

ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

И. Я. БАШИЛОВ

546.3.33
Б33

**РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ
И
ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

МОСКВА — 1930

О П Е Ч А Т К И.

	Напечатано	Следует
Стр. 18 строка 10 снизу	заменены	замечены
» 24 табл. 4 строка 3 сверху	$\text{Ca}_2 \text{F}$	Ca F_2
» 33 строка 13 сверху	в таблице 5	в таблице 6
» 76 » 3 снизу	в земной коре очень ограничена; наличие...	в земной коре очень ограниченное наличие...
» 79 » 8 сверху	так называемого	так называемая
» 88 табл. 21	1906—2910	1906—1910
» 105 строка 10 сверху	№ 25	№ 24
» 109 » 5 снизу	6,2 УП	6,2 Volt
» 113 » 13 снизу	фосфор окислый	фосфорнокислый
» 122 » 13 сверху	$\text{Na}_2 \text{SiF}$	$\text{Na}_2 \text{SiF}_6$
» 132 » 15 снизу	путения	рутения

И. Я. БАШИЛОВ

553.4

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

И

ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

517
238
246

БИБЛИОТЕКА
Геологического Ин-та
Арт. Физ. Ин. Науч. СССР



Отпечатано в Тверской
Гостипографии имени
Карла Маркса.
Главлит № А-77291.
Тираж 5.000. Зак. № 4296.

І. ВВЕДЕНИЕ.

Настоящее время характеризуется в истории техники чрезвычайным разнообразием применяемых материалов в различных ее отраслях. В орбиту промышленно-технической жизни втянут не только целый ряд новых металлов, но даже старые, давно известные, основные поделочные материалы, вроде железа и стали, подверглись воздействию ряда новых элементов и получили очень большое количество видоизменений, нашедших отражение хотя бы в сильно возросшем числе марок и сортов той же стали.

Целый ряд материалов, которые еще совсем недавно демонстрировались в виде коллекционных образцов в некоторых исследовательских лабораториях, сейчас стали незаменимыми для важнейших, ведущих отраслей промышленности. Сюда относятся, например, новые металлы вроде молибдена, ванадия, титана, циркония и т. п. Эти металлы отчасти применяются в чистом виде, а по большей части входят в качестве составляющих сложных сплавов с другими элементами. Поэтому, если совсем недавно наш век назывался веком железа и стали, то теперь справедливее и точнее его следует назвать веком сплавов и новых металлов, из которых многие еще до сих пор считаются редкими.

Причиной большого усложнения как в количестве, так и в качестве материалов современной техники является характер и содержание стоящих перед нею практических задач. Обычные простые материалы не в состоянии удовлетворить требованиям, какие предъявляются к ним современным технологом и конструктором. Углеродистая сталь, хотя бы и самого высокого качества, не в состоянии надлежащим образом справиться с теми техническими условиями, какие ставятся перед изделием. Это повышение требований к материалу идет, с одной стороны, от ряда новых, сильно развившихся отраслей техники и промышленности, а с другой стороны, от старых отраслей в связи с их усложнением и совершенствованием.

Авио-и авто-промышленность требуют материала, механические свойства которого были бы очень высоки в смысле

прочности, но который был бы минимального удельного веса с тем, чтобы уменьшить бесполезный груз машины и тем самым облегчить работу двигателя, увеличить его эффективность и т. д. Современная техника дает этот материал в виде сложных сплавов алюминия с рядом других легких и тяжелых элементов. Успех же в одном направлении такого рода сплавов автоматически влечет за собой расширение их применения и в других областях,—в железнодорожном деле, морском и т. п., так как прочный и легкий металл дает очень много преимуществ технику и промышленности в его работе и с избытком покрывает те затраты, какие приходится нести дополнительно по изготовлению этого сплава по сравнению с более дешевыми железом и сталью. Фирмами, изготавливающими легкие алюминиевые сплавы, они рекомендуются также для выделки водопроводных труб. Эти трубы получаются настолько легкими, что целые системы их легко могут переноситься с места на место, и это позволяет применять их для орошения полей в сельском хозяйстве, пользуясь каким-нибудь одним центральным источником воды на большое пространство, подлежащее орошению.

В настоящее время известен целый ряд сплавов указанного типа; в основе их лежит алюминий, сплавляемый с рядом других элементов, как медь, кремний, магний, никель и т. п., а также натрий и литий (сулумин и склерон). Удельный вес этих сплавов колеблется около 3 и, следовательно, изделия из них при том же объеме металла легче стальных больше, чем вдвое. Механические же свойства их приближаются к хорошим сортам углеродистой стали. Из этих сплавов теперь выделывают не только остовы для воздухоплавательных машин всякого рода, но также части двигателей, станины вагонов и автомашин, инструменты и т. п.

Развитие потребления во всем мире электроэнергии при дороговизне меди, служащей для электропроводов, поставило перед техниками проблему ее замены более доступным материалом и, вообще, удешевления стоимости сооружений. Решение было найдено, с одной стороны, в замене меди алюминием, а с другой—в применении сплава меди и кадмия. Последний сплав, теряя до 10% проводимости по сравнению с медью, имеет прочность в $1\frac{1}{2}$ раза большую, чем медь. Последнее позволяет значительно экономить на поддерживающих провода столбах и других устройствах электропередач. Значительный эффект в улучшении механических свойств меди дает также присадка к ней небольших количеств бериллия.

Усложнение состава и повышение механических свойств поделочных материалов поставили ряд новых требований перед металлообработкой. Металлообрабатывающие заводы должны, с одной стороны, справляться с очень прочными материалами, а с другой— интенсифицировать производство. Последнее является общим требованием промышленности, так как ведет к снижению стоимости производства. Но простыми инструментами, употреблявшимися для обработки металла раньше, лет 50—75 тому назад, теперь ничего нельзя поделывать в этом отношении, и поэтому в последнее время технологами усиленно ищется материал, который позволил бы легко обрабатывать и современные твердые стали и современные сложные сплавы. В результате мы имеем после так называемой „быстро-режущей“ стали, содержащей в своем составе до 14—25% вольфрама, стеллиты, сложные сплавы, состоящие из хрома, кобальта и вольфрама и в некоторых только случаях имеющие 1—5% железа. Особенностью этих материалов является способность не отпускаться, не терять необходимой для резания твердости при нагреве инструмента в работе. Это дает возможность сильно увеличивать скорость резания, скорость обработки металлов на машиностроительных заводах. Далее за стеллитами, твердость которых по шкале Мооса равняется 6—7, теперь техника знает уже так называемые сверхтвердые сплавы, твердость которых по той же шкале приближается к твердости алмаза и доходит таким образом до 9,8. Эти сплавы носят самые разнообразные названия в зависимости от изготовляющих их фирм. Состоят они из карбидов вольфрама с примесями кобальта, никеля, железа, иногда хрома, молибдена и других элементов. Твердость их настолько велика, что эти сплавы в настоящее время употребляют вместо дорогостоящих алмазов в коронках буровых инструментов в горном деле. Точно также эти сплавы находят применение в тех машинах или частях их, которые работают на истирание—экскаваторы, врубовые машины и т. п. Некоторые из этих сплавов непосредственно навариваются на изделия из обыкновенной стали, а из других выделяются специальные наконечники для инструментов. Из них же делаются матрицы и формы, которые должны работать в условиях истирания при высоких температурах, фильеры для протяжки проволоки и т. п. И поэтому все эти—воломит, видиа-металл, пердурум, торап, эльмарид и т. п. стали совершенно незаменимым поделочным материалом на современных инструментальных заводах.

В военном деле в настоящее время в дальнобойных орудиях давление газов при выстреле достигает 4 000—5 000 атмосфер и даже выше, а начальные скорости снаряда превосходят уже 1 000 м в секунду. Подобные условия стрельбы вызывают громадные напряжения стенок орудия. Вибрации в них исчисляются до 11 000 периодов в секунду. Естественно, что материал для таких орудий должен быть исключительных качеств. Помимо того, что он должен быть механически прочен, канал орудия должен хорошо противостоять действию раскаленных газов, развивающихся при выстреле. Отсюда широкое применение в артиллерийской технике также сложных по составу специальных сталей, содержащих вольфрам, ванадий, молибден, никель, а также хром, который вместе с никелем считается металлом, придающим изделию стойкость против химических воздействий, против химической коррозии.

Коррозия, т. е. разрушение металла или сплава под влиянием тех или иных агентов—воздействия атмосферы, влажности, растворов солей, кислот, высокой температуры и т. п.—является вообще бичем или главным врагом современной техники. Громадное количество гигантских металлургических заводов все время работает исключительно только на то, чтобы пополнять те бреши, какие наносятся коррозией металлическому фонду современной индустрии. По вычислениям американских металлургов, благодаря коррозии ежегодно гибнет до 25 % всего выплавляемого во всем мире металла. И это только от одной атмосферной коррозии, от простого ржавления, под влиянием которого металл превращается в окись и рассеивается по земной поверхности. Если же присоединить сюда цифру металла, гибнущего от воздействия химических агентов, то количество ежегодно рассеивающегося по земной поверхности металла будет еще больше.

Отсюда постоянная борьба металлургов с коррозией и ее последствиями и непрестанные поиски антикоррозионных сплавов и мер для предохранения от ржавления и порчи поверхности металлов. И техника уже имеет образцы сложных хромо-никелевых сталей, которые, будучи отполированы, не теряют своего блеска, равного блеску зеркала, ни под влиянием атмосферных воздействий, ни благодаря высоким температурам, ни даже под действием некоторых химических агентов. Другими словами, техника как-будто уже находит материал, противостоящий разрушительным действиям кислорода, самого распространенного элемента в земной коре. Он получается путем усложнения в составе обычного железного мате-

риала, путем введения специальных присадок, в которых так называемые редкие элементы играют не последнюю роль. Но он пока дорог, в состав его входят элементы, запасы которых в земной коре относительно незначительны, и поэтому массового распространения эти „нержавеющие“ стали еще иметь не могут.

Антикоррозионные материалы имеют особенное значение для химической промышленности, которая в последние годы все более и более вводит в свой заводский обиход сильные давления и высокие температуры. Эти последние агенты в связи с растворами различных солей и тем более кислот, находящихся в аппаратах, чрезвычайно разрушительно действуют на материал заводских устройств, и применение здесь сплавов, неподдающихся их воздействиям, является единственно возможным. В этом отношении техника идет очень далеко и для изготовления особо ответственных частей химической аппаратуры, вроде кранов, вентилей и т. п., употребляются даже такие относительно дорогие еще материалы, как сверхтвердые сплавы, которые наряду со своей твердостью чрезвычайно устойчивы в отношении кислот. Сплавы же никеля с хромом, как основой, с присадкой ряда других элементов, как вольфрам, молибден и др., являются очень распространенными в деле современного химического машиностроения. Без них, зачастую, не было бы возможности осуществить ряд химических процессов, а последнее для современной промышленности является в очень многих случаях вещь совершенно недопустимой, потому что на ряду с развитием значения сложных сплавов и высоколегированных сталей современная промышленность характеризуется точно также чрезвычайно широким применением всякого рода специальных химических соединений и химических солей. Искусственные химические соединения, в которые часто входят очень редкие и мало до того известные элементы, сейчас применяются в самых разнообразных отраслях техники и промышленности и стали там совершенно незаменимыми.

Эти соли и соединения специального назначения, названные нами так в отличие от химических продуктов, потребление которых является массовым (продукты хотя бы основной химпромышленности), служат для удовлетворения чрезвычайно разнообразных промышленно-технических нужд. В некоторых случаях они служат для уничтожения влияния вредных примесей в сырье некоторых производств, позволяя таким образом пользоваться сырыми материалами низшего качества. Так, например, действуют соли селена

при варке стекла, уничтожая вредное действие солей железа, которые находятся в исходных материалах—сульфате, кварцевом песке и т. п. В других случаях они необходимы для создания определенного эффекта, как например, соли таллия для фото-электрических элементов, которые оказываются совершенно незаменимыми для передачи изображений на расстояние, для целей сигнализации и т. п. Другой ряд соединений, преимущественно редких элементов с большим атомным весом, необходим для каталитических процессов всякого рода как в практике органической технологии, так и неорганической.

Эти соли и химические соединения сейчас готовятся в значительных количествах, и производство их составляет содержание и предмет работы очень большой и важной теперь отрасли промышленности—препаративной химии или „тонкой“ химии.

Надо при этом отметить, что успех применения в некоторых случаях практики сложных сплавов и специальных химических соединений толкает мысль исследователя к новым поискам в этой области вообще, и в данное время технологи усиленно заняты исследованием всевозможных сплавов, с одной стороны, и изучением свойств разного рода химических соединений в целях практического их использования, с другой. В последнем отношении характерна история гафния—элемента, открытого в цирконовых минералах в 1923 году и уже в следующем году входившего в целый ряд патентов по его применению.

Точно также металлический бериллий, производство которого в сколько-нибудь широком масштабе, и то крайне незначительном, началось только в самое последнее время, стал совершенно необходимым в рентгентехнике, поскольку пластинки из него, закрывающие окошечки в рентгеновских трубках, обладают максимальной из всех металлов пропускной способностью в отношении рентгеновских лучей. Окись же бериллия служит для укрепления скелета в ауэровских колпачках и керосино-и газо-калильных фонарях и лампах.

Поиски и исследования в этой области направлены главным образом в сторону изучения свойств и соединений так называемых редких элементов, в отношении которых за последнее время появилось очень большое количество всякого рода работ и сводок. Выводы соответствующей литературы таковы, что эти элементы в смысле их практического использования представляют огромный интерес и очень много могут дать промышленной технике, так как

в очень большом числе случаев применение этих „редких“ элементов дает, как видно, ряд очень больших преимуществ в технологическом отношении по сравнению с тем, когда эти элементы не применяются.

То обстоятельство, что эти элементы относятся к числу редких, очень существенно, так как современная промышленность, при эксплуатации основных видов сырья и их рудных залежей, изготовлении металлов и т. п., оперирует такими величинами, что для сколько-нибудь значительной роли того или другого элемента становятся весьма важными цифры его наличия, его промышленных запасов в земной коре. Поэтому редкость элемента может во многих случаях явиться препятствием для его практического использования.

В связи с этим определить, какие именно элементы и в условиях земной коры и в отношении техно-экономической практики надлежит считать редкими, важно не только для промышленника, но необходимо и для правильного планирования развертывания добычи отдельных элементов, их использования и возможной или неизбежной их замены на практике. Вопрос этот тесно связан также с определением техно-промышленной значимости этих элементов.

Выяснению этих моментов и посвящены следующие главы настоящего очерка.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ.

Вопрос, какие элементы в земной коре следует относить к числу редких, не может считаться разрешенным в соответствующей литературе. Различные авторы по разному смотрят на то, в какую группу, в смысле редкости, надлежит отнести тот или другой элемент.

Так, Браунс в своей книге „Химическая Минералогия“ с минералогической точки зрения к редким относит следующие элементы: *Cs, Rb, Tl, Cd, Ga, In, Ge, Au, Pt* и ее группу, редкие земли, *Th, Nb, Ta, Se, Te, Br* и *I*. Чаще чем перечисленные, но все еще в немногочисленных или мало распространенных минералах встречаются по Браунсу элементы—*Li, Be, Hg, Cr, Mo, W, U, Sn, Ti, Zr* и *V*. В качестве же частых элементов, которые являются существенными составными частями нескольких не редких минералов или одного, но встречающегося довольно большими массами, он считает *Ba, Sr, Zn, Pb, Cu, Ag, Co, Ni, Sb, As, Bi, B*, и *F*.

Броунинг, английский специалист по редким элементам, в своем труде „Введение в химию редких элементов“ причисляет к ним *Li, Rb, Cs, Be*, радиоэлементы, редкие земли, *Zr, Ga, In, Tl, Ti, Ge, V, Nb, Ta, Mo, W, Se, Te, Pt* и ее группу, *Au* и редкие газы (*Ar, He, Kr, Ne, Xe*).

В. С. Сырокомский в своем очерке „Применение редких элементов в промышленности“ говорит, как об редких: *Li, Rb, Cr, Be, Ra, Cd, B, Ga, In, Te*, об редких землях, *Ti, Ge, Zr, Th, V* и *Ta, Mo, W, U, Se, Te*, о платине и ее спутниках.

Н. М. Федоровский в своей книге „Генетическая Минералогия“, называет редкими элементами *Be, Ge, Tl, Nb, U, Th, Ra* и др. элементы, которые концентрируются в магмах, где они играют роль минерализаторов. При этом автор подчеркивает относительность понятия редкости в отношении ряда этих элементов, так как многих из них в земной коре больше по содержанию, нежели считающихся обычными (например, лантан и ртуть, церий и свинец и т. п.).

Судя по приведенным литературным выдержкам, не ясна принадлежность или непринадлежность к группе редких ряда элементов—титана, циркония, сурьмы, ртути, висмута, кобальта и других, а также и целых групп элементов, подобно группе благородных или драгоценных металлов, так как из сопоставления указанных выдержек единого решения в отношении этих элементов в смысле их редкости не получается. Это касается как элементов новых в смысле практического использования, вроде титана, циркония и т. п., так и элементов, известных человечеству с очень давних времен, как например—золото, серебро, сурьма и т. д.

Повидимому, в отнесении элемента к той или другой группе в интересующем нас направлении значительную долю играют не столько строго научные основания, сколько сказываются взгляды, установившиеся практически, так сказать, под влиянием известного рода привычки. Если элемент укоренился в промышленном, в практическом своем применении и давно употребляется для тех или других целей, то обычно его уже не относят к числу редких, хотя препятствием к более широкому его применению является его определенная недостаточность в природе в его месторождениях, в скоплениях его минералов и т. п. И обратно—элемент, который часто встречается в рудах, но который извлекается из них с трудом и поэтому непривычен в практической жизни, зачастую причисляется к редким.

Кроме того, очевидно, на отнесение элемента к той или другой группе оказывают также влияние и все те многообразные факторы, которые способствуют расширению или сужению промышленного использования того или иного элемента вообще. Это же обуславливается рядом обстоятельств, зачастую достаточно сложных, хотя, конечно, превалирующим обстоятельством в этом отношении должна бы быть степень распространенности элемента в природе и абсолютное количество его запасов в доступных для человека недрах земной коры.

В силу этого соображения мы сделаем попытку определить и характеризовать группу редких элементов, исходя из рассмотрения именно этого фактора—величины запасов тех или других элементов в недрах земной коры.

В отношении выяснения запасов отдельных элементов в земной коре, начиная еще с конца прошлого столетия, скопился обильный материал в виде детальных анализов отдельных горных пород, слагающих земную кору, почв и различных минералов, кото-

рые производились и собирались основоположниками современной геохимии для выяснения как раз интересующего нас вопроса о количественных соотношениях элементов в земной коре.

В настоящее время материал этот считается проработанным уже настолько, что некоторые авторы считают возможным определять для отдельных элементов содержание в земной коре даже в миллионных долях процента, давая очень подробный цифровой материал. Такая большая точность для нашей основной цели, конечно, не существенна, и поэтому в таблице 1 мы приводим цифры распространения элементов в земной коре, только расположив их по декадам, т.-е. определяя содержание элементов в земной коре в известных подекадных пределах и располагая элементы в пределах каждой декады в порядке их примерного относительного содержания в земной коре.

ТАБЛИЦА 1.

Название элемента.	Декада.	%-ое содержание.	В тоннах.	Добыча в год в тоннах.	Как давно известен.	Нач. пром. экспл.
Кислород.	I	49,50	} 10 ¹⁸	—	—	—
Кремний .	"	25,70		—	—	—
Алюминий.	II	7,50	от 10 ¹⁸	200000 2.10 ⁵	2-я пол. 19-го стол.	Конец 19-го стол.
Железо .	"	4,70	—	60000000 6.10 ⁷	Доистор. период.	Доистор. период.
Кальций .	"	3,40	—	—	—	С 19-го стол.
Натрий .	"	2,60	—	—	—	Тоже.
Калий .	"	2,47	—	—	—	Тоже.
Магний .	"	2,00	—	—	—	С конца 19-го ст.
Водород .	"	1,00	до 10 ¹⁷	—	—	—
Титан .	III	0,50	от 10 ¹⁷	—	—	С нач. 20-го стол.
Углерод .	"	0,40	—	1,5.10 ⁹	С древн. времен.	С древн. времен.
Хлор .	"	0,20	—	—	—	С конца 19-го стол.
Сера .	"	0,15	—	—	—	Средние века.
Фосфор .	"	0,10	—	—	—	Тоже.
Фтор .	"	0,10	—	—	—	С 19-го столетия.
Марганец.	"	0,10	до 10 ¹⁸	1700000 1,7.10 ⁶	18-ое столетие.	С 19-го столетия.
Азот .	IV	от 0,10	от 10 ¹⁶	—	—	—
Барий .	"	—	—	—	—	С 20-го столетия.
Бор .	"	—	—	—	—	С 19-го столетия.
Ванадий .	"	—	—	—	—	С конца 19-го стол.
Литий .	"	—	—	—	—	С конца 19-го стол.
Никель .	"	—	—	38000 3,8.10 ⁴	Чист. ник. извест. с 18-го столетия.	Конец 19-го стол.
Стронций.	"	—	—	—	—	—
Хром .	"	—	—	60000 6.10 ⁴	—	С 19-го столетия.
Цирконий.	"	—	—	—	—	С 20-го столетия.
Бром .	"	—	—	—	—	—
Церий .	"	—	—	—	—	С конца 19-го стол.

Название элемента.	Декада.	%-ое содержание.	В тоннах.	Добыча в год в тоннах.	Как давно известен.	Нач. пром. экспл.
Медь . . .	”	до 0,01	до 10 ¹⁵	1400000 1,4.10 ⁶	Доистор. период.	Доистор. период.
Бериллий .	V	от 0,01	от 10 ¹⁵	—	—	—
Иод . . .	”	—	—	—	Доистор. период.	—
Олово . . .	”	—	—	180000 1,5.10 ⁶	Соед изв.др.Египту	Доистор. период.
Кобальт . .	”	—	—	—	—	Конец 19-го стол.
Торий . . .	”	—	—	—	—	Сконца 19-го стол.
Уран . . .	”	—	—	—	Средние века	С 19-го столетия.
Цинк . . .	”	—	—	1000000 1.10 ⁶	Доистор. период.	Средние века.
Свинец . . .	”	—	—	1400000 1,4.10 ⁶	С древн. времен.	Древний период.
Молибден .	”	—	—	600 6.10 ³	—	Конец 19-го стол.
Рубидий . .	”	—	—	—	—	—
Итербий . .	”	до 0,001	до 10 ¹⁴	—	—	—
Аргон . . .	VI	от 0,001	от 10 ¹⁴	—	Конец 18-го стол.	—
Вольфрам .	”	—	—	10000 1.10 ⁴	—	2-я пол. 19 стол.
Тантал . . .	”	—	—	6 0,6.10	—	Последн. время.
Цезий . . .	”	—	—	—	—	—
Висмут . . .	”	—	—	—	С XV столетия.	С 19-го столетия.
Кадмий . . .	”	—	—	250 2,5.10 ²	С 1923 г.	Серед. 19-го стол.
Ртуть . . .	”	—	—	4000 4.10 ³	За 300 л. до наш. эры	До наш. эры.
Гафний . . .	”	до 0,0001	до 10 ¹³	—	—	Последн. время.
Лантан . . .	VII	от 0,0001	от 10 ¹³	—	—	—
Мышьяк . .	”	—	—	—	С древн. времен.	Средние века.
Неодимий .	”	—	—	—	—	—
Ниобий . . .	”	—	—	—	—	—
Сурьма . . .	”	—	—	28000 2,8.10 ⁴	С древн. периода.	Средние века.
Серебро . .	”	—	—	75065 7,5.10 ³	Доистор. период.	Доистор. период.
Селен . . .	”	до 0,00001	до 10 ¹²	130 1,3.10 ²	—	С 20-го столетия.
Скандий . .	VIII	от 0,00001	от 10 ¹²	—	—	—
Таллий . . .	”	—	—	—	—	Послед. время.
Празеодим .	”	—	—	—	—	—
Золото . . .	”	—	—	600 6.10 ²	Доистор. период.	Доистор. период.
Платина . .	”	до 0,000001	до 10 ¹¹	3,5 0,35.10	С 18-го века.	С 19-го века.
Галлий . . .	IX	от 0,000001	от 10 ¹¹	—	—	—
Теллур . . .	”	—	—	—	—	—
Индий . . .	”	—	—	—	—	—
Гелий . . .	”	—	—	—	Сконца 19-го стол.	Последн. 12 лет.
Палладий . .	”	—	—	—	—	—
Ербий . . .	”	—	—	—	—	—
Самарий . .	X	до 0,0000001	до 10 ¹⁰	—	—	—
Гадолиний .	”	от 0,0000001	от 10 ¹⁰	—	—	—
Германий . .	”	—	—	—	—	—
Иттрий . . .	”	е.	е.	—	—	—
Иридий . . .	”	—	—	—	—	—
Криптон . .	”	—	—	—	—	—
Ксенон . . .	”	—	—	—	—	—
Неон . . .	”	—	—	—	—	—
Осмий . . .	”	—	—	—	—	—
Рутений . .	”	—	—	—	—	—
Тербий . . .	”	и	и	—	—	—
Тулий . . .	”	—	—	—	—	—

Название элемента.	Декада.	%-ос содержания.	В тоннах.	Добыча в год в тоннах.	Как давно известен.	Нач. пром. экспл.	
Европий . . .	"	от 0,0000001	от 10 ¹⁰	—	—	—	
Радий . . .	"	и меньше.	и меньше.	—	Конец 19-го стол.	С нач. 20 стол.	
Дидим . . .	"			—	—	—	—
Холмий . . .	"			—	—	—	—
Полоний . . .	"			—	—	—	—
Pa, Ac, Nt, Jo . . .	"			—	—	—	—

Эта таблица распространения и использования элементов земной коры составлена нами на основании данных, приводимых акад. В. И. Вернадским в его работах по геохимии, с одной стороны, и с другой—по статистическим данным, касающимся мировой добычи того или другого элемента. Цифры добычи элементов приведены в ней только для тех из них, в отношении которых имеется достаточно точный материал по данным на 1928 год. Все они даны в метрических тоннах чистого металла и вовсе не охватывают добычи соединений элементов, потребляемых в природном, т. е. в необработанном химически или металлургически виде. В силу этого для некоторых из распространенных элементов, вроде, например, алюминия, мы имеем в этой таблице величину, только в определенной степени характеризующую использование элемента промышленностью, так как для него, как и для многих других, использование идет в очень больших цифрах именно в природном, необработанном виде (глины, известняки, песок, гравий и т. п.). Точно также к чистому элементу относится и указываемое в таблице время начала промышленной его эксплуатации.

Из этой таблицы прежде всего отчетливо видно, что несмотря на громадные абсолютные размеры земной коры по весу, содержание в ней того или иного элемента является фактором чрезвычайно существенным для его промышленного использования. Земная кора здесь взята с атмосферой и гидросферой на глубину 16 км.

Следовательно, ее вес может быть выражен в $2,0—2,2 \times 10^{19}$ метрических тонн.

Порядок содержания элементов в этой таблице, по В. И. Вернадскому, дан средний, без учета характера распределения их в земной коре, т. е., другими словами, показанные цифры являются

максимальными и далеко превосходящими те цифры запаса данного элемента в земной коре, которые могут составлять объект эксплуатации со стороны человека. В этом отношении, помимо того, что часть элемента в составе земной коры всегда находится в состоянии крайнего распыления, исключающего возможность промышленного его использования путем надлежащей обработки вмещающей его породы, пределом является также и то, что из 16 км глубины земной коры человеку доступна сейчас только глубина не более 2-х км.

Таким образом, уже по одному этому эксплуатационные запасы элементов против цифр, данных в этой таблице, должны быть сильно уменьшены. Но и по неуменьшенным абсолютным цифрам запасов элементов из этой таблицы следует громадная промышленная неравноценность запасов элементов последних декад по распространению и элементов из первых декад. Так, цифра ежегодной добычи угля оказывается почти равной цифре абсолютных запасов в земной коре элементов последней декады. Железа ежегодно выплавляется из руд столько, что при такой добыче какого-либо элемента из платиновой группы (X декада) его полностью можно было бы изъять из земной коры в течение каких нибудь 100 лет.

Отсюда следует, что ни один элемент из последней и даже по крайней мере двух предшествующих декад, учитывая необходимость уменьшения цифры абсолютных запасов, не может играть в промышленности и технике такой же роли, какую играет сейчас железо даже при условии, если качество этих элементов было бы значительно выше железа. Запасы этих элементов в земной коре оказываются, таким образом, чрезвычайно ограниченными, несмотря на кажущуюся неисчерпаемость земных недр, и размах современного потребления некоторых элементов исключает всякую возможность для ряда других заменить первые. Это первый и очень существенный вывод из приведенной таблицы распространения и использования элементов земной коры.

Далее из этой таблицы видно, что бесспорно, т.е. без расхождения с привычными воззрениями, редкими элементами в ней можно назвать в сущности только как раз элементы упомянутых трех последних декад, так как уже в седьмой декаде наряду с редкими элементами селеном и скандием находится мышьяк, сурьма и серебро—элементы давно известные человеку, и которые в общепринятой не склонны причислять к редким.

К группе же бесспорно распространенных элементов следует отнести три первых декады, которые заполняют в сущности все 99,9% земной коры. Но здесь тогда наряду с железом, углеродом, серой и фосфором будет значиться и титан—элемент, начинающий проникать в обиход промышленной жизни только в последние десятилетия, и еще далеко не всем практикам хорошо известный. Если широко распространены товарные изделия, содержащие в своем составе серу и фосфор, то изделий с титаном известно очень мало, и встречаются они относительно редко. Совсем недавно этот элемент и его соединения можно было видеть только в коллекциях некоторых лабораторий.

Что же касается металлов, известных человеку еще с доисторических времен,—железа, меди, свинца, олова, серебра и золота—то они, судя по этой таблице, оказываются размещенными по распространению в разных декадах и по абсолютному содержанию своему в земной коре очень сильно отличаются друг от друга. Элемент ванадий, редкость которого как-будто ни у кого не вызывает сомнения, оказывается более распространенным элементом, нежели олово, кобальт, свинец и, тем более, чем ртуть, мышьяк и сурьма. Содержание его в земной коре оказывается одного порядка, как и содержание никеля, хрома и меди. К этой же декаде принадлежат и в тех же отношениях к другим находятся и такие редкие элементы, как литий и церий. Радиоактивные уран и торий в земной коре находятся по распространению в одном ряду с цинком, свинцом и молибденом. Сурьмы, известной еще в древнем Египте, оказывается не больше в земной коре, нежели селена, и меньше, чем кадмия,—элементов, не имеющих даже собственных промышленных рудных скоплений и добывающихся только попутно при обработке других руд.

Вольфрама, который за последнее время получил столь широкое применение, оказывается почти столько же, сколько в земной коре редкого тантала, висмута и даже всего несколько лет тому назад открытого, в качестве примеси к циркониевым рудам, гафния.

Если же обратить внимание на добычу того или другого элемента, то и здесь мы находим также ряд некоторых неувязок с привычными воззрениями и практикой. Так, прежде всего оказывается, что алюминий, являющийся третьим по распространению элементом в земной коре, по добыче, имея в виду металл, занимает несравненно более скромное место. То же можно сказать про магний и щелочные элементы.

И обратно, многие менее распространенные элементы добываются в несравненно больших количествах и с более давних пор, чем ряд более распространенных и одновременно очень ценных по своим свойствам элементов. В таком отношении находятся, например, сурьма, серебро и тантал или молибден, или же ртуть и кадмий, медь и никель и т. п.

При этом наиболее распространенные элементы, как это и указывалось, используются человеком преимущественно без скольнибудь серьезной обработки их природных соединений. Только железо составляет здесь исключение, так как в природном виде его соединения употребляются относительно редко, и главная масса его руд перерабатывается заводским путем.

Таким образом, приведенной таблицы оказывается достаточно для того, чтобы разрешить интересующий нас вопрос о разделении элементов земной коры по редкости только отчасти. Она намечает наличие определенной группы, бесспорно, распространенных элементов и группы, бесспорно, редких. Но большая часть элементов и притом, представляющих как раз наибольший интерес в этом отношении, по этой таблице приходится оставить в многочисленной группе элементов, невыясненных в смысле степени их редкости. Отсюда сам собой напрашивается следующий важный вывод из таблицы, а именно: если распространенность элемента в природе и является во многих случаях фактором, решающим для отнесения элемента к группе редких или обычных элементов, то в ряде случаев этот фактор оказывается недостаточным, и приходится проанализировать другие.

Так, очевидно, немаловажную роль в истории использования элементов земной коры человеком сыграл даже внешний вид минералов, вмещающих те или другие элементы. Минералы меди, свинца, сурьмы отличаются столь выдающейся внешностью, что не могли не быть заменены даже первобытным человеком, и это обстоятельство, конечно, не могло, в свою очередь, не способствовать более раннему знакомству людей с элементами, в них заключенными, тем более, что самый процесс извлечения их из руд и минералов несложен и нетруден в данном случае.

Не менее важен и другой фактор, связанный с распространенностью элемента, это—степень концентрации данного элемента в отдельных участках земной коры. Во многих случаях он является даже основным. Поэтому, чтобы разобраться в вопросе о редкости и распространенности элементов в той их части, которая

не освещается только одним моментом—величиной абсолютных запасов данного элемента в земной коре—необходимо рассмотреть влияние других факторов, начиная со степени концентрированности элемента в отдельных участках земной коры.

Степень концентрированности элемента в земной коре, как указано, имеет огромное значение для оценки промышленной доступности и промышленного значения элемента в особенности для декад распространения, начиная с 4-ой и 5-ой, в которых среднее содержание элемента в земной коре выражается уже десятками и сотыми долями процента. Это видно хотя бы из тех соображений, что абсолютные цифры содержания отдельных элементов в земной коре очень велики в общем, и даже редчайший радий находится в ней в количествах, выражаемых миллионами тонн; но эти количества могут быть очень рассеяны, могут распределяться на очень большое количество вмещающего основного минерального вещества и поэтому они в основной своей массе могут быть совсем недоступны для извлечения и использования. Извлекается технически и используется человеком прежде всего только то, что собирается в земной коре в более или менее богатые рудные скопления.

В таблице 2 приведены цифры, характеризующие эту сторону вопроса в виде выборочной сводки, касающейся среднего процентного содержания данного элемента в эксплуатируемых его рудах. И хотя эта величина является зачастую прямой функцией спроса на данный элемент и его рыночной стоимости, тем не менее она может характеризовать элемент с точки зрения концентрированности его в земной коре, так как совершенно ясно, что как бы ни была выгодна цена на тот или иной металл, позволяющая эксплуатировать его бедные руды, тем не менее человек всегда и везде будет начинать разработку и добычу металла из руд его наиболее богатых. Поэтому, величины, даваемые таблицей 2, составленной на базе количественного учета ряда руд соответствующих элементов, могут характеризовать, поскольку эти величины являются средними, концентрированность того или другого элемента. В этой таблице приведены элементы, имеющие определенное промышленное положение и добыча которых производится регулярно (см. табл. 2 на стр. 20).

Цифры процентного содержания элемента в эксплуатируемых рудах здесь брались преимущественно для случаев, когда руды эти являются собственными рудами данного элемента, и только иногда

ТАБЛИЦА 2.

НАЗВАНИЕ.	Среднее % содержан. в эксплоати- руем. зале- жах.	Коэффиц. концентра- ции.	НАЗВАНИЕ.	Среднее % содержан. в эксплоати- руем. зале- жах.	Коэффиц. концентра- ции.
Углерод	80	200	Медь	5,5	550
Хлор	56	280	Бор	4,0	400
Железо	57	10,8	Олово	3,6	2400
Кремний	47	1,8	Никель	3,2	213
Барий	45	560	Бериллий	3,0	2000
Стронций	43	2150	Кобальт	2,5	1666
Сера	42	284	Висмут	2,0	1333333
Кальций	39	12,2	Молибден	1,9	12666
Фтор	39	390,0	Церий	1,5	1500
Титан	37	74,0	Ртуть	1,3	81333
Марганец	36	400,0	Ванадий	1,0	66
Натрий	36	15,3	Уран	1,0	1000
Хром	29	1450,0	Литий	0,9	90
Алюминий	27	3,76	Вольфрам	0,8	8000
Магний	26	13,0	Кадмий	0,6	40000
Цинк	16	400,0	Торий	0,3	80000
Свинец	14	7000,0	Серебро	0,1	10000
Калий	13	5,25	Селен	0,02	1333
Фосфор	12	84,0	Золото	0,001	10000
Мышьяк	10	66666	Платина	0,0001	1000
Сурьма	10	66666			

учитывались данные и по рудам, из которых добывается совместно и ряд других полезных ископаемых, и к числу которых относятся руды ванадия, висмута, кобальта, серебра и некоторых других.

Конечно, эта таблица не может претендовать на особую точность, как составленная прежде всего на основании недостаточного материала, так как относительно подавляющего большинства месторождений тех или других элементов неизвестно среднее процентное содержание в нем ценного составляющего в сырой рудной массе. С другой стороны, при ее составлении было почти невозможно учесть относительную мощность месторождений, что, конечно,

для определения концентрированности элемента также имеет существенное значение. Второй столбец этой таблицы показывает, во сколько раз концентрация данного элемента в эксплуат. рудах превышает концентрацию его в земной коре. Эти цифры найдены делением среднего процентного содержания данного элемента в эксплуатируемых рудах на среднее процентное содержание его в земной коре *).

Из этой таблицы следует, что и в отношении концентрированности элементов в земной коре существует очень большая пестрота, и что коэффициент концентрации колеблется очень сильно и в широких пределах для различных элементов. При этом к числу тех элементов, у которых он особенно велик, относятся в одинаковой степени такие элементы, как висмут, молибден, вольфрам, сурьма, мышьяк, так и ртуть, олово, стронций и свинец. В то же время литий и ванадий обладают относительно малой величиной этого коэффициента, и он у них меньше, чем у меди, цинка и даже у марганца.

С другой стороны, мы видим ряд элементов, концентрации которых в их рудных месторождениях не сильно отличаются от среднего их содержания в земной коре. Эти элементы, в особенности относящиеся к первым декадам по распространению, очевидно, являются наиболее надежными в смысле их абсолютных запасов в земной коре. Невысокий коэффициент их концентрированности говорит об относительной равномерности их распределения в природе и, следовательно, позволяет предполагать, что если будут выработаны ныне находящиеся в эксплуатации месторождения их, то могут быть найдены другие и примерно того же качества. Нельзя того же сказать в отношении элементов, у которых коэффициент концентрации очень велик. На будущее здесь прогноз может быть с большой вероятностью только в худшую сторону, в сторону понижения процентажа на ценное составляющее соответствующей руды по сравнению с тем, что можно иметь еще в настоящее время. Такими элементами, как мы видим, являются висмут, мышьяк, ртуть, кадмий и некоторые другие. Особенностью некоторых из них в промышленном отношении является то, что они в значительной мере добываются попутно, при переработке других руд и тогда содержание их в этих рудах допускается для эксплуатации несрав-

*) Основанием для составления этой таблицы послужили данные Бека (Lehre von den Erzlagernstätten) и Bergwirtschaftliche Tabellen zur Weltlagerstätten-Karte (издание Прусского Геологического Комитета. Берлин. 1927 г.), где приведены цифры %-го содержания полезного ископаемого в ряде рудных месторождений.

ненно более низкое, чем для руд, содержащих только эти элементы. Вместе с тем, очевидно, и абсолютные количества этих элементов в земной коре, количества, которые могли бы считаться реальными запасами для будущей эксплуатации, значительно меньше, чем то можно предполагать на основании данных только таблицы 1, так как коэффициент концентрации, очевидно, одновременно характеризует и неравномерность распределения элемента в земной коре. Следовательно, при подсчете возможных к эксплуатации запасов его в доступной для этого части земной коры приходится делать соответствующую поправку в сторону значительного их уменьшения за счет тех частей земной коры, которые могут содержать этот элемент в себе, но которые недоступны воздействию человека.

Главная масса такого рода элементов падает на VI и VII декады распространенности; поэтому, очевидно, и эти декады надо присоединить к декадам VIII, IX и X, как группе элементов, которые не могут играть доминирующего значения в технике и промышленности в силу очень малых вероятных их эксплуатационных запасов. Другими словами, обзор степени концентрации различных элементов в земной коре приводит к расширению, по крайней мере, еще на две декады списка элементов, которые надлежит причислить в промышленно-техническом отношении к группе элементов, не обладающих большими эксплуатационными запасами в земной коре, т. е. к группе редких элементов.

Кроме того, различие в степени концентрации элементов выражается еще в том, что их рудные скопления оказываются распределенными чрезвычайно неравномерно по земной поверхности. Последнее находит отражение в крайней неравномерности добычи некоторых элементов по различным странам. К числу таких неравномерно распределенных элементов относятся следующие:

ТАБЛИЦА 3.

Платина	— до 90% ее добычи сосредоточивается в СССР.
Ртуть	— главная мировая добыча сосредоточена в Испании и Италии.
Никель	— на 75% и даже выше добывается в Канаде.
Олово	— около 90% всего олова добывается в юго-восточной Азии и Малайском Архипелаге.
Золото	— 40% всей мировой добычи падает на Южную Африку.
Кобальт	— почти весь кобальт доставляется Канадой и Бельгийским Конго.
Сурьма	— больше половины всей мировой добычи дает Китай.
Висмут	— главная добыча в Боливии.
Хром	— главная масса добычи из Новой Каледонии, Родезии, СССР и Малой Азии.

Конечно, те элементы, которые, таким образом, залегают в наиболее благоприятных для эксплуатации условиях избирательно только в некоторых местах земной поверхности, не могут считаться элементами распространенными, хотя бы в этих отдельных, единичных участках они и встречались в виде относительно больших скоплений.

Выше мы указали, что, кроме концентрированности элемента в земной коре, в отношении давности использования имеет также значение внешний вид минералов, который заставлял обращать на себя внимание наших предков. Вместе с этим обстоятельством связана прочность природных соединений тех или других элементов или, наоборот, легкость их получения из этих соединений в чистом виде. Эта сторона в деле расширения применения того или иного металла имеет зачастую даже решающее значение, что прекрасно видно хотя бы на истории развития практического применения в металлическом виде таких широко распространенных в земной коре элементов, как алюминий и магний, которые в чистом виде только в последнее время постепенно входят в обиход технического приложения, после удачного разрешения ряда чисто технологических вопросов, связанных как раз с их извлечением из природных соединений.

Для обзора элементов земной коры с этой стороны составлена таблица 4, в которой даны теплоты образования наиболее распространенных основных природных соединений некоторых элементов. (см. табл. 4 на стр. 24).

Теплоты образования даны здесь в калориях на 1 кг элемента, причем главная масса цифр приурочена к окисным соединениям, а также таким, которые являются либо преимущественно исходными видами сырья, либо получаются в качестве основных промежуточных форм при переработке сырья.

Эта таблица полностью подтверждает серьезное значение природы и основных химических свойств соединений того или другого элемента с точки зрения влияния на масштаб и характер его применения. Она отчасти объясняет причину, почему некоторые из относительно очень распространенных элементов не получили хотя бы такого же применения, как значительно менее распространенные медь, свинец и т. п. Из нее видно, что все эти элементы, как ванадий, титан, литий, щелочные и щелочно-земельные элементы обладают наибольшей устойчивостью своих кислородных и солеобразных соединений и поэтому трудно изолируются в чистом виде

ТАБЛИЦА 4.

Таблица теплообразования на 1 кг элемента.

Название.	Соединен., для которого определ. теплота образ.	Теплота образ. в калориях.	Название.	Соединен., для которого определ. теплота образ.	Теплота образ. в калориях.
Бериллий . . .	BeO	15050	Бор.	B ₂ O ₃	1340,0
Литий.	Li ₂ O	10270	Цинк	ZnO	1303
Фтор.	Ca ₂ F	7600	Цезий.	CeO ₂	1300
Алюминий . . .	Al ₂ O ₂	7041	Торий.	ThO ₂	1230
Кальций.	CaCO ₃	6750	Уран	U ₃ O ₈	1180
Кремний.	SiO ₂	6725	Олово.	SnO ₂	1158
Магний	MgO	5981	Кобальт.	Co ₃ O ₄	1092,7
Фосфор	P ₂ O ₅	5958,5	Вольфрам	WO ₃	1047
Титан.	TiO ₂	4482,5	Мышьяк.	As ₂ O ₃	1031,3
Ванадий.	V ₂ O ₅	4285	Никель	NiO	986,0
Натрий	NaCl	4247,4	Селен.	SeO ₂	800,0
Стронций	SrSO ₄	3770,0	Теллур	TeO ₂	680,0
Калий.	KCl	2708	Сурьма	Sb ₂ O ₃	670,0
Барий.	BaSO ₄	2500	Медь	CuO	585,3
Хром	Cr ₂ O ₃	2339,7	Кадмий	CdO	468,0
Марганец	MnO ₂	2269,5	Висмут	Bi ₂ O ₃	330,0
Сера	SO ₂	2181,3	Свинец	PbO	243,0
Цирконий	ZrO ₂	1959,7	Ртуть.	HgO	54,3
Молибден	MoO ₃	1890,6	Таллий	Ta ₂ O	50,0
Железо	Fe ₂ O ₃	1788,4			

И вполне понятным оказывается, что бериллий, обладающий очень большой величиной теплообразования своего окисла и, будучи редким элементом по своему распространению в земной коре, является чрезвычайно редким и дорогим металлом еще и до сих пор, несмотря на большой к нему интерес со стороны техники. Понятно также из приведенной таблицы, почему к числу редких относит практика и титан, так как прочность его соединений также не такова, чтобы обеспечить широкое его использование.

Обращает на себя в этой таблице внимание относительная незначительность теплоты образования главных соединений у ряда тех из давно известных элементов, которые в абсолютных цифрах сравнительно невелики по содержанию в земной коре. Вместе с

ярким внешним видом их минералов, останавливающим на себе внимание даже неопытного взгляда, следующая отсюда сравнительная легкость их восстановления способствовала раннему развитию их использования. С другой стороны, по тем же соображениям совершенно ясно, что те из элементов, которые обладают незначительным теплообразованием своих соединений и в то же время не имеют сколько-нибудь широкого применения на практике, очевидно, действительно редки в природе, так как в противном случае значение их в практике должно было бы быть несравненно больше и заметнее.

Но и классификация элементов по признаку прочности и устойчивости их природных соединений не может, очевидно, быть положена в основу деления элементов на редкие и нередкие. Подобно тому, как это мы видели выше в связи с таблицами 1 и 2 элементов, и здесь мы имеем освещение только одной стороны вопроса, которая хотя и является также очень существенной, но недостаточной для исчерпания его во всей полноте. Неувязка между цифровыми данными и данными практики и повседневной жизни налицо и в таблице 4, так как и она сближает в ряде моментов столь далеко отстоящие друг от друга по техно-промышленному использованию элементы, как железо и бор, цирконий, молибден и хром, олово и радиоэлементы и т. п. Следовательно, составить рациональную в промышленно-техническом смысле и строго согласующуюся с данными повседневной практики классификацию элементов земной коры нет возможности и по этому признаку, взятому отдельно. Этот признак, может быть, было бы возможно назвать признаком технологическим, хотя в технологическом отношении очень существенную роль играют также и другие химические свойства элемента, а также и то обстоятельство, насколько легко тот или иной элемент может быть переведен из рассеянного природного своего состояния в концентрированное, необходимое для последующей его обработки. С этой стороны элемент с повышенной прочностью своих солеобразных соединений, но встречающийся в природе в концентрированном виде, для технолога удобнее, нежели элемент с незначительной величиной теплообразования своих солей и находящийся в земной коре в очень рассеянном состоянии. Чисто технические затруднения по предварительной концентрации в процессе извлечения его из рудного материала могут в таком случае полностью перекрыть преимущества, даваемые технологу легкой восстановимостью окислов данного элемента. В таких

отношениях находятся, например, следующие элементы: олово и таллий, кадмий и цинк, теллур и марганец, висмут и церий и т. п.

Таким образом, заканчивая обзор влияния главнейших факторов на промышленно-техническую значимость элементов и на разделение их по признаку редкости, приходится констатировать, что сколько-нибудь точной грани между элементами редкими и нередкими провести не удастся, и тем более, если принимать во внимание данные привычных воззрений и повседневной практики.

Из всех элементов, составляющих земную кору, выделяются, как уже указывалось, только частично две совершенно определенные группы, из коих одна включает в себе элементы, бесспорно распространенные, а другая—элементы бесспорно редкие и, следовательно, не могущие иметь в промышленности доминирующего самостоятельного влияния, какое имеет хотя бы железо, углерод, марганец, медь и некоторые другие немногие элементы. При этом все-таки, как также уже отмечалось, в первую группу попадает малоизвестный технически титан, а во вторую—ряд давно известных человечеству элементов, как ртуть мышьяк и сурьма.

В первую группу входят элементы:

Кислород, составляющий	49,50 %	веса земной коры.
Кремний	» 25,70 %	» » »
Алюминий	» 7,50 %	» » »
Железо	» 4,70 %	» » »
Кальций	» 3,40 %	» » »
Натрий	» 2,60 %	» » »
Калий	» 2,47 %	» » »
Магний	» 2,00 %	» » »
Водород	» 1,00 %	» » »
Титан	» 0,50 %	» » »
Углерод	» 0,40 %	» » »

99,77 % веса земной коры.

Вторую группу составляют все элементы пяти последних декад таблицы 1. В нее, следовательно, входят элементы, начиная с высшей декады:

Вольфрам	Сурьма
Тантал	Селен
Церий	Драгоценные металлы
Висмут	Редкие земли
Кадмий	Радиоактивные элементы
Ртуть	Таллий
Гафний	Галлий
Мышьяк	Индий

Гелий и другие благородные газы.

Общее количество их всех в земной коре составляет меньше 0,01% по весу.

Элементы же, составляющие большую часть III декады по распространению, IV и V, можно считать элементами в смысле их редкости в промышленно-техническом отношении спорными. Как раз в эту группу попадают те элементы, которые, с одной стороны, относительно давно известны человечеству, а с другой—содержание в земной коре для которых не превышает таковое для элементов в общежитии редких. Они оказывались всякий раз в вышеприведенных обзорах отдельных сторон характеристики элементов земной коры в виде исключений из получавшихся рядов.

Это элементы, из которых многие играют крупную роль в промышленности, но также и те, которые либо вовсе не получили еще значительного распространения, либо запасы которых в известных участках земной коры редки и невелики. В эту группу входят: ванадий, литий, цирконий, церий, уран и торий, молибден и рубидий, с одной стороны, и медь, цинк, свинец, олово, хром и никель—с другой. Другими словами, в этой группе мы вновь, в сущности, возвращаемся к вопросу, поставленному в начале настоящего обзора—что считать редким элементом.

Абсолютные количества каждого из этих элементов в земной коре колеблются около 10^{15} тонн элемента в среднем. Коэффициент концентрированности для этих элементов не высок, поэтому можно предположительно определить вероятный запас этих элементов в земной коре, возможный к эксплуатации с некоторым известным преуменьшением в $1/100000$ их абсолютного количества. Тогда потенциальный эксплуатационный запас для этих элементов может быть определен в 10^{10} тонн. А в таком случае, при условии размеров эксплуатации недр в масштабах, равных современной добыче железа, запасов каждого из этих элементов хватит на $10^{10} \cdot 6 \cdot 10^7 \sim 1,7 \cdot 10^2$ лет или только на две сотни лет в среднем.

Величина в 0,001% общего запаса взята здесь на основании следующих соображений: по подсчетам XI Геологического Конгресса в Стокгольме фактический запас металлического железа в известных месторождениях был определен на 1910 год в 10^{10} тонн, причем это количество распространялось на всю земную поверхность и в эту цифру вошли даже месторождения с низким содержанием железа. Получена эта цифра была путем определения некоторого среднего количества железа на 1 км^2 тех площадей, в отношении которых были известны запасы руд. Это количество от

общего содержания железа в земной коре составляет $\frac{10^{10} \cdot 100}{10^{16}} = 0,0001\%$. Потенциальные же запасы Конгрессом были определены тогда в 10 раз, примерно, большими, т. е. в 0,001%. Эта цифра именно и взята нами для определения некоторого среднего содержания в земной коре элементов из III—V включительно декад по распространению.

Таким образом, количество этих элементов в земной коре далеко не безгранично, и вполне достаточно для удовлетворения более повышенного, чем сейчас, спроса на них со стороны промышленности только на ближайший период. Вопрос сводится также к стоимости этих металлов в чистом виде, так как процентное содержание их в рудах невелико, далеко уступает железу, и самый процесс добычи сложнее и дороже, чем извлечение железа из его руд.

Отсюда совершенно ясно, что и эти элементы не в состоянии конкурировать с железом хотя бы, и наряду с ним могут играть в технике только роли специального назначения, т. к. их практическое применение будет всегда ограничиваться относительно более высокой стоимостью, вытекающей из причин, указанных выше. В этом отношении показательна таблица 5, где дана стоимость единицы металла в наиболее распространенной его товарной форме. (см. табл. 5 на стр. 29).

В этой таблице повторены цифры мирового потребления и мы видим, что обратная зависимость между стоимостью металла и цифрой его потребления выдерживается в общем для большинства случаев достаточно удовлетворительно. Исключение составляют лишь те элементы, которые в незначительных количествах добываются попутно—селен, кадмий, висмут, и некоторые другие из элементов, которые мы по предыдущим признакам уже отнесли к группе безусловно редких элементов.

Первая группа элементов, элементов распространенных, является группой ведущей и основной в промышленности. Она дает массовый материал для промышленности, и последняя, в силу развития и роста потребления этих материалов, принимает все меры к расширению сферы именно их применения путем ли удешевления способов выработки (алюминий, магний), или же путем замены некоторыми их соединениями тех металлов, которые встречаются в природе реже. Так, мы наблюдаем попытки применения бетона и цемента в судостроении и широчайшее использование его в строи-

ТАБЛИЦА 5.

Название элемента.	Стоимость 1 кг элемента в рублях.	Добыча в тоннах в год.
Углерод	0,02	1,5.10 ⁹
Железо	0,045	6.10 ⁷
Марганец	0,27	1,7.10 ⁷
Свинец	0,36	1,4.10 ⁶
Медь	0,77	1,4.10 ⁶
Цинк	0,28	1.10 ⁶
Алюминий	0,55	2.10 ⁵
Олово	2,35	1,5.10 ⁵
Хром	1,32	6.10 ⁴
Никель	1,50	3,8.10 ⁴
Сурьма	0,48	2,8.10 ⁴
Вольфрам	0,98	1.10 ⁴
Серебро	41,60	7,5.10 ³
Ртуть	0,80	4.10 ³
Молибден	9,20	6.10 ³
Кадмий	4,67	2,5.10 ³
Магний	3,80	1,1.10 ³
Селен	6,00	1,3.10 ³
Титан	6,00	?
Ванадий	18,96	∞ 6.10 ²
Уран	24,00	?
Бериллий	500,00	?
Тантал	700,00	0,56.10
Платина	7680,00	0,8.10

тельстве вообще. Современная техника стремится всячески расширить охват этими элементами всех сторон материальной культуры путем увеличения использования малоценных сортов их руд, усложнением их обработки для получения более ценных товарных форм—сюда можно отнести газификацию бурых углей, крекирование нефтей, восстановление железных руд газами без расплавления и получение губчатого железа и т. п.

Разбираемая же нами группа элементов, с одной стороны, имеет тяготение к первой, а с другой—определенно отходит к редким элементам. Вся она может быть в целом охарактеризована, как группа элементов второго порядка, добыча и эксплуатация

которых находится в известной части уже на пределе допустимой стоимости, допустимой с точки зрения возможности дальнейшего увеличения применения в технике. Поэтому, в отношении ряда элементов из этой группы имеет место тенденция в технике к замене их элементами первой группы в чистом виде или же специально обработанными помощью известных небольших присадок других элементов. Так, медь заменяется в ряде случаев алюминием, цинк рядом других элементов—в качестве антикоррозионного покрытия—специальными красками, в латунях—другими специальными сплавами и т. п., свинец—также либо другими специальными сплавами, либо специальными материалами, употребляющимися вместо него для всякого рода прокладок, оболочек кабелей, а химические соединения его,—солями более распространенных элементов: железа, титана и других. Олово заменяется в ряде случаев элементами щелочно-земельными.

Другие же элементы этой группы в связи с ростом промышленности вообще все больше и больше теряют свое самостоятельное значение, обращаются в элементы вспомогательные, и самый размер их добычи сравнивается с соответственными величинами для элементов редких. Сюда относятся, например, пикель, хром, олово, кобальт и некоторые другие металлы. Размеры их добычи, стоимость, характер применения очень близко подходят к соответствующим показателям для висмута, вольфрама, молибдена, урана и других элементов из группы редких. Специальные сплавы, в которые эти элементы вводятся в виде присадок, специальные изделия и химические соединения—вот ныне область приложения этих металлов, недавно еще игравших и значительную, самостоятельную роль в технике (олово).

Рост потребления элементов первой группы, группы распространенных элементов, обуславливается все увеличивающимся ростом спроса со стороны промышленности, нуждающейся все в большем количестве металлов и строительных материалов. Представление о размерах этого роста дает диаграмма, рис. 1, на которой дано развитие мирового потребления чугуна и угля. Этот рост является символом масштабов современного технического развития и именно эти масштабы вынуждают технику искать для своих нужд материалов массового порядка, находящихся в земной коре в изобилии.

Группа же редких элементов и элементов к ним тяготеющих растет в своем промышленном развитии за счет, как нам уже при-

ходилось отмечать выше, усложнения требований, предъявляемых к материалам, т.е. в конечном итоге за счет стремления к экономии основных, ведущих материалов. И в этом смысле элементы этой группы в земной коре в промышленном отношении имеют тенденцию все больше и больше стать незаменимыми вспомогательными материалами, которые облегчают применение основных материалов в новых отраслях техники. В этом смысле легко сближается и объединяется в одну группу целый ряд элементов, из

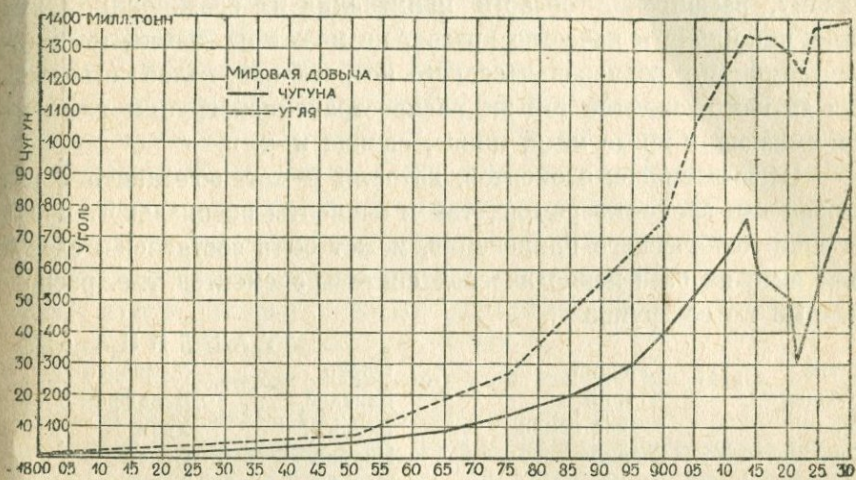


Рис. 1. Мировая добыча чугуна и угля

которых многие являются редкими. Отличительной особенностью всех их в промышленно-техническом отношении является прежде всего то, что они очень мало употребляются в чистом виде. Громадная, подавляющая масса их идет либо в виде солей и соединений всякого рода, либо в виде примесей или составных частей во всякого рода специальных сплавах. У них также очень много общего и в технологии руд и в технологии отдельных препаратов и соединений.

Таким образом, с точки зрения промышленно-технического значения выявляется особая группа элементов, непосредственно примыкающая к редким, которую уместно и рационально трактовать вместе с этими последними элементами.

В силу этих соображений мы и расширяем несколько список элементов, которые ранее относились к редким, дополняя его элементами, иногда и давно известными, но по ряду признаков сближающимися с редкими элементами. Это вытекает из существа положения и способствует внесению ясности и единообразия в эту

область, тесно связанную с вопросами использования элементов земной коры. Особо, конечно, в этой группе должен стоять титан, цирконий (и отчасти сюда же можно отнести фтор)—элементы, принадлежащие к первой, распространенной или основной группе элементов, но пока что еще почти совсем неосвоенные промышленностью и в смысле своей промышленно-технической значимости находящиеся в одинаковом положении с редкими элементами. Нужно думать, что они временно находятся в этой группе, так как, повидимому, расширение области применения их соединений, для титана, например, в качестве красок, не может не повысить цифры их добычи до размеров массового потребления, какое мы имеем для других элементов той же распространенной группы или к ней примыкающих вроде меди, цинка, свинца и т. п.

Отсюда список элементов, который может объединить в ряде сторон как элементы редкие, так и элементы специального промышленно-технического применения, может быть составлен в следующем виде на базе периодической системы элементов, т.-е. расположенный по ее группам.

Т А Б Л И Ц А 6.

Литий	Скандий	Олово	Молибден
Рубидий	Иттрий	Ванадий	Вольфрам
Цезий	Редкие земли	Мышьяк	Уран
Серебро	Галлий	Ниобий	Селен
Золото	Индий	Тантал	Теллур
Бериллий	Таллий	Сурьма	Кобальт
Стронций	Титан	Висмут	Никель
Кадмий	Цирконий	Фтор	Платина и ее
Ртуть	Гафний	Бром	группа
Бор	Торий	Иод	[Редкие газы]
	Германий	Хром	Радиоэлементы.

Резюмируя же все сказанное и отвечая на вопрос, поставленный в начале главы, надлежит отметить, что собственно редкими элементами можно назвать безусловно только элементы 3-х последних декад по распространению, но что, по существу, от этих элементов в смысле эксплуатационных возможностей и техно-промышленной значимости немногим отличаются элементы VI и VII декад. И точно также, как было уже указано, и IV и V декады заключают в себе ряд элементов, которые по некоторым своим признакам—концентрация в земной коре, технология, техноэкономическое значение—также тяготеют к той же группе элементов, давая в противовес мало распространенным в практике элементам двух последних декад, подгруппу наиболее известных и практи-

чески наиболее используемых элементов из этой единой в сущности группы вспомогательных элементов и элементов, по своему использованию имеющих специальное назначение.

В этой группе особняком стоят, как по своему применению, так и по своей технологии подгруппы редких или благородных газов, поэтому они взяты нами в приведенной сводной таблице 6 в скобки и детально в последующем не разбирается, как не согласующиеся ни с методами обработки, ни с характером и ролью практического применения основной группы элементов *). По своим количественным признакам эта подгруппа относится безусловно к редким или вспомогательным элементам, но по другим—она выделяется в совершенно обособленное семейство. И ни один из элементов, приведенных в таблице 5, не может заменить ни одного из подгруппы благородных газов, в то время, как взаимное сходство и известная взаимная заменяемость является отличительной и характерной чертой приведенной группы элементов в целом. Это последнее является также немаловажным аргументом в пользу приведенного объединения ряда разнородных на первый взгляд элементов в одну родственную группу.

Другими словами, если сообразно сказанному выше, все элементы земной коры расположить в виде таблицы в целях более наглядной классификации их, то получится непрерывный ряд элементов, заключенных между двумя диаметрально противоположными группами—элементов распространенных и элементов, бесспорно, редких. Этот ряд дан в таблице 7. В нем последовательность в переходе от одной группы к другой выдерживается не только в отношении распространенности в земной коре, но и в промышленно-техническом значении, в характере технологии и получении элементов в чистом виде, а также в формах использования. Для наглядности эта таблица дана нами в ряде отдельно очерченных групп (см. табл. 7 на стр. 34).

Эта таблица подтверждает точно также правильность составленной нами ранее таблицы 6, в которой дан список родственных по ряду признаков элементов, к отдельному рассмотрению и индивидуальной характеристике которых мы и приступаем в следующей части настоящего очерка.

*) Исключение делается для гелия, этого замечательного, ископаемого газа, который в настоящее время начинает играть очень крупную роль в промышленности.

Размеры потребл.	Элементы широкого потребления.				Элементы ограниченного потребления.		Элементы с сильно ограниченным потреблением.			
	Элементы распространенные и основные в промышленности и технике.		Элементы менее распространены и специал. по своему пром. техн. примен.		Элементы распр., но новые в пром. отнош. трудно выделяем. из руд в товарн. форме.	Элементы огранич. по распространению, но давно известны в промышл., легко выделяемые из руд в товар. форме.	Элементы известны в промышл. давно, но огранич. по распр.	Элемен. рассеян. со специалн. примен. в техн.	Элемен. сильно рассеянные.	Элементы редкие.
Характер распротран. и потребл.	Элементы, потребляем. преимущ. в природн. или малообработ. форм.		Элементы, используем. преимущ. после не- сложной обработки.				Элементы в значит. степ. потребл. в природ. виде.	Элементы с несложн. технолог.	Технология не сложна.	Получение сопровод. особыми операциями по концентрированию.
Вид и форма использования.										
Названия элементов.	Кислород.	Водород.	Барий.	Медь.	Титан.	Ртуть.	Висмут.	Бор.	Селен.	Редк. земли.
	Кремний.	Хлор.	Фтор.	Цинк.	Цирконий.	Сурьма.	Никель.	Литий.	Кадмий.	Платина и ее группа.
	Кальций.	Сера.		Свинец.		Олово.	Хром.	Кобальт.	Иод.	Высоко активные радио-элементы.
	Натрий.	Железо.				Мышьяк.	Стронций.	Ванадий.	Церий.	Бериллий
	Калий.	Марганец.						Уран.	Бериллий	
	Углерод.							Молибден.	Тантал.	Золото.
	Фосфор.							Вольфрам.	Ниобий.	Таллий.
	Алюминий.							Серебро.	Аргон.	Теллур.
								Гафний.		Благородные газы.
								Рубидий.		
								Цезий.		
Группы:	I		II		III		IV			V

III. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКИХ И МАЛО- РАСПРОСТРАНЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Литий.

Литий является металлом наименьшего атомного веса (6,94) и самым легким. Его удельный вес при 20° равен 0,534. Металл плавится при 180° , но пользоваться для его расплавления стеклянной или кварцевой посудой нельзя, ибо в расплавленном виде он восстанавливает кремнекислоту до металлического кремния. Литиевая амальгама плавится при 609° . Ее состав отвечает формуле $LiHg$.

Он не так редок по своему распространению в земной коре, но очень рассеян и концентрация его очень не велика и имеет место преимущественно в силикатных породах. Последнее обстоятельство сильно осложняет процесс его извлечения и поэтому сколько-нибудь значительное его применение в промышленной практике начало развиваться только в самое последнее время. До того он применялся преимущественно в медицине и всякого рода фармацевтических препаратах. Литиевыми солями пользуются при подагре, ревматизме, каменной болезни и при болезнях обмена веществ.

В медицине применяется углекислый литий, галлоидные его соли, органические соединения и т. п. Углекислый литий кроме того применяется при производстве искусственных минеральных вод, в гистологии, где вместе с кармином им пользуются для окраски ядер, и в аналитической химии, в которой углекислым литием пользуются, как плавнем при анализе силикатов.

Литиевые минералы (лепидолит и сподумен, главным образом) применяются также непосредственно в стекольной промышленности. Именно, они идут при приготовлении опаловых и белых стекол, а также и в выработке флинтгласа. Действующим началом при прибавке лепидолита в стеклянную массу являются литий и фтор. Стекло при этом получает следующие свойства — уменьшается коэффициент расширения стекла от температуры и в силу

этого стекло становится более устойчивым механически при высоких температурах. Одновременно стекло становится и менее поддающимся „расстеклованию“. Поверхность стекла становится более твердой и более блестящей. Стекло становится более вязким и, следовательно, менее хрупким. Кроме того, повышается коэффициент преломления стекла.

При приготовлении опаловых стекол обычно пользуются шихтой, примерно, такого состава:

1000 кг песку	120 кг полевого шпата	5 кг мышьяка
375 — соды	290 » плавикового шпата	0,313 краски
20 — извести	710 » лепидолита	

По сравнению с криолитом лепидолит при изготовлении опаловых стекол обладает тем преимуществом, что при его употреблении стекло не раз'едается.

Точно также литиевые минералы идут при производстве эмалей и глазурей.

Из других соединений лития практическое значение имеют следующие:

Гидрат окиси лития, $LiOH$, который прибавляется к щелочным аккумуляторам Эдиссона для увеличения срока их службы, а кроме того прибавка гидроокиси лития увеличивает емкость ячейки аккумулятора.

Хлористый литий применяется в пиротехнике. Соли лития окрашивают пламя в кармино-красный цвет. Но в этом отношении конкурентом лития является более дешевый стронций. Поэтому это свойство литиевых солей используется почти исключительно в спектроскопии для приготовления стандартных растворов при работах со спектроскопом. Его спектр имеет характерные ярко-красную и более бледную желтую полосы.

Бромистый и иодистый литий употребляются в фотографии, где ими пользуются для получения коллоидных эмульсий и т. п.

За последнее время литий нашел себе новое применение в промышленности, которое в значительной степени изменяет его положение в техноэкономическом отношении. Именно, промышленность стала пред'являть значительный спрос на металлический литий, свойства которого оказались необычайно выгодными для применения его в сплавах. В химическом отношении металлический литий представляет собою очень деятельный элемент, легко дающий прочные соединения с рядом газообразных и иных тел, как азот, углерод, сера, фосфор, кислород и т. п. Сродство к азоту и кислороду

у лития настолько велико, что если его закрыть в банке, то в ней через короткий промежуток времени образуется вакуум за счет полного поглощения литием воздуха. Это обстоятельство затрудняет хранение лития, так как при малейших неплотностях банки, в которую заключен литий, благодаря вакууму, будет совершаться непрерывный подсос свежих порций воздуха, который будет соединяться с литием до полного превращения последнего в вышеупомянутые соединения. Сплошной поверхностной пленки на литие при этом не образуется, так как получающиеся соединения плотнее лития и при своем возникновении они дают трещины и т. п. Поэтому хранить литий рекомендуется под газOLIном в герметически закрытых сосудах.

Введение лития в сплавы способствует очищению их от ряда примесей, в том числе и газообразных. В ряде сплавов введение лития увеличивает твердость материала. Так, известный алюминиевый сложный сплав, склерон, применяющийся там, где желают иметь легкий и твердый металл, содержит в своем составе наряду с цинком, медью, марганцем, железом, также литий в количестве 0,1%. Точно также рекомендуют вводить литий в антифрикционные сплавы, в состав баббитов вместо олова.

Это обстоятельство привело к тому, что в настоящее время литием очень заинтересовалась металлургия.

Точной статистики добычи литиевых минералов в мировом масштабе не существует. Представление о размерах ее дает приводимая ниже таблица 8, где дана продукция литиевых минералов в метрических тоннах по двум странам САСШ и Испании.

ТАБЛИЦА 8.

Г О Д.	Количество добычи в метр. тоннах.	Г О Д.	Количество добычи в метр. тоннах.
1910	216	1920	10610
1911	454	1921	1663
1912	327	1922	—
1913	481	1923	—
1914	476	1924	—
1915	441	1925	—
1916	561	1926	—
1917	1871	1927	—
1918	5347	1928	—
1919	5705		

Добыча металлического лития только что налаживается в промышленном масштабе и пока не велика. Стоимость лития—металла в 1913 году, когда он получался исключительно лабораторным путем, составляла 3,30 герм. марки за 1 г. В настоящее время 1 г лития стоит 0, 16 герм. марок.

Р у б и д и й.

Металлический рубидий очень мягок, быстро окисляется и воспламеняется на воздухе. Он горит также при соприкосновении с водой. Он серебристо-белого цвета. Его уд. вес равен 1,52. Температура плавления 38,5°, кипит при 696°. Он относительно распространен в природе, но встречается обычно в виде незначительных примесей к некоторым минералам и породам. Так, некоторые лепидолиты содержат окиси рубидия до 3%. Обнаруживается он кроме того в полевых шпатах, слюдах, а также в карналлите и т. п. Многие минеральные воды содержат его соли.

Применяется он в очень ограниченных количествах в медицине, где пользуются некоторыми его солями в качестве болеутоляющего, снотворного средства, а также при эпилепсии.

В связи с большим интересом в технике в настоящее время к щелочным и щелочноземельным металлам, как новым составляющим сплавов, можно предполагать усиление интереса и к рубидию.

Ц е з и й.

Этот металл очень близок по своим свойствам к рубидию и подобно ему встречается в виде примесей к некоторым минералам и горным породам, преимущественно силикатным, а также в минеральных источниках. Некоторые минералы, правда очень редкие, содержат более значительные количества цезия, вроде воробьевита, бериллиевого минерала, который содержит до 3% окиси цезия.

Металлический цезий плавится при 26,4°, а кипит при 670°. Его уд. вес 1,88. Он серебристо белого цвета и очень активен химически. Он является наиболее электроположительным элементом.

Применяется в медицине в виде солей при некоторых язвовых заболеваниях.

Золото и серебро.

Золото относится к числу элементов, известных человеку с глубокой древности, когда им пользовались для украшений. Золо-

тые украшения были найдены в Египте в царских гробницах, относящихся еще ко второму и третьему тысячелетию до нашей эры. Имеются находки, относящиеся и к более ранним периодам. Наряду с украшениями—браслеты, подвески, диадемы и т. п.—в этих находках встречаются также кубки, кружки и вазы, проволока,

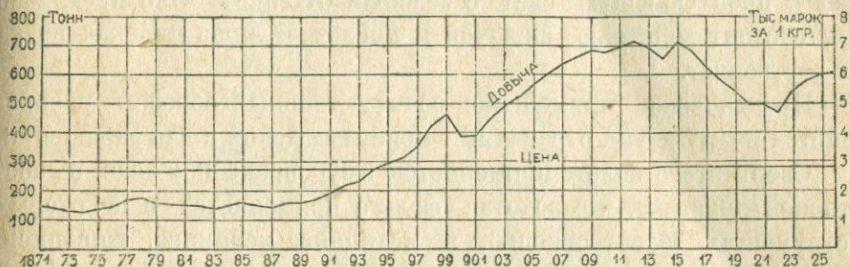


Рис. 2. Мировая добыча и цена золота.

застежки для поясов, шпильки и т. под. предметы богатого домашнего обихода, сделанные из золота.

Столь раннему проникновению в технику и быт древних золото обязано, безусловно, своему виду, блеску и широкому распространению в самородном виде в наносных отложениях рек и

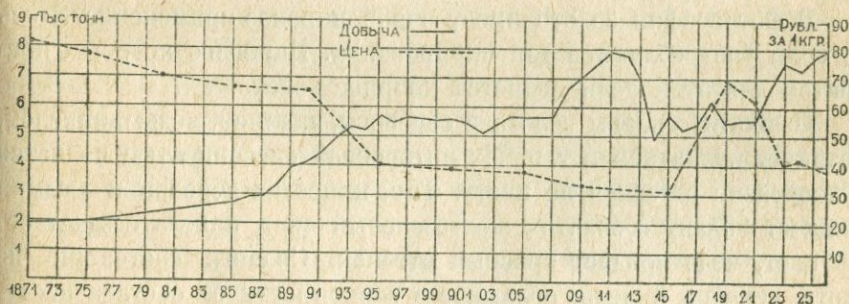


Рис. 3. Мировая добыча и цена серебра.

ручьев. При этом самородки золота достигают значительной величины весом иногда свыше 30 кг.

Золото превосходно куется и легко поддается обработке—это также не могло не сыграть роли в деле его раннего освоения человеком. Точно также в силу своей очень большой сохраняемости золото очень давно стало играть роль мерил ценности при торговых операциях и в находках, относящихся ко времени за 6 000 лет до наших дней, попадаются слитки, похожие на столбики,

с вырезом, которые, повидимому, уже в те времена служили в качестве денег.

Чистое золото — металл желтого цвета с сильным блеском. Его удельный вес = 19,265. Температура плавления 1070°. Оно легко может прокатываться или выбиваться в чрезвычайно тонкую фольгу, пропускающую свет с зеленым оттенком. Оно прекрасно противостоит действию щелочей и кислот и лишь царская водка его растворяет.

Практическое применение золота главным образом распределяется между двумя отраслями — монетным делом и для украшений.

Сверх этого золото применяется в зубоврачебном деле, в лабораторной практике, где золотая фольга применяется в некоторых инструментах (электроскопы), в медицине, керамике, живописи, полиграфическом деле и в фотографии.

В медицине золото применяется в виде солей при ряде заболеваний. Коллоидное золото также находит себе применение в новых медицинских препаратах.

В керамике золотом пользуются для раскраски и золочения. В особенности широко пользуются золотом для разрисовки фарфора. В полиграфическом деле золото применяется для художественных раскрасок и отделки печати.

В фотографии золото имеет очень широкое применение. Здесь его соли употребляются для вирурования. Наиболее ходовым препаратом для этой цели является хлорное золото.

Известны сплавы золота с серебром, кадмием, медью, никелем, платиной, палладием и т. п. Их интересной особенностью является разнообразие оттенков по цвету. Так, присадка серебра и кадмия сообщает сплаву с золотом желтозеленый цвет, никель создает белый цвет, медь придает красный оттенок. Сплавы, состоящие из золота, серебра и меди, обладают в зависимости от состава всеми оттенками от красного, через розовый, желтый, зеленый — до белого.

Серебро, пожалуй, также древне в смысле знакомства с ним человечества, как и золото, и в промышленно-техническом отношении оно имеет с ним много общего. Хотя оно и другого внешнего вида, но так же, как и золотые самородки, самородки серебра не могли не обращать на себя внимания человека. Серебро на воздухе тускнеет, поэтому еще в древнем Риме оно ценилось ниже золота. Большие количества серебра добываются в настоящее время в качестве побочного продукта из свинцовых и цинковых руд, и в силу этого цена на него вообще подвержена колебаниям, что

видно из таблицы 8, где дано отношение между ценой золота и серебра за некоторый промежуток времени.

ТАБЛИЦА 9.

Отношение цены $Ag : Au$

в Древнем Риме	1 : 11—12
1493—1520	1 : 11,75
1581—1600	1 : 11,80
1681—1700	1 : 14,97
1781—1800	1 : 15,09
1841—1850	1 : 15,83
1881—1885	1 : 20,00
1901—1901	1 : 39,20
1912—1913	1 : 39,2—34,8.

В силу неустойчивости цены серебра, в монетном деле оно применяется лишь для разменных мелких единиц, фактическая стоимость которых ниже номинала. Наибольшее значение серебряные монеты имеют в Индии, где лишь недавно перешли к золотой валюте, и в Китае, где в серебряной валюте сводится даже баланс международной торговли.

Серебро представляет собой довольно мягкий в чистом виде металл с удельным весом в 10,575. Температура плавления чистого серебра—961,5°. Оно, подобно золоту, прекрасно тянется и проковывается в очень тонкие листы. Эта серебряная фольга применяется при серебрении, более толстые листы при гальваническом покрытии предметов серебром и т. п. Применение его распределяется между теми же отраслями, что и применение золота, но применение серебра в силу бóльшей дешевизны шире распространено в лабораторной практике, химическом аппаратостроении и т. п.

Значительное количество серебра идет на хозяйственные принадлежности. Из него или из сплавов его с медью (лигатурное серебро) выделываются кружки, кубки, столовая утварь всякого рода, предметы домашнего обихода—часы, подсвечники, лампы и т. п. Подобно золоту оно идет также для выделки различных художественных изделий, отличающихся большой тонкостью, „филигранностью“, работы. Многие вещи такого рода очень легко штампуются из серебра и золота, благодаря их большой ковкости.

Серебряные вещи в виде тиглей, котелков находят себе применение в химических лабораториях, а серебряные сосуды

или посеребренные встречаются в обиходе заводов препаративной химии в качестве щелочеупорного материала. Аппараты для изготовления дистиллированной воды и всякого рода дистилляций вообще также очень часто покрываются изнутри серебром.

Соли серебра также широко распространены в заводских химических лабораториях в качестве реактива на хлор. В медицине соли серебра и коллоидное серебро применяются в качестве антисептиков. В электротехнике серебро применяется в виде проволоки, болтов, шайб и всякого рода контактов. В керамике серебро применяется для придания так называемого „люстра“ или металлического отблеска на эмали изделиям из глины. Подобно золоту оно применяется кроме того для серебрения всякого рода предметов с целью украшения и в полиграфическом деле.

Наиболее значительную роль серебро играет в фотографии и в области с нею смежной, как кинематография. Можно сказать, что на светочувствительности некоторых соединений серебра, главным образом галоидных, построена вся фотография. В силу этого эта область поглощает значительное количество серебра. Серебряная проволока, сетки и порошковатое серебро применяются в качестве катализатора преимущественно при реакциях окисления. Перед употреблением серебра для этой цели рекомендуется прогреть его в атмосфере водорода, чтобы разрушить ослабляющий каталитическую способность металла покрывающий его окисел. В этой области серебро более активно и ценно, нежели золото, так как последнее менее эффективно и в частности совершенно не пригодно при реакциях гидрирования.

Серебро в соединении с ванадием в виде ванадата предлагается некоторыми авторами для контактного окисления SO_2 в SO_3 . Присоединение серебра к ванадию повышает активную способность последнего в качестве катализатора.

Некоторое количество серебра идет в зубоврачебное дело, где им иногда пользуются для замены более дорогого золота и тем более платины.

Кроме того, серебро применяется для наводки зеркал и покрытия рефлекторов у прожекторов и фонарей.

Словом, у серебра по сравнению с золотом область практического применения, исключая монетное дело и ювелирное или с ним связанное, значительно более развита в силу, с одной стороны его специальных качеств (фотография), а с другой—благодаря большей доступности по цене (химическая промышленность и т. п.).

Представление о размерах добычи как серебра, так и золота дает диаграмма рис. 2 и 3.

Стронций.

Стронций является элементом значительно менее распространенным, нежели другие элементы той же группы щелочно-земельных металлов. В особенности редки сколько-нибудь значительные скопления углекислого стронция—стронцианита, который является лучшим сырьем на стронций.

Точной статистики добычи стронциевого сырья не существует, и прилагаемая ниже таблица дает цифры суммарной добычи собственно в двух странах, Германии (стронцианит) и Англии (целестин) и только в 1917 и 1918 годах в сумме добычи содержится добыча стронцианита и целестина в САСШ.

ТАБЛИЦА 10.

Год	Добыча в тоннах	Год	Добыча в тоннах
1876	500	1907	11 300
1880	1 400	1909	15 100
1882	10 000	1911	7 000
1888	9 000	1913	20 000
1890	12 500	1915	700
1894	9 000	1917	6 800
1898	14 000	1918	1 700
1901	18 000	1920	4 300
1903	28 300	1923	6 350
1905	16 000	1924	2 070

Что же касается стоимости стронциевого сырья, то стронцианит ценится в среднем раз в 10 дороже, чем целестин.

Цена на стронцианит имеет тенденцию к повышению. Так, изменение ее на немецком рынке выражается по годам в следующих цифрах:

Годы	Цена 1 т в марках	Годы	Цена в марках за т
1876—1885	175—400	1924	300,00
1895—1903	185—150	1925	350,88
1905	167		
1911—1914	160—70		

Главными областями применения стронция являются пиротехника и химические отрасли—сахарная и стекольная. В пиротехнике используются растворимые и хорошо летучие соли (преимущественно нитрат—и отчасти оксалат стронция), которые при вспышках окрашивают пламя в яркий карминово-красный цвет.

В сахарной промышленности стронций в виде своей окиси употребляется для удаления сахара из меляссы. Это основано на образовании нерастворимых сахаратов стронция. Подобным же

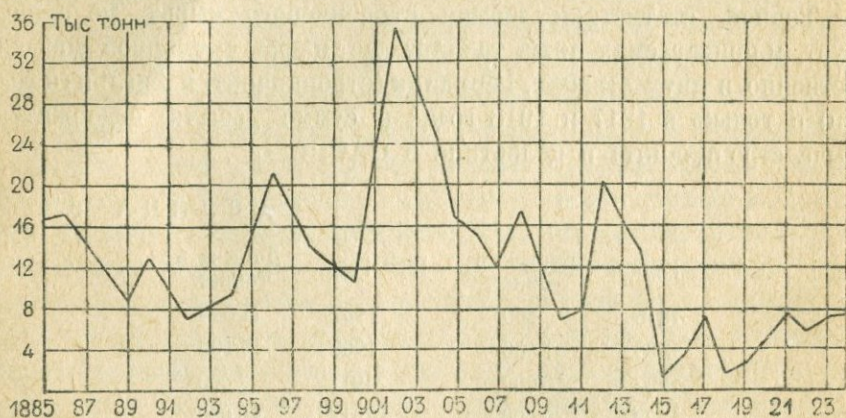


Рис. .4 Добыча стронциевого сырья.

свойством обладают окиси кальция и бария. Но сахараты кальция нерастворимы только когда образуются при нагревании (трисахараты), стронций же образует нерастворимые сахараты уже на холоду. Сахараты же бария являются ядовитыми соединениями. Поэтому, из всех сахаратов щелочноземельных металлов сахараты стронция являются наиболее удобными в работе. Но получение окиси стронция является вещь более дорогой, чем это имеет место в отношении кальция и даже бария, поскольку сырье для последних сравнительно дешево.

В стекольной и керамической промышленности углекислый стронций находит себе различное применение. При его помощи изготавливаются так наз. ирризирующие стекла, а также он входит в состав массы, идущей в Америке на изготовление особого сорта глазурованных кирпичей. Последние изготавливаются из смеси стронцианита, глины и 10% кремнекислоты. Получаются кирпичи после

обжиги с эмалевидной глазурью, которая предохраняет их от атмосферных влияний.

В Америке сернокислый стронций предложено в размолотом виде непосредственно смешивать с маслом и пускать как белую краску. По отзывам эта краска не уступает по своим качествам баритовой.

В медицине применяются галлоидные соли стронция, как антисептики и в качестве лечебного средства при нервных заболеваниях, а арсенит стронция при малярии и болезнях кожи.

Сернистый стронций применяется в косметических составах для удаления волос.

В последние годы стронций получил применение в виде металла. В частности очень рекомендуются сплавы меди со стронцием. Стронций, не понижая электропроводности меди, делает ее более твердой, более однородной и чистой в своей структуре.

Судя по кривой добычи стронциевых минералов, этот элемент в настоящее время не используется в надлежащем масштабе.

Б е р и л л и й.

Бериллиевые минералы известны очень давно, и давно употреблялись в качестве драгоценных камней. Это всем известные изумруды, аквамарин и золотистый берилл, а также фенакит, эвклаз, хризоберилл, александрит, более редкие минералы, но также содержащие в своем составе бериллий и употребляющиеся в качестве драгоценных камней.

О бериллие, как объекте промышленной эксплуатации и промышленно-технического использования, стали говорить только в последние годы, когда к нему особенно пробудился интерес в связи с поисками легкого, но с хорошими механическими свойствами металла. Одно время исследователей в этом отношении постигло разочарование, так как присадка металлического бериллия к сплавам определенно их портила. Бериллий вел себя в них подобно избытку кремния, сообщая им твердость и большую хрупкость. Лишь присадка, соединенная с надлежащей термической обработкой, показала, что бериллий может иметь и положительное влияние на другие металлы.

Металлический бериллий представляет собою серебристо-белого цвета тело, твердое (6—7 по Моосу). При обыкновенной температуре он хрупок и плохо тянется, но это происходит от влияния

примесей, так как чистый металл куется и на холоду. Температура плавления чистого бериллия определяется около 1280° . Удельный вес лежит в пределах 1,64—2,1. Сплав, содержащий 98,9% *Be*, 0,18% *Si*, 0,06% *Cu*, 0,90% *Fe*, и 0,20% *Mn*, имел уд. в. при 20° —1,835. На воздухе он не окисляется при обыкновенной температуре, но, будучи нагрет до красного каления, он жадно соединяется с кислородом.

Наиболее известны сплавы бериллия с медью. Содержание бериллия в меди в долях процента сообщает меди большую химическую устойчивость и прочность при сохранении электропроводности меди. Бериллий является прекрасным раскислителем и одно это, конечно, благотворно влияет на металл, им обработанный.

Кроме того, присадка бериллия к меди изменяет цвет последней. Сплав с 1,5% бериллия имеет желтый цвет, а при 5% золотисто-желтый. Сплавы эти находят применение в декоративном деле.

Металлический бериллий применяется в рентгентехнике в качестве пластин, закрывающих окошечко для выпуска лучей. Поглощающая способность для рентгеновых лучей у бериллия в 17 раз ниже, нежели у алюминия, и она является, таким образом, минимальной, что и делает его незаменимым в этой области.

Из солей—нитрат бериллия находит применение при фабрикации колпачков для газокалильных ламп. Нитрата бериллия přidается здесь 0,05—0,02%, считая от веса нитрата тория. Он служит для увеличения прочности скелета TiO_2 , получающегося после обжига колпачка.

Оксид бериллия употребляется в абразивных материалах и для зубных цементах. Ее применяют также в качестве катализатора при синтезе духов и эссенций. В качестве катализатора бериллиевая окись напоминает по своему действию окись циркония.

Сульфат бериллия употребляется в медицине.

В металлургии в настоящее время особенно внимательно изучаются сплавы бериллия с алюминием и магнием, а также никелем и кобальтом. Результаты этих исследований, в особенности тех, которые приводят к возможности практического применения бериллия держатся, очевидно, в секрете, так как могут представлять интерес с точки зрения военно-воздухоплавательной и иной техники. В печать попадает сравнительно немного данных, но они таковы, что подтверждают полностью большие возможности, которые заключают в себе практическое использование бериллия.

Так, например, сплавы алюминия с бериллием имеют повышенную твердость, а кроме того бериллий понижает коэффициент термического расширения сплава по сравнению с чистым алюминием и т. д.

Препятствием к практическому применению бериллия является его высокая стоимость, которая вызывается, главным образом, затруднениями с получением бериллия в металлическом виде. Так, 1 кг металлического бериллия стоил в 1929 году 1 000 германских золотых марок или около 500 руб. на наши деньги. В связи с этим же не существует и регулярной добычи бериллиевой руды, которая зачастую остается неиспользованной при добыче драгоценных камней и при эксплуатации некоторых россыпей.

В последние годы над проблемой получения металлического бериллия усиленно работает концерн Сименса в Германии, ставя во главу угла своих исследований получение электролитическим путем дешевого и компактного металла.

К а д м и й.

Кадмий является очень рассеянным элементом. Он не имеет собственных руд и добывается попутно при обработке главным образом цинковых руд. Вначале он применялся в виде своих соединений и преимущественно в качестве высокоценных красок, но впоследствии по мере роста его добычи сфера применения этого металла стала развиваться в сторону специальных кадмиевых сплавов, из которых некоторые отличаются очень низкой температурой плавления.

Сам кадмий представляет собою серебристо-белый металл уд. в. 8,6. Температура плавления его равна 320° , точка кипения— 778° . Соли кадмия ядовиты. Он образует ряд сплавов с различными металлами. Наиболее известны из них так называемые легкоплавкие сплавы, находящие себе приложение в разных областях техники и в частности в специальных противопожарных устройствах. Они обладают настолько низкой температурой плавления, что могут быть приведены в жидкое состояние горячей водой. Их известно много составов, но наиболее распространены сплавы, состоящие из кадмия, свинца, олова и висмута, приведенные в следующей таблице:

ТАБЛИЦА 11.

Название	Состав				Темп. плавления
	Cd	Pb	Sn	Bi	
Сплав Вуда	12,5%	25%	12,5%	50%	~ 70°
» Ньютона . . .	10,0	28	17,0	45	~ 70°
» Липовица . . .	10,0	27	13,0	50	55—66°

Сплав свинца и олова с 20—22% кадмия применяется для приготовления клише.

Прибавление кадмия к меди сильно увеличивает прочность проволоки, сделанной из такого сплава, по сравнению с чистой медной. При этом уменьшается проводимость металла в отношении электрического тока, но получается сильная экономия на монтажных работах, так как укрепляющие проволоку устройства возможно делать значительно дальше друг от друга. Имеется указание, что при уменьшении электропроводности меди при присадке кадмия на 10% прочность проволоки вырастает на 50%. Присадка кадмия к меди для трамвайных проводов сообщает им большое сопротивление изнашиванию от трения скользящего контакта. Это дает также большую экономию при эксплуатации электрических железных дорог.

Амальгама кадмия, содержащая 25% кадмия и 75% ртути, употребляется в зубоврачебном деле, так как свежеприготовленная амальгама отличается эластичностью, и лишь через некоторое время она сильно твердеет.

В медицине при лечении глазных болезней применяется сульфат кадмия.

Было предложено применять кадмий при производстве ламп накаливания в виде сплава с вольфрамом для изготовления нитей. Именно, если взять вольфрамовый ангидрид, окись кадмия и уголь, сформировать эту смесь в нить и пропустить ток, то получается нить, состоящая из сплава вольфрама и кадмия. Кадмий затем постепенно улетучивается из нити. Но, насколько известно, этот прием практического применения не нашел.

В последнее время кадмий стал применяться, как заменитель олова в эмалях в качестве наполнителя.

Кадмий применяют также вместо олова для гальванического покрытия железа (кадмирование), при чем покрытие получается тверже и легче принимает полировку, нежели покрытие оловом.

Сплав серебра с кадмием рекомендуется в качестве платировочного материала для домашних предметов. Этот сплав устойчивее против атмосферных влияний, нежели сплав меди и серебра, употребляющийся в тех же целях.

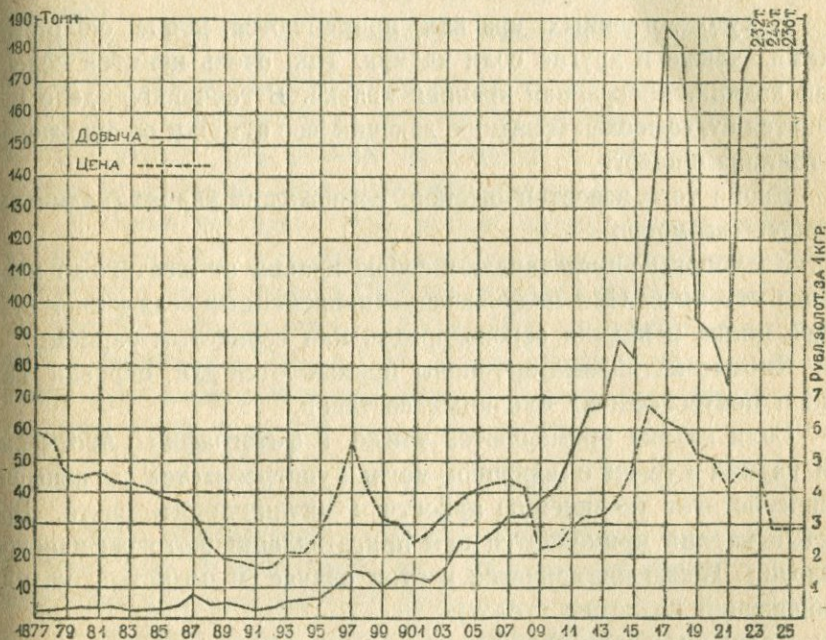


Рис. 5. Мировая добыча и цена кадмия.

Кадмий входит, как главная составная часть нормального, так называемого кадмиевого элемента Вестона, служащего для измерения электродвижущей силы.

Известна точно также кадмиевая лампа, которая работает подобно ртутной при токе в 3—5 ампер, напряжении в 20—30 вольт и при 0,1 мм давления.

Кадмиевые краски (сернистый кадмий) обладают той особенностью, что тон, цвет получаемого соединения в сильной степени зависит от тех условий, в каких происходило выделение сульфида из раствора кадмиевой соли, по большей части из раствора сульфата.

Применяются кадмиевые краски в художественном деле и для окраски каучука. Смесь сернистого кадмия с баритом применяется для окраски бумаги. Для окраски стекла и гончарных изделий применяются преимущественно темные образцы сульфида кадмия.

Кадмиевая краска (сернистый кадмий) за последнее время распространяется очень сильно. Так в С.А.С.Ш. в 1911 году было произведено всего одна тонна, в 1922 году производство той же краски достигает уже 60-ти тонн.

В художественных красках применяются, кроме сернистого кадмия, также и другие соли кадмия. Так, очень ценится селенистый кадмий, прекрасная красная краска. В гончарном деле применяется сульфоселенид кадмия, дающий все оттенки от оранжевого до темномалинового.

Кроме того, известен литопон, содержащий кадмий (кадмиевый литопон—кадмопон).

Кадмопоны представляют собою краски от желтого до малинового оттенков. Они получаются одновременным осаждением сульфидов цинка и кадмия сероводородом или сернистым барием.

Чистые кадмиевые литопоны применяются для окраски каучука и искусственных смоляных составов.

Соли кадмия применяются также в фотографии. Азотнокислый кадмий в смеси с порошком магния употребляется для вспышки и способствует увеличению яркости и актиничности света. Бромистый кадмий применяется при приготовлении фотографического коллодия. Также применяется в этом случае и иодистый кадмий, сообщающий коллодию густоту.

Кадмиевые соли окрашивают пламя в синий цвет и поэтому находят применение в пиротехнике.

В связи с большим интересом, какой в настоящее время возбуждает борьба с коррозией металлов, на кадмий обращено особое внимание. Его рекомендуют для гальванического покрытия металлов. В этом отношении он является более действительным элементом, чем цинк, так как он менее активен химически, чем последний. Так, на металлический цинк действуют не только кислоты, но и щелочи, которые на кадмий почти не оказывают действия. Таким образом кадмиевое покрытие должно стоять дольше и лучше, нежели покрытие цинком.

Добыча и изменение в ценах на металлический кадмий даны на диаграмме рис. 5; характерен большой рост добычи кадмия в послевоенные годы.

Надо отметить, что еще далеко не все возможности в деле попутного извлечения кадмия из цинковых и иных руд используются, и значительные количества этого металла пропадают при обжиге и другой обработке этих руд. На это указывает хотя бы соотношение между добычей кадмия и добычей цинка в последние годы. Так, в 1924 году добыча цинка составила около 1 000 000 тонн, а кадмия в то же время было добыто около 250 тонн или $\frac{250\,000}{1\,000\,000} = 0,025\%$. В то же время некоторое среднее соотношение между цинком и кадмием в его рудах на основании ранее данных таблиц 1 и 2 должно быть установлено не менее, как в 1:100, что должно давать при полном извлечении кадмия около 1,0% его, считая от добытого металлического цинка.

В самые последние годы добыча кадмия начала сильно расти и уже в 1927 году она составляла в мировом масштабе около 650 тонн, а по данным на 1928 год мировая продукция выражается для кадмия в цифре около 1350 т. При этом цены имеют тенденцию к понижению. Так, в САСШ, где производится свыше половины всего кадмия, средние цены за 1 англофунт упали с 1,175 долларов в 1922 г. до 0,75 долларов в 1928 г.

Р т у т ь .

Ртуть принадлежит к числу элементов, известных человечеству еще до настоящей эры. Древние алхимики считали ее металлическим началом всех металлов.

В промышленных масштабах ртуть добывается еще со средних веков. Последнее столетие характеризуется стабильностью добычи ртути. В этом отношении она является единственным в своем роде металлом. Последнее частью объясняется тем, что области применения ртути претерпевали значительное изменение за это время: так, отпало применение ртути при добыче золота, но зато расширилось ее значение в области электротехники.

Распределение современного потребления ртути по американским данным составляет (в процентах):

Лекарства и химич. продукты	32,5
Взрывчатые материалы	19,1
Краски (киноварные)	11,8
Предохранительные морские краски (стойкие подводные).	11,3
Электротехника (электроприборы)	10,2
Войлочное производство	6,4
Прочие (амальгамирование, косметика и т. п.)	8,7

В медицине ртуть применяется, как сильно действующий антисептик, и сулема, напр., является наиболее распространенным и наиболее известным дезинфицирующим средством. Потребление ее в этой области—в виде солей. В виде же солей применяется ртуть и в фотографии. Здесь ее применение основано на некотором сходстве с серебром. Так, соли ртути и в особенности закисные соли светочувствительны. Наибольшая светочувствительность наблюдается у органических закисных солей ртути.

Но особое значение ртуть имеет в цветной фотографии. В фотохимических лабораториях пользуются очень часто так называемыми ртутными лампами, дающими своеобразный очень активный свет, богатый ультрафиолетовыми лучами и лишенный лучей красных. В фотографии солями ртути пользуются для усиления, а также для отбеливания и ослабления негативов.

Сулемой пользуются для консервации древесины, для травки и воронения стали, в качестве деполяризатора в гальванических элементах, в деле получения некоторых сплавов (сплