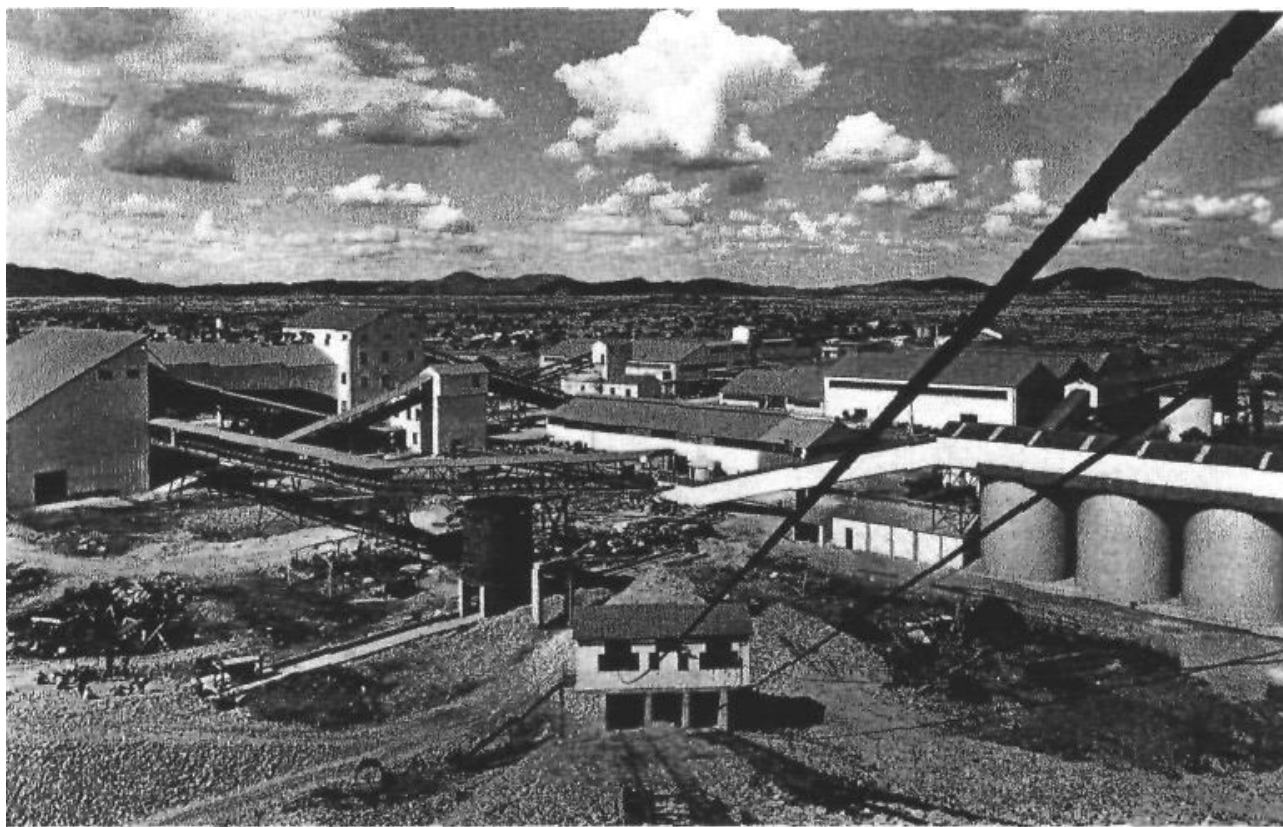


Рисунок 3.

Вид той же части “Меренски Риф” через тридцать лет. Завод Растенбург Платинум Майнс, расположенный на поверхности, дает некоторое представление о крупных производственных подземных операциях. Более поверхностная часть рудника, который теперь простирается на более чем тридцать миль, разрабатывается из наклонных транспортировочных линий, а более углубленные области открываются через вертикальные шахты, глубина которых колеблется от 500 до 3 000 футов.

Открытие рудного тела Меренски Риф быстро вызвало бум в добыче платины, и появилось большое количество небольших компаний, созданных людьми, чей опыт распространялся только на добычу золота с его неограниченным рынком и фиксированными ценами, которые не уделяли особого внимания средствам извлечения из комплексных минералов.

В июне 1925 года А.Б. Каусмейкер, глубоко заинтересованный в этом новом источнике платины, выехал в Южную Африку, и вместе с И. С. Дерингом, аналитиком научно-исследовательского отдела, они вели переговоры с владельцами нескольких участков земли, отбирая образцы минералов поверхностных пород вдоль всей жилы и используя в процессе изыскания весь свой опыт и знания платины - от ее геологии до торговли. Он полностью осознавал серьезность проблемы разработки методов извлечения платиновых металлов, и по возвращению в Лондон в августе он дал задание Научно-исследовательскому отделу, возглавляемому А.Р. Пауэллом, которому немного позднее стал помогать Деринг, вернувшийся из Южной Африки и имеющий значительные знания об этих месторождениях. Минералы не принадлежали к тому типу, который уже разрабатывался в большом количестве ранее; платиновые металлы были в соединениях с сульфидами никеля, меди и железа, но в результате интенсивной работы в течение следующих двух лет был разработан удачный и экономически выгодный процесс переработки флотационных концентратов их плавкой в доменных печах и получения

медно-никелевого штейна; затем при переработке получали отходы, содержащие платиновые металлы, которые затем можно было аффинировать обычными методами, применяемыми для платины аллювиального происхождения. 1 мая 1928 был зарегистрирован патент на этот процесс.



Рисунок 4. Ганс Меренски (1871-1952)

Меренски был сыном немецкого врача-миссионера в Трансваале, но он вернулся в Европу для изучения геологии в Технической школе в Бреслау и затем в Берлинском университете. Вернувшись опять в Южную Африку в 1904 году, он стал геологом-консультантом и горным инженером, но был интернирован на пять лет во время войны 1914-1918 годов. Следующие годы были трудными, но в 1924 году, услышав об открытии россыпного месторождения платины в Трансваале, он немедленно принялся за разведку и быстро обнаружил широкую жилу, которой было присвоено его имя, таким образом, встав у начала развития великой отрасли платины.

Тем временем, добывающие компании отправляли большие образцы концентратов на завод Крупа в Германию, различные американские аффинажные предприятия, в

лабораторию Ранд Майнс в Йоханнесбург и в Англию в Химико-Металлургическую корпорацию - компанию, которая была связана с Консолидейтид Гоулд Филдс, имеющую гидрометаллургическую установку для переработки свинцовых и цинковых руд в Ранкорне, графство Чешир.

Ничего не было слышно о применении каких-либо методов переработки в Америке. Процесс, изобретенный Крупом – плавка с получением штейна и затем выщелачивание с серной кислотой - позволял извлекать 78 процентов платиновых металлов, на Ранд Майнс разработали процесс хлорирования, который приносил хорошие результаты в небольшом масштабе, но позже оказался непрактичным при попытках применить процесс в более крупном масштабе (4), а Химико-металлургическая корпорация также полагалась на метод растворения в хлористоводородной кислоте и хлоре, за которым следовало выпадение платиновых металлов с цинком (5), но к началу 1930 года они решили отказаться от этой схемы (6).



Рисунок 5. Алан Ричард Пауэлл (1894-1975)

Начав работать в Джонсон Матти в 1918 году и основав научно-исследовательский отдел, Пауэлл оставался во главе все более активной деятельности в течение тридцати шести лет. В 1926 году он начал работу по процессу извлечения платиновых металлов из вновь открытого комплексного источника минералов в Южной Африке и со своими коллегами успешно разработал метод

**переработки, который помог Джонсон Матти стать единственной аффинажной компанией для Растенбург Платинум Майнс. Его всесторонний вклад в аффинаж, очистку и анализ платиновых металлов был отмечен в 1953 году избранием его членом Королевского научного общества.**

Единственным удачным процессом оставался процесс, изобретенный Пауэллом и Дерингом, и Джонсон Матти обеспечили себе поставки на свои аффинажные предприятия всего объема выпуска производства двух единственных оставшихся добывающих компаний, поскольку все более мелкие концерны обанкротились или отказались от своих разработок. По-прежнему действующими были более крупные компании – Ватерваль Платинум, которая контролировалась Консолидейтид Гоулд Филдс, и Ирстегелук Платинум, принадлежащая Потгитерсраст Платинум и контролируемая Йоханнесбург Консолидейтид Инвестмент Траст, причем обе компании разрабатывали небольшом масштабе прилегающие друг к другу участки собственности в в Растенбурге, с небольшой установкой гравитационного обогащения и флотации. В 1928 году Каусмейкер снова отправился в Южную Африку и посетил эти две компании. На основании этого и результатов своих более ранних изыскательских работ он пришел к твердому заключению, что этот сектор жилы самый перспективный и вполне может стать важным источником платины. Он обсудил с этими двумя компаниями полное положение дел, и подчеркнул огромные возможности, вытекающие от их слияния. Это довольно сложное предложение было немного подкреплено тем фактом, что и Консолидейтид Гоулд Филдс, и Йоханнесбург Консолидейтид Инвестмент Траст были довольно крупными акционерами в Джонсон Матти с 1918 года после смерти Джона Селлона, когда его пакет был предложен им в равных пропорциях, и многие годы, до строительства аффинажного предприятия Ранд Рифайнери в 1922 года, золото с рудников, принадлежащих обеим компаниям, аффинировала компания Джонсон Матти.





Рисунок 6. Эрнест Чарльз Деринг

Получив образование в Королевском колледже в Лондоне и начав работать в Джонсон Матти в 1918 году, в 1925 году он был отправлен в Южную Африку, чтобы основать лабораторию в Йоханнесбурге для анализа образцов, поступающих из многих платиновых рудников, которые начали разрабатываться. Вернувшись в Лондон через год, он присоединился к Пауэллсу в отделе научной работы и занимался разработкой процесса извлечения платиновых металлов, а также никеля и меди из Растенбургского минерала и затем внедрял процесс в производство на плавильном предприятии, которое он спроектировал и построил в Бримсдауне в окрестностях Лондона. Он оставался руководить этим заводом до назначения директором в 1949 году, в 1964 году он стал Председателем и оставался на этом посту до ухода на пенсию в 1966 году.

Некоторое время шли переговоры, при сотрудничестве с Лордом Браборном (1863-1933), директора как в Консолидейтид Гоулд Филдс, так и в Джонсон Матти, доктора Джеймса Гансона Лоуна (1868-1952), директора и инженера-консультанта в Йоханнесбург Консолидейтид, и Джона Александра Агнью (1872-1939), выдающегося горного инженера, который тогда был председателем Ватервал Платинум, и также директором Консолидейтид Гоулд Филдс. Первоначально сотрудничество ограничивалось совместным изучением и исследованием проблем извлечения консультантами-металлургами, и когда в апреле 1930 в Йоханнесбурге был создан Третий имперский

конгресс по металлургии и добыче, Ф. Вартенвейлер из Йоханнесбург Консолидейтид и А. Кинг из Консолидейтид Гоулд Филдс представили доклад “Металлургия Трансваальских платиновых руд”.

Этот доклад регистрировал их первую работу по флотации, но они при этом подчеркнули, что “извлечение платины в форме, которую можно представить на рынок, ставило самые трудные металлургические проблемы, требующие огромной научной и экспериментальной работы” (7)

Наконец в 1931 году слияние было достигнуто, и образовалась компания Растенбург Платинум Майнс, а пакет акций разделили так: Потгитерсраст Платинум владели 52, 5 процентами и Ватервал Платинум Майнинг Компани – 47,5 процентов, причем Джонсон Матти по-прежнему отвечали за аффинаж и продажу всех полученных платиновых металлов. Каусмейкеру скоро предстояло увидеть плоды своего великого решения.



Рисунок 7.

**Производство на Растенбург Платинум Майнс включает в себя транспортировку минералов вагонетками по 15 тонн в главные подъемные шахты. Для получения одной унции платины необходимо поднять на поверхность десять тонн руды, раздробить, измельчить и переработать флотационным и плавильным процессами перед тем, как начать аффинаж.**

К сожалению, в то время Великая Депрессия создавала все больше проблем с нахождением рынка для постоянно растущего выпуска производства Растенбурга и его активная деятельность прервалась в апреле, когда родительские компании серьезно подумывали о своем полном выходе из операций разработки платины в Южной Африке. Вера Каусмейкера в будущее и развитие новых сфер применения в промышленности, а также в огромный потенциал Растенбурга как производителя, осталась непоколебимой, и снова он призывал к стремлению сохранить рудники открытыми в законсервированном

состоянии, готовыми возобновить операции, когда может сложиться достаточно привлекательный рынок. (8). Эта политика была принята, и в августе 1933 года было выдвинуто мужественное решение снова открыть Растенбургский рудник. Впервые платина и ее металлы-спутники разрабатывали как основные продукты, а никель и медь – как сопутствующие, в противоположность рудникам Канады и Сибири, которые были важными источниками никеля и меди, где платиновые металлы – сопутствующими продуктами. Это отличие стало особенно важным для того, чтобы дать возможность Растенбургу реагировать быстрее и эффективнее на увеличение спроса и стать самым крупным производителем в мире.

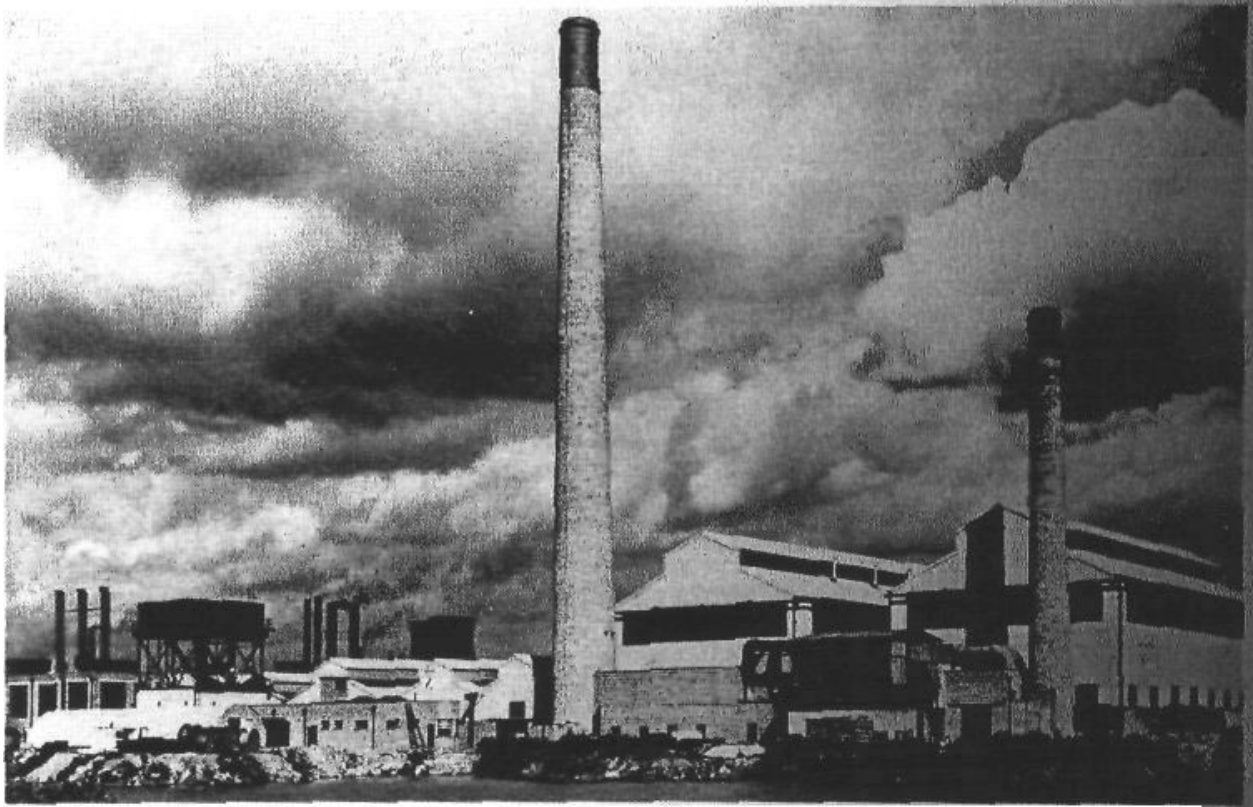


Рисунок 8.

**После разработки процесса извлечения платиновых металлов из Растенбург Платинум Майнс, плавильное предприятие, которое вы здесь можете видеть, было построено Джонсон Матти в Бримсдауне возле Лондона. Здесь штейн, полученный из концентратов флотации, плавил и получали сырой никель и нефть, которые затем рафинировали электролизом, оставляя платиновые металлы в анодных отходах для их отделения и аффинажа на жидко-аффинажном предприятии.**

Тем временем были достигнуты большие успехи в извлечении и аффинаже платиновых металлов, но поскольку глубина рудника увеличивалась, оказалось, что руда постепенно изменяется от выветренной и окисленной формы до неизменного сульфида, и что соответственно необходимо было модифицировать процесс Пауэлла- Деринга. В 1929 году Дерингом был спроектирован и построен плавильный комбинат в Бримсдауне к северу от Лондона, способный соответствовать расширению спроса, и там необходимо было проводить дальнейшую экспериментальную работу. Многие операции были



новаторскими, и часто возникали новые и трудные проблемы, но их успешно преодолевали.

Первые годы после открытия рудника в 1933 году были достаточно трудными. Производство постепенно росло, но спрос был небольшой, и в 1938 году пропускная способность платины на аффинажных заводах Джонсон Матти достигала лишь 25 000 унций. Во время войны она составила 40 000 унций в год, но с этого времени началось постоянное расширение, чтобы удовлетворять стабильно растущий спрос, причиной которого было применение при плавке оптического стекла платинового оборудования, увеличение выпуска стекловолокна и интенсивного применения платиновых термопар в сталеплавильной отрасли. По мере увеличения масштаба производства, оказалось, что необходимо было возобновить прежние производственные операции в Южной Африке, и в Растенбурге был построен плавильный завод для переработки флотационных концентратов и для получения штейна, пригодного для обработки в Бримсдауне. Позднее, чтобы соответствовать увеличению выпуска продукции рудников, были приняты меры по дублированию первичной стадии процесса на Бримсдауне, и в Южной Африке была образована компания, известная как совместная компания Матт Смелтерс - филиал Растенбург и Джонсон Матти.

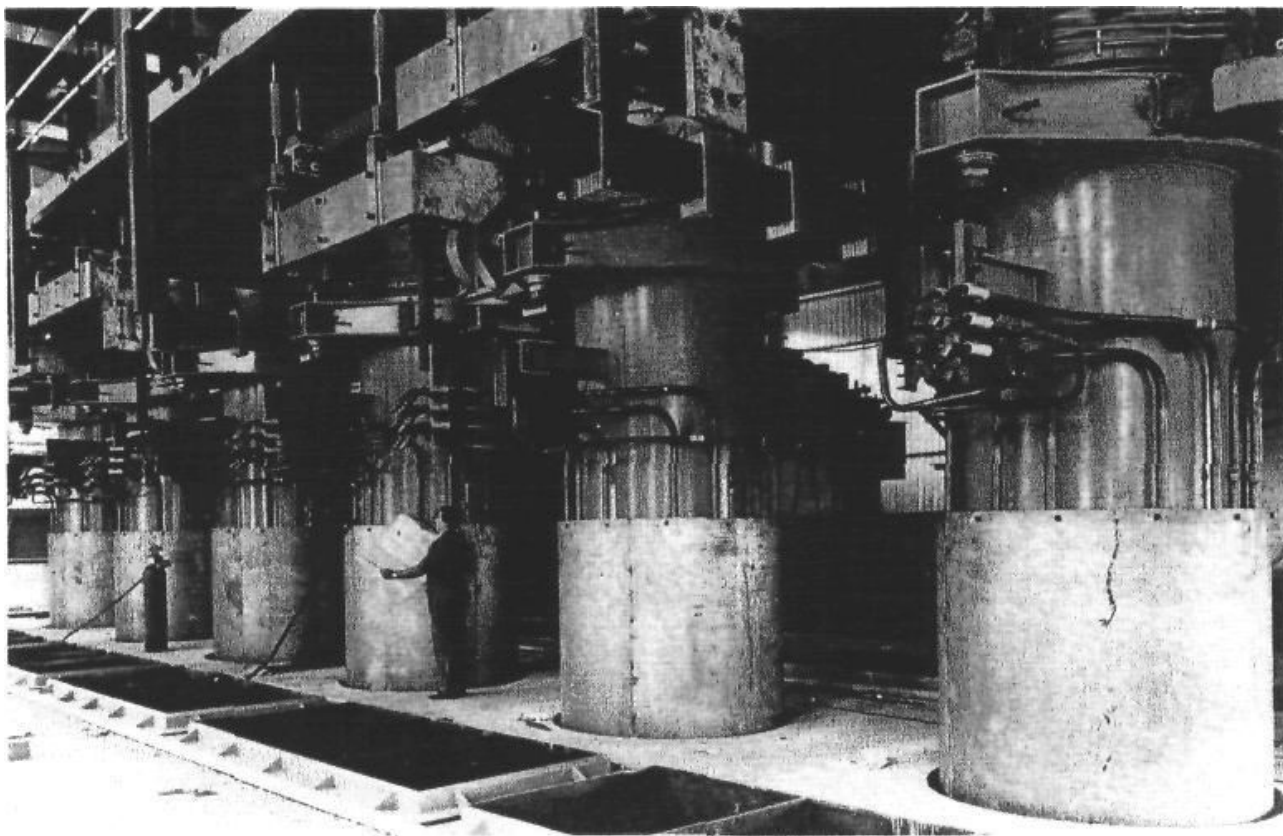


Рисунок 9.

**В первые годы концентраты, полученные флотацией, плавил и получали штейн в нескольких доменных печах, но позже в Растенбурге были установлены электропечи с погруженной дугой для того, чтобы справиться с увеличивающимся спросом. Каждая имеет шесть четырехфутовых сменных электрода на одной линии.**

В 1948 году компания Юнион Платинум Майнинг, также разрабатывающая рудное тело Меренски Риф в 60 милях дальше на север, была куплена Растенбургом, и его собственность теперь входит в Юнион Секшн Растенбург Платинум Майнс. Через два года количество штейна, получаемого на аффинажном заводе Джонсон Матти в



Бримсдауне, выросло до таких пределов, что там появился еще один совершенно новый завод. Подробное описание комплекса и продолжительности цикла операций, необходимых для полного извлечения всех шести металлов в состоянии высокой чистоты, представили два коллеги Деринга - А.Ф.С. Каулсмит и Б Вильсон.

Годовое производство теперь достигло 70 000 унций, но затем начал набирать силу спрос со стороны нефтяной промышленности для применения в реформинге сырых лигроинов, которые, в свою очередь, применяются для получения как высокооктанового бензина, так и широкого ассортимента ароматических элементов, описанных ранее, и к 1955 году годовое производство платины выросло до 200 000 унций. Затем была начата более экстенсивная программа, а отсюда началось и значительное расширение аффинажных предприятий Джонсон Матти, и выпуск увеличился до 850 000 унций, достигнув миллиона унций к 1973 году. Выпуск других пяти металлов платиновой группы, естественно, увеличился в тех же пропорциях.

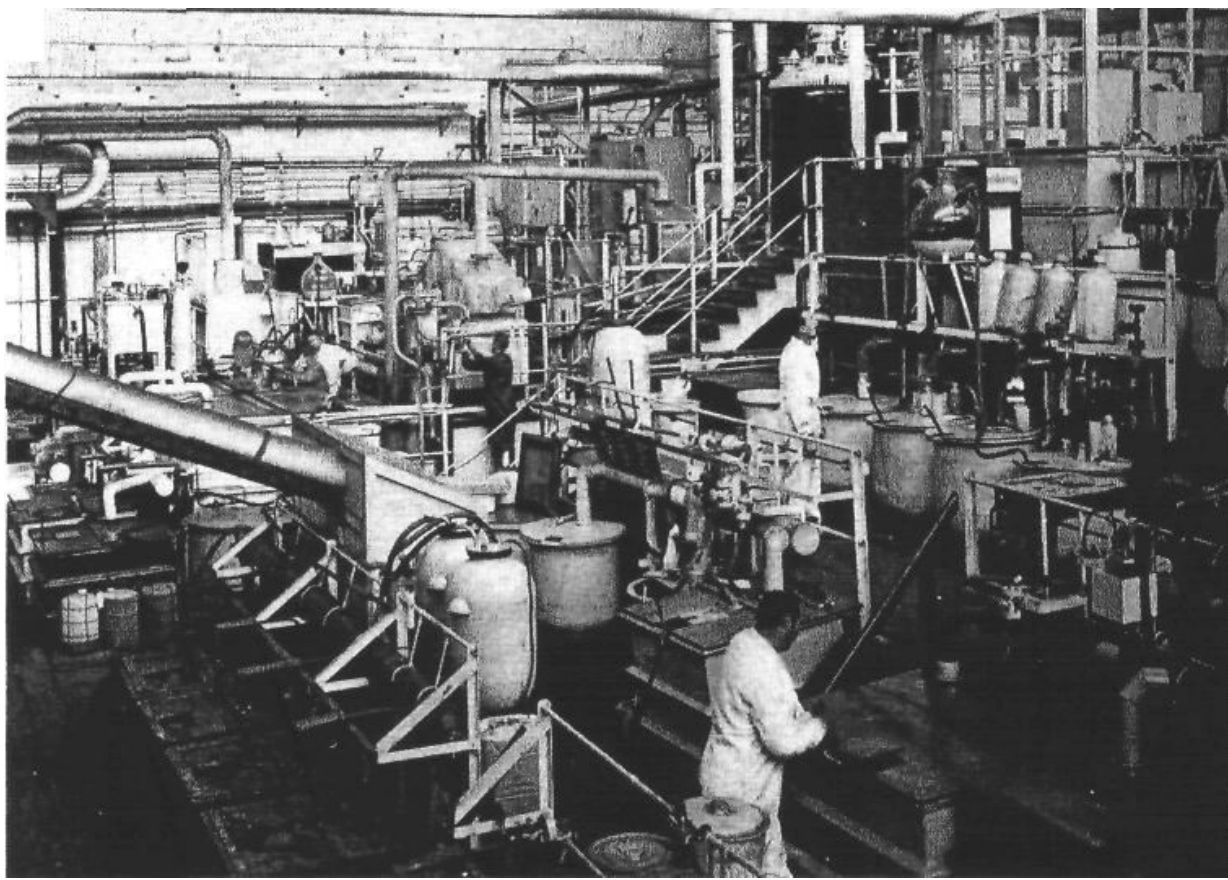


Рисунок 10.

**Последний участок предприятия аффинажа платины Джонсон Матти, самого большого в мире из ряда себе подобных. Этот завод, построенный в 1956 году, заменил более старый и меньший аффинажный завод, и использовал метод осаждения, повторного растворения и повторного осаждения платины и палладия, а нерастворенные металлы родий, иридий, рутений и осмий перерабатывали на другом участке аффинажного завода.**

Забегая немного вперед в этой истории, скажем, что годовой выпуск платины из Растенберга в наше время вырос примерно до одного с четвертью миллиона унций, и количество нанятых работников составляет 40 000 человек. Это достижение стало реальностью, благодаря ряду программ капиталовложений, нацеленных на сохранение равновесия между предложением и спросом, введению в эксплуатацию новых

разрабатываемых участков, механизации методов добычи и развитию улучшенных методов извлечения. Сейчас Растенбург Платинум Майнс - это самое крупное производство подземных разработок в мире, которое простирается на более чем тридцать три мили в длину, и составляет самые большие в мире запасы платины и ее металлов-спутников.

Дальнейшим шагом вперед стало образование в 1972 году Матти Растенбург Рифайнерс, которое принадлежит совместно Растенбург Платинум Майнс и Джонсон Матти, и которое в наше время занимается извлечением и аффинажем на трех заводах. Завод в Растенбурге перерабатывает штейн и отделяет неблагородные металлы от платиновых металлов, и также рафинирует никель и медь, оставляя концентраты, содержащие примерно 50 процентов всех платиновых металлов в сумме. Затем два завода в Ройстоне в Англии и Ваддевилле возле Йоханнесбурга извлекают и аффинируют отдельные металлы до высокой степени чистоты, необходимой для многих сфер применения, посредством ряда методов выборочного осаждения из растворов смешанных металлов. Однако за последние несколько лет научная работа на Джонсон Матти и также работа по развитию, проводимая на Матти Растенбург Рифайнерс, показала, что можно добиться повышения извлечения процессом извлечения с растворителем, и сейчас в Ройстоне строится новый аффинажный завод. Технологическим принципом которого станет этот процесс. Этот новый метод сокращает как количество аффинажных стадий, так и необходимое для этого время, повышая выход металла и давая возможность внедрить автоматизацию на аффинажном предприятии (10).

Таким образом, совместно Растенбург Платинум Майнс и Джонсон Матти гарантируют во всем мире непрерывные поставки платиновых металлов в достаточном количестве. Известные ресурсы на рудном теле Меренски Риф насчитывают до 300 миллионов унций только одной платины, а ниже расположено еще одно рудное тело, содержащее такое же количество платины.

### **24.1 Библиографии к главе 23**

- 1 P.A. Wagner, *Platinum Deposits and Mines of South Africa*, London, 1929; reprinted Cape Town, 1973
  - 2 C.A. Cousins, *Platinum Metals Rev.*, 1959, 3, 94–99
  - 3 A.R. Powell and E.C. Deering, *British Patent* 316,063 of 1928
  - 4 R.A. Cooper and F.W. Watson, *J. Chem. Met. Min. Soc. South Africa*, 1929, 29, 220–230
  - 5 S.C. Smith, *British Patent* 289,220 of 1928
  - 6 *Chem. Trade J.*, 1930, 86, 357 and 405
  - 7 F. Wartenweiler and A. King, *Proc. Third Empire Min. and Met. Congress*, 1930, Part III, 331–356
  - 8 A.B. Coussmaker, *Personal communication*, 1960
  - 9 A.F.S. Gouldsmith and B. Wilson, *Platinum Metals Rev.*, 1963, 7, 136–143
  - 10 M.J. Cleare, P. Charlesworth and D.J. Bryson, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1979, 29, 210–214; P. Charlesworth, *Platinum Metals Rev.*, 1981, 25, 106–112
-

## 24 История продолжается

*“Волластон был человеком большого воображения, но я сомневаюсь, что даже он смог предвидеть огромную важность платиновых металлов в современной промышленности”*

**Его королевское высочество  
Герцог Эдинбургский**

История платины и ее металлов-спутников, их открытия, добычи, извлечения, химии, изготовления и применения теперь подошла к тысяча девятьсот пятидесятым годам и к тому этапу, когда количество литературы по этому предмету выросло до огромной степени, став доступным для всех, кто этим интересуется. Но постоянный технологический прогресс, в котором эти металлы находят все большее и все более важное применение, требует короткой завершающей главы. За последние тридцать лет произошло действительно больше изменений в применении этих металлов, чем в течение всего раннего периода истории, и есть все признаки, что научная работа, которая идет сейчас, приведет к таким результатам, что в промышленности откроются новые сферы применения. Именно для того, чтобы обеспечить легкость в получении информации по исследованиям, выполняемым по свойствам платины и ее металлов-спутников и по их потенциальным областям применения, Джонсон Матти, при поддержке Растенбург Платинум Майнс, начали в 1957 году публикацию квартального журнала Platinum Metals Review. Таким образом, обеспечена связь между исследователями и многими учеными и технологами, работающими в промышленности, в обязанность которых входит поиск практических решений проблем обеспеченности материалов для современной технологии.

Частично общий возрастающий объем продукции, естественно, поглощается, благодаря росту сфер применения, которые установились уже давно. Сюда включается производство электрических контактов для огромного разнообразия реле, чувствительных переключателей и измерительных приборов, в которых необходимо поддерживать стабильно низкое контактное сопротивление, и перенос тока без перегрева, или замыкание цепи после длительного периода простоя – или и то и другое вместе – имеет большую важность для их функциональности и надежности. В некоторых видах применения платина использовалась многие годы, но сплавы с содержанием иридия, рутения или никеля выбирают более часто по причине их большей твердости. Палладий используется широко в телефонных реле, но и здесь снова более часто применяются сплавы либо с серебром или медью во многих других типах реле и контрольного оборудования.

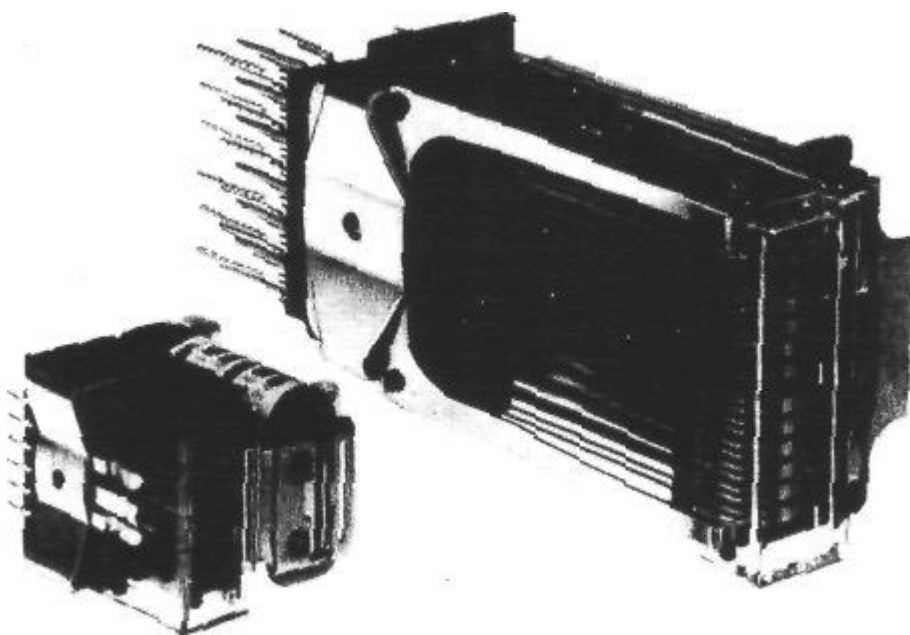


Рисунок 1. Реле

Большое количество реле, изготовленных за последние пятьдесят лет и более, оснащены платиновыми или палладиевыми контактами для обеспечения их надежности. Реле, которые вы видите здесь, сделанные в Телефонных лабораториях Белла, имеют палладиевые контакты, и расчетный срок эксплуатации составляет как минимум двести миллионов операций.

Другим хорошо зарекомендовавшим себя видом применения, которое значительно возросло, является сфера измерения высоких температур. Платиновые резистивные термометры нашли применение во многих сферах; добавление к проволоочной обмотке приспособлений, основанных на технологии толстых пленок, еще больше расширили пределы используемости, начиная с технологического контроля, заканчивая домашними бытовыми приборами, областью медицины и переработки пищевых продуктов. Платино-родиево-платиновые термодпары, которые по-прежнему пользуются усиленным спросом, очевидно, не способны измерять температуры, приближающиеся к точке плавления платины, и чтобы удовлетворить потребность в определении более высоких температур, были разработаны другие комбинации, такие как 20% родий-платина: 40% родий-платина для применения с температурами почти до 1900оС, и иридий- 40%иридий-родий для измерения температур вплоть до 2000оС.

И снова мировой рост потребностей в нитратных удобрениях для того, чтобы увеличить поставки пищевых продуктов, в частности, в развивающихся странах, привел к огромному увеличению использования катализаторных сеток из родиево-платинового сплава для окисления аммиака, затем для преобразования в азотную кислоту. В настоящее время почти 60 миллионов тонн кислоты производится ежегодно во всем мире этим процессом.

Отрасль производства стекла, где в 1934 году начали применять платиновое плавильное оборудование для производства ламп, также внесла вклад в увеличение спроса на платину с целью получения высокотехнологичных оптических стекол для производства очков, окуляров камер и фотоаппаратов, телевизионных трубок, а производство стекловолокна для использования в изоляторах и расширение ассортимента продуктов из усиленных волокон требуют все больших количеств родиево-платиновых сплавов для применения в фильерах, через которые протягивают стекло при очень высоких температурах. Дальнейшим развитием на основе всего этого старого и более



современного стала концепция “волоконной оптики” – стекловолокна, для замены медной проволоки в высокочистом платиновом оборудовании.

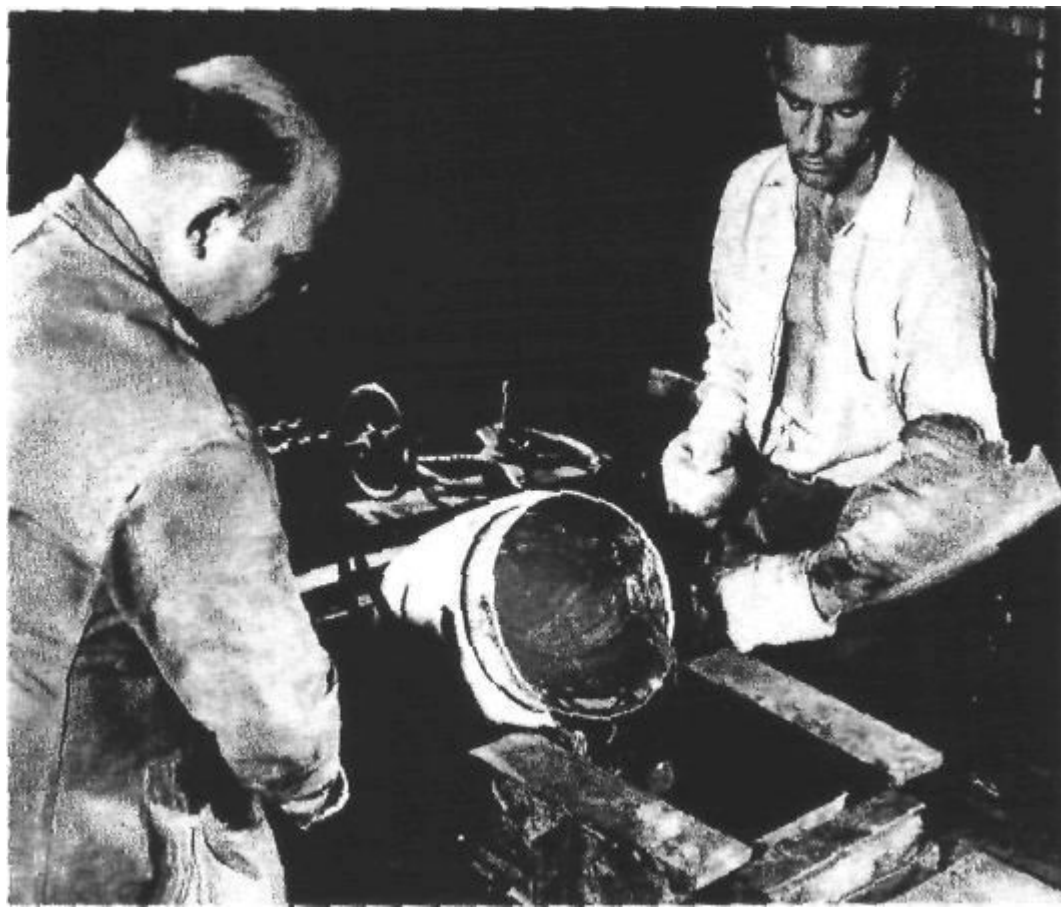


Рисунок 2. Плавка стекла

**В течение более 50 лет оптическое стекло плавил в платиновых тиглях, чтобы избежать загрязнения примесями, хотя более недавно стали применять непрерывную плавку в платиновом оборудовании.**

Метод электроосаждения платины, впервые разработанный Альфредом Сми, который работал в Английском банке в 1840 году, развивался сравнительно медленно, и хотя платиновое покрытие нашло ряд применений, оно, в конце концов, было заменено родиевым покрытием. Описанное впервые профессором Колином Финком из Колумбийского университета в 1933 году, электроосаждение родия придавало свойство значительно большей твердости, более высокую отражательную способность и большую износостойчивость в купе с достаточно простым осаждением. В течение Второй мировой войны оно сыграло важную роль в качестве скользящей контактной поверхности в радиочастотном оборудовании, которое в то время развивалось интенсивно. В более недавний период заняло прочное положение электроосаждение палладия и заменило более дорогое осаждение золота, применяемое в электронном оборудовании, а осаждение рутения также пользуется сейчас все большим вниманием в той же области.

Однако в последние годы к платиновым покрытиям в новой форме вернулись для замены водных электролитов ванной из расплавленных цианидов. Этим процессом гораздо более толстый слой платины, имеющей большую ковкость, не имеющий пористости наносится на некоторые огнеупорные металлы, такие как молибден и вольфрам, для применения при высоких температурах. Одним таким примером может

быть применение проволоки из молибдена с платиновым покрытием в кварцево-галогенных лампах.

### **24.1 Применение, основанное на классических открытиях**

Но в последние годы растет спрос на платиновые металлы для таких областей применения, которые не существовали прежде, и вероятно, которые нельзя было предвидеть тридцать лет назад, хотя в некоторых случаях научные семена уже были посеяны за много лет до этого. Одним таким примером является метод катодной защиты стальных конструкций и морских судов.

Еще в 1824 году Сэр Хамфри Дэйви консультировал Британское адмиралтейство, которое обратилось к нему по поводу своей обеспокоенности проблемой

“быстрого разрушения меднолистного покрытия военных кораблей Ее Величества и неопределенности времени его продолжительности жизни”.

Дэйви предложил прикреплять небольшой кусок цинка, чтобы свести к нулю электрохимическую реакцию на медном защитном слое, и также начал исследовать систему подаваемого тока, но в то время надежные аккумуляторы еще не были разработаны. Лишь в 1856 году Военно-морской флот Соединенных Штатов начал серьезные эксперименты с титановыми анодами с платиновым покрытием для защиты своих кораблей и подводных лодок. Специалистам, которые занимались проектом и созданием катодных защитных систем, пришлось проделать огромную работу, и в более недавние годы в качестве материала подложки стал применяться ниобий вместо титана; в результате сегодня это недорогое средство против коррозии стало распространенным методом, применяемым на многих типах кораблей и стальных конструкций, включая морские буровые установки - все это было немыслимо еще каких-нибудь тридцать лет назад.

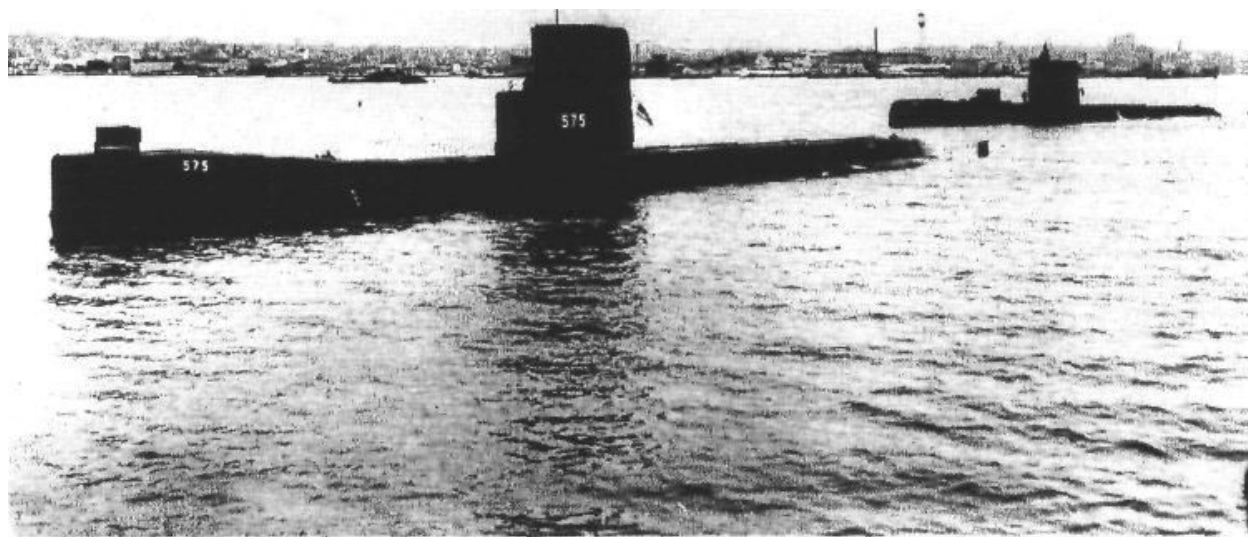


Рисунок 3. Атомная подлодка Соединенных Штатов “Морской волк”

Экономичный метод предотвращения явления коррозии на корпусах и стальных конструкциях судов, которые испытывают влияние морских условий, обеспечивается системами катодной защиты, в которых анод с платиновым покрытием соединен со стальной частью и пропущен небольшой ток, что защищает от разрушающего воздействия. Атомная подлодка Соединенных Штатов “Морской волк” была одним из первых судов, на которых была установлена платино-катодная защитная система, и аналогичным образом были защищены от коррозии морские буровые установки.

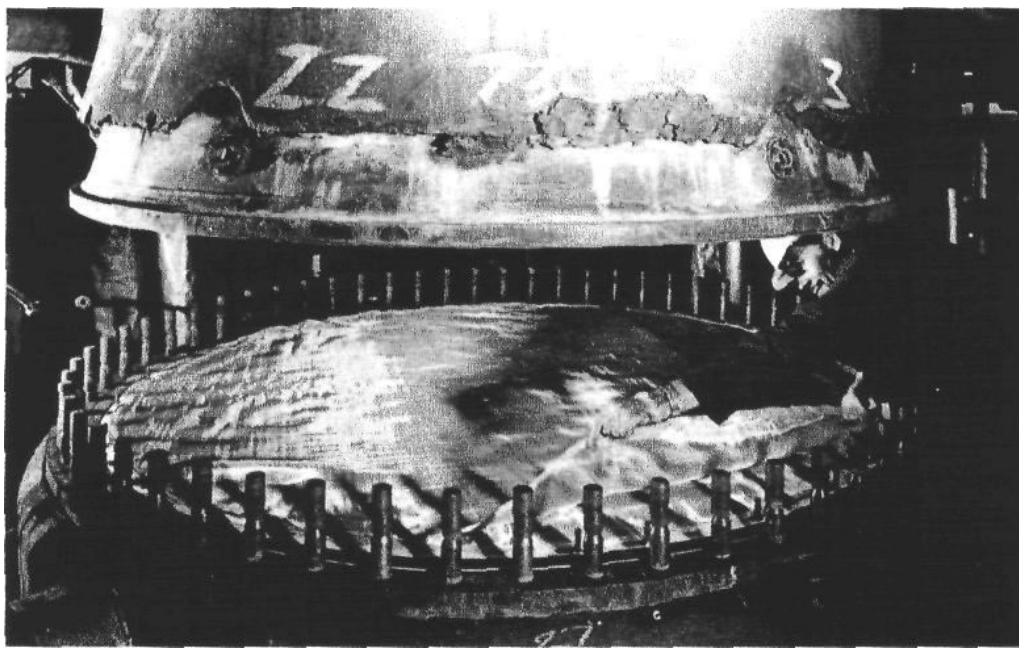


Рисунок 4. Установка пакета сеток

Высокая каталитическая активность платины, наряду с ее большой стойкостью к окислению, объясняют одно из ее основных сфер применения – в виде плетеной сетки из сплава родия и платины, для окисления аммиака в получения азотной кислоты, где реакция идет при температуре 850оС. Здесь вы видите, как устанавливается новый пакет сеток.

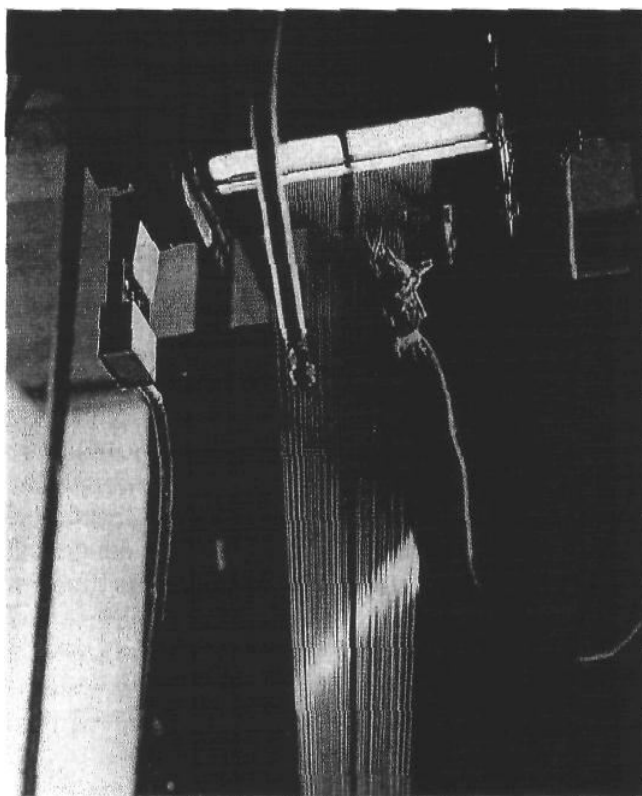


Рисунок 5. Производство стекловолокна

Среди самых агрессивных условий, при которых платина применяется, можно назвать условия в производстве стекловолокна. Расплавленное стекло при температуре до 1400оС быстро течет через большое количество проходов с точными размерами в желобе или фильере из родиево-платинового сплава, и эти отверстия



должны сохранять свой точный размер и настройку длительный период использования.

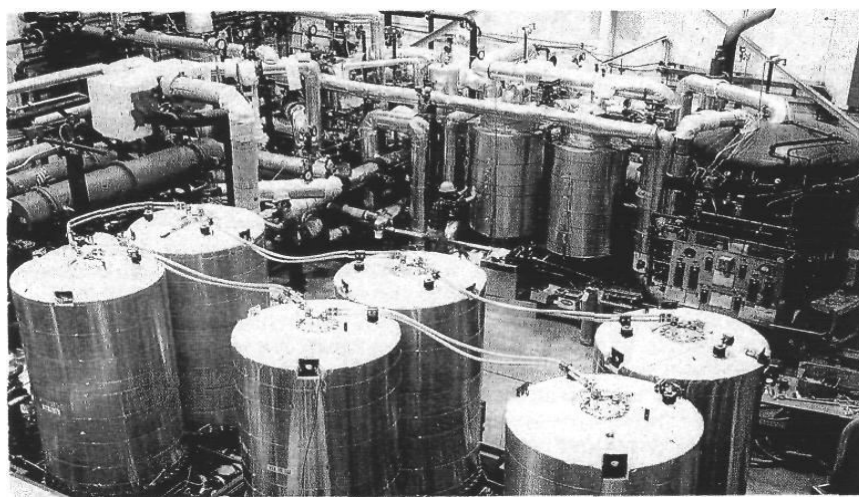


Рисунок 6. Батареи топливных элементов

Топливный элемент, в котором электричество вырабатывается реакцией между водородом или углеводородом с кислородом на электродах, покрытых катализатором, являются предметом широких разработок в последние годы. Работая в сотрудничестве с американской корпорацией Юнайтид Текнолоджиз, Джонсон Матти для этой цели разработали катализаторы с платиной, и в настоящее время в Нью-Йорке и в Токио установлены большие блоки по 4,5 мегаватт, которые работают на протяжении несколько лет, и батареи, состоящие из шести элементов, которые расположены на переднем плане, содержат платиновый катализатор.

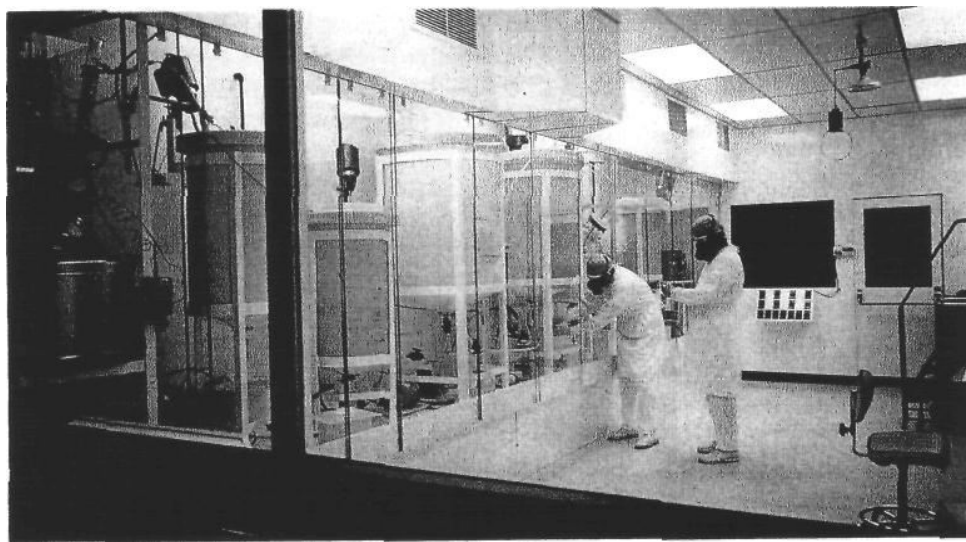


Рисунок 7. Производство цис-диамминдихлороплатина II

Комплексное платиновое соединение – цис-диамминдихлороплатина II, впервые открытый в качестве потенциального средства для лечения некоторых типов рака профессором Барнеттом Розенбергом, получил одобрение правительственных органов Соединенного Королевства для применения в химиотерапии. Сейчас это средство выпускает Джонсон Матти Инкорпорейтид в Соединенных Штатах на оборудовании, специально спроектированном для клинических условий.



Многое можно услышать о топливном элементе как об источнике энергии в сочетании с тепловой эффективностью и очень низким риском загрязнения окружающей среды. В результате решения многих трудных задач и осуществления больших научных проектов в настоящее время в Соединенных Штатах и Японии в процессе установки находятся большие коммерческие мегаваттные системы выработки энергии, в основе которых берется покрытие из платины, напыленной на уголь, которые наносятся на электроды для того, чтобы активировать электрохимическую реакцию превращения водорода (или углеводорода) и кислорода в электроэнергию. Однако корнями топливный элемент уходит в 1842 год, когда лондонский ученый У. Р. Гроув опубликовал статью "Газообразная вольтова батарея", в которой он описывает первый практический топливный элемент, сконструированный из платиновой фольги с покрытием из пористой платины и с разбавленной серной кислотой в качестве электролита.

Огромный прогресс, достигнутый в микроэлектронике, до некоторой степени также полагается на платиновые металлы в форме различных металлизующих препаратов, основанных на платине и палладии, или их сплавов с золотом или серебром, чтобы обеспечить получение толстых пленок на керамических подложках, а рутений применяется аналогичным образом для резисторов. Эти составы состоят из порошкообразного металла или сплава, смешанного с тонко размолотыми частицами стекла и который находится во взвешенном состоянии в органической среде для нанесения трафаретной печатью на отдельные участки. Первоначальной концепцией они обязаны известному немецкому химику Мартину Клапроту, который, работая на Берлинской фарфоровой фабрике в 1888 году, впервые смог украсить фарфор таким препаратом, описание которого было дано на страницах со 125 по 127. Естественно, в наши дни применяются более научные методы в создании и применении соединений.

Важная область применения палладия, которая также уходит корнями в период почти столетней давности, связана с поставками в промышленность чистого водорода. Выборочная диффузия водорода через палладиевую мембрану была открыта Томасом Грэхамом в 1866 году, как было описано ранее, но, к сожалению, позднее оказалось, что происходят серьезные изменения в размере, когда палладий попеременно нагревают и охлаждают в водороде. Открытие в 1950-х того факта, что сплав палладия с серебром - в узком пропорциональном диапазоне - не только дает более высокую скорость переноса, но остается стабильным с точки зрения размера, дало возможность получить диффузионные аппараты в производстве чистого водорода для некоторых технических целей, а в более недавние годы появились генераторы для получения водорода крекингом метанола-паровой смеси, после которого идет отделение высокочистого водорода из одноокси углерода через мембраны, изготовленные из палладиево-серебряного сплава.

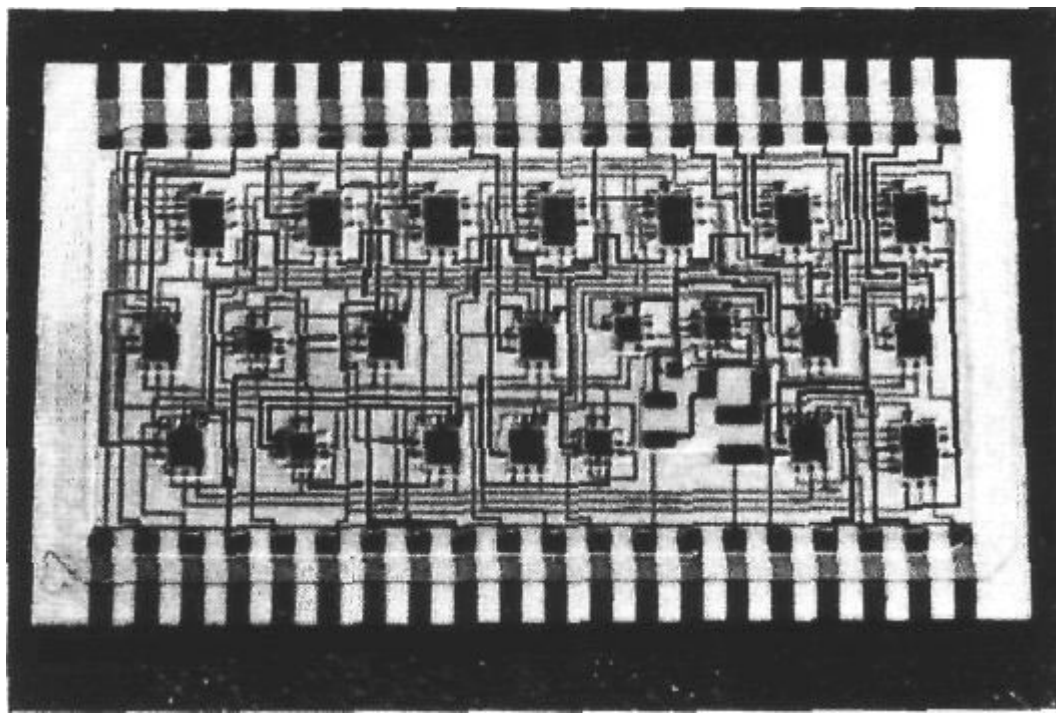


Рисунок 8. Толсто пленочный проводник

Разнообразные металлизационные продукты, включая платину и сплавы платины-золота, платины-серебра, палладия-золота и палладия серебра, применяются для получения толсто пленочных проводников в многослойных гибридных схемах, аналогичных представленной здесь, выпускаемой компанией E.R.A. Technology Ltd.

## **24.2 Современные области применения в промышленности**

Новые сферы использования платиновых металлов обязаны своим появлением последним исследованиям и разработкам.

Одно такое важное применение находится в области контроля загрязнения отравляющими веществами или снижения степени загрязнения. От производства азотной кислоты и устранения азотосодержащих отработанных газов платиновым катализатором до многих более современных промышленных процессов, таких как производство пластмасс, полиграфия, эмалирование проволоки, подсушивание красок и многих других – везде системы дожигания платиновым катализатором могут уничтожить многие отработанные токсические газообразные продукты, которые раньше были причиной неприятных осложнений, кожных раздражений и даже болезней.

Более широкой в последние годы стала сфера применения, связанная с контролем автомобильных выхлопных газов. Катализаторные системы с платиновыми металлами успешно разрабатываются для целей устранения из атмосферы трех главных форм азотосодержащих выхлопных газов из двигателей, работающих на бензине – одноокиси углерода, окиси азота и углеводородов, а аналогичные катализаторы – для контроля как газообразных, так и содержащих твердые частицы выхлопных газов транспортных средств, работающих на дизельном топливе, которые в настоящее время находят все более широкое применение.

И снова в отрасли автомобилестроения компания Ricardo Consulting Engineers совместно с Джонсон Матти предпринимают исследования, которые выглядят перспективными для развития двигателя с платиновым катализатором вместо искрового

зажигания, что ведет к снижению опасных выхлопных газов и приводит к более экономичному пробегу.

Изменения характеристики лопастей газовой турбины также стало предметом ряда совместных исследований, ведущих к разработке платиново-алюминидного диффузионного покрытия для усиления стойкости к коррозии и увеличения срока службы в условиях высоких рабочих температур в авиационных двигателях. Дальнейшие исследования, предпринимаемые на Джонсон Матти, показывают, что небольшие добавки металлов платиновой группы в качестве легирующих элементов в новые суперсплавы на основе никеля, могут заметно усилить их стойкость к окислению и коррозии, сохраняя при этом их первоначальные механические свойства.

Совершенно иная область применения – использование сложного соединения, известного как цис-дихлородиамминплатина (II) в терапевтическом лечении рака - берет свое начало в исследовании и развитии открытия профессором Барнеттом Розенбергом в 1967 году этого метода лечения. Это оригинальное соединение, коммерческое название которого Цисплатин или Неоплатин, сейчас хорошо установлено, но дальнейшие исследования ведут к улучшению ассортимента противораковых лекарств, которые в настоящее время проходят клинически испытания.

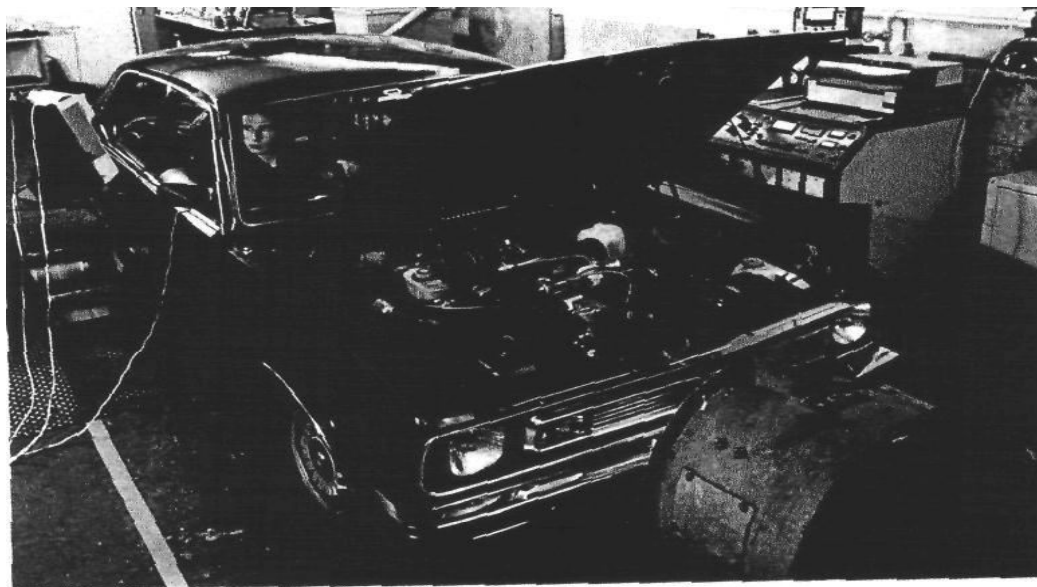


Рисунок 9. Измерение выхлопных газов

В течение последних нескольких лет несколько компаний по производству платины ввели эффективные платиновые каталитические системы длительного срока эксплуатации, чтобы удовлетворять нормативам по уровню выхлопных газов автомобилей, и свыше 50 миллионов автомобилей уже оснащены этими устройствами. Дальнейшие исследования, проводимые Джонсон Матти, привели к появлению каталитических систем, толерантных к свинцу, которые эффективно действуют на протяжении 50 000 километров. Здесь вы видите лабораторные испытания на автомобиле Моррис Марина, где в данный момент измеряется уровень выхлопных газов.

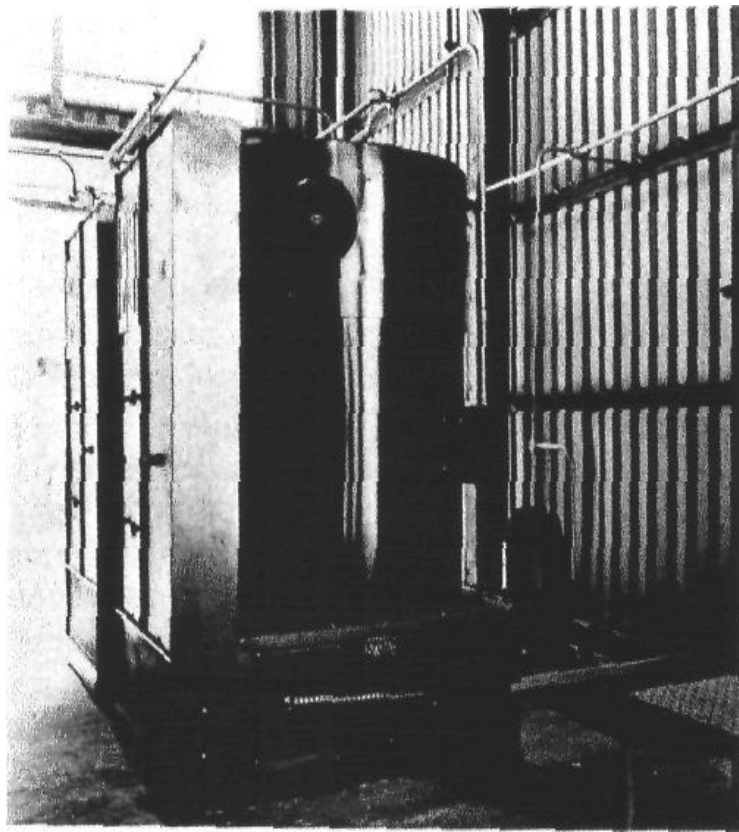


Рисунок 10. Установка по производству водорода

Производство водорода для использования в ряде промышленных процессов теперь является хорошо зарекомендовавшим себя методом, основанным на процессе с применением каталитического крекинга метанола-паровой смеси затем на отделении высокочистого водорода диффузией через мембраны из палладиево-серебряного сплава. Здесь вы видите типичную установку, производимую на Джонсон Матти, состоящую из генератора и диффузионного аппарата, расположенного внутри красного цилиндра, а слева расположена панель управления.



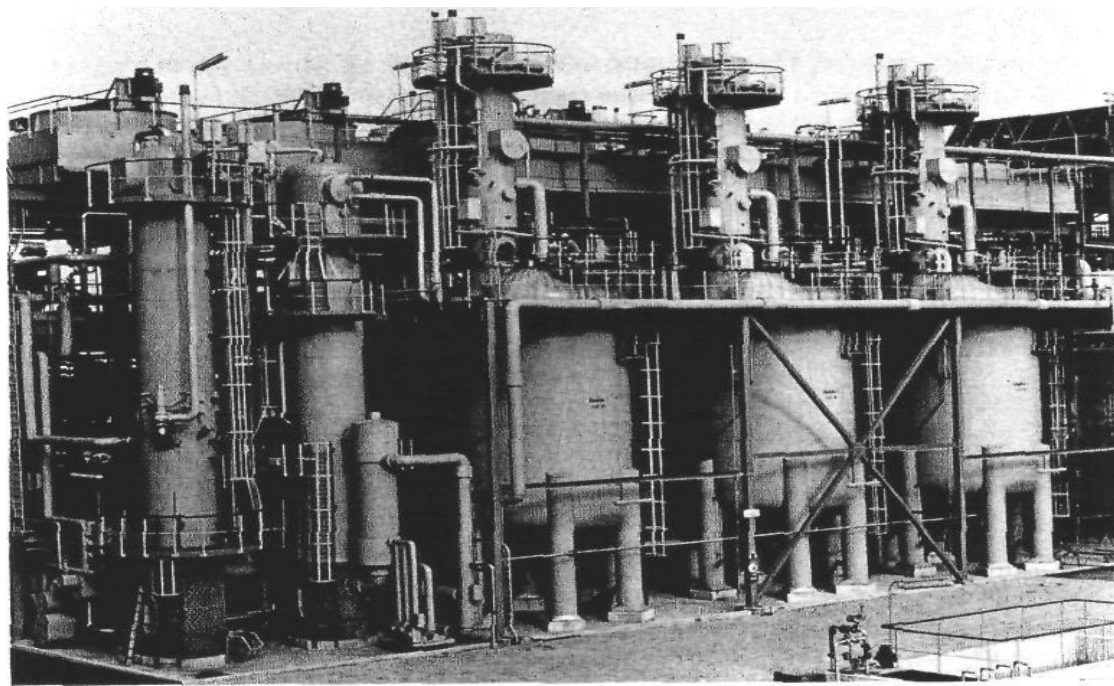


Рисунок 11

Некоторые из важных экономических достоинств, предлагаемых применением гомогенного катализатора с платиновым металлом, хорошо иллюстрирует процесс, разработанный совместно компаниями Юнион Карбид, Дэйви Макки и Джонсон Матти, для гидроформилирования пропилена в бутиралдегид, который необходим, среди прочих сфер применения, для производства пластичного поливинилхлорида. Этот завод, один из ряда подобных, уже работающих в настоящее время, принадлежит Chemische Werke Hüls, что в Западной Германии; его проектная мощность составляет 250 000 тонн в год, а в качестве катализатора применяется комплексное соединение родия.

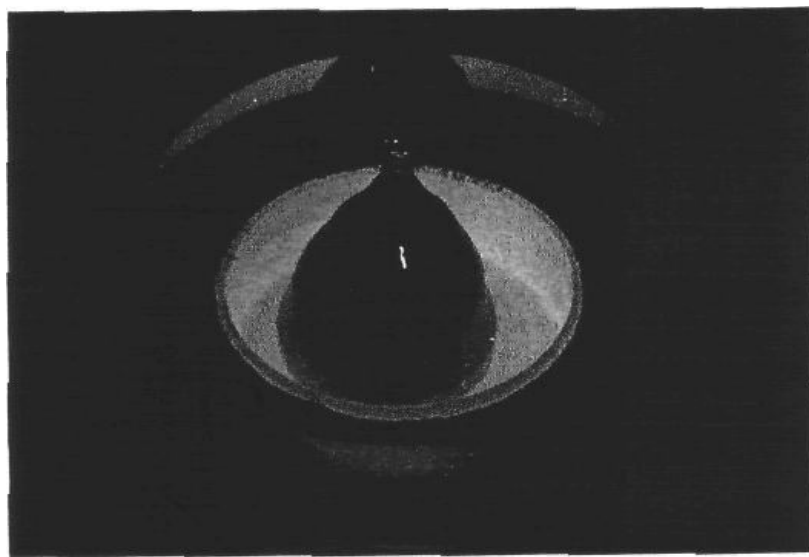


Рисунок 12

Одной из современных сфер применения иридия является материал тигля для выращивания больших и идеальных монокристаллов полупроводниковых материалов, необходимых для использования в лазерах и других электронных устройствах. Здесь вы видите, как идет процесс вытягивания кристалла из иридиевого тигля при температуре примерно 1600°C.

### **24.3 Гетерогенный и гомогенный катализ**

Огромный прогресс в применении платиновых металлов в гетерогенном катализе, был описан в главе 21. В число многочисленных типов химических продуктов, которые производятся в настоящее время реформингом сырой нефти в экономически выгодном массовом масштабе при помощи таких каталитических реакций, входит высокооктановый бензин и ассортимент соединений, таких как бензол, толуол и ксилены, которые служат очень важными промежуточными элементами для производства синтетических волокон, пластмасс, красителей и других продуктов, необходимых для современной жизни. Но наряду с этими реакциями в относительно недавние годы разрабатывается достаточно новая форма катализа.

Химия органометаллических соединений всех шести металлов платиновой группы стала предметом исследований многих академических ученых за последние десять лет, и важным следствием для промышленности стал рост применения гомогенного катализа, в котором катализатор растворяется в реагенте. Преимущества этого способа заключаются в высокой активности на единицу веса металла, высокой избирательности и длительном сроке службы катализатора, при очевидной экономии стоимости производства, а в некоторых случаях это единственный путь к получению необходимого продукта. Также возможны более высокий выход и операция при более низком давлении и температуре, в противоположность гетерогенным каталитическими реакциям. Недавно введенные процессы включают в себя преобразование этилена в винилацетат, пропилена в ацетон, а метанола в уксусную кислоту, и везде применяются соединения палладия в качестве катализатора. Другим крупномасштабным процессом является реакция гидроформилирования, впервые полученная профессором Сэрм Джоффри Вилкинсоном в Империял Колледже и затем разработанная совместно компаниями Юнион Карбид, Дэйви Макки и Джонсон Матти, при которой пропилен превращается в альдегиды, такие как *n*-бутиральдегид, применяя растворимое родиевое координационное соединение. В этом последнем процессе при выпуске примерно двух миллионов тонн продукта - важного промежуточного материала для получения поливинилхлорида - требуется использование менее одной тонны родия.

### **24.4 Новое в металлургии**

Металлургия платиновых металлов и их сплавов, конечно, также развивалась, при изучении их диаграмм состава, и получении новых или улучшенных сплавов. Например, появился ряд платиновых сплавов с широким диапазоном их удельного сопротивления в сочетании с низкими температурными коэффициентами сопротивления, которые используются в прецизионных потенциометрах и преобразователях в промышленном контрольном оборудовании, а кобальто-платиновый сплав представляет собой исключительно мощный постоянный магнит, который может применяться в сложных формах или малых размерах, что было бы непрактично с традиционными материалами для получения постоянных магнитов.

Но самым выдающимся достижением за последние годы стало успешное производство дисперсионно-усиленной платины и некоторых ее сплавов. Эти материалы содержат очень тонкий равномерно распределенный огнеупорный осадок, диспергированный по всей массе, и механически обработанный материал развивает высоковолокнистую рекристаллизованную структуру при отжиге и является необычайно стабильным. В этих условиях он во много раз более устойчив к ползучести при повышенных температурах, и таким образом при воздействии температуры 1400°C дисперсионно-усиленная чистая платина может иметь срок службы как минимум вдвое дольше, чем сплав платины с 40 процентами родия, который ранее считался самым прочным из имеющихся коммерческих высокотемпературных сплавов. Такие материалы можно применять для создания оборудования, необходимого для работы в атмосфере при

очень высоких температурах; например, и дисперсионно-усиленный родиево-платиновый сплав, и платина находят широкое применение в производстве оптических стекол и стекловолокна, где их высокая прочность и стойкость к загрязнению способствовали значительному усовершенствованию процесса.

Таким образом, история платины и ее металлов-спутников продолжается, постоянно развиваются новые области применения, благодаря их исключительно полезным комбинациям свойств. Из их прошлой истории ясно, что с течением времени будут найдены и другие сферы применения, и что они по-прежнему будут вносить значительный вклад в удовлетворение потребностей в материалах для нашего все более сложного и быстро развивающегося мира.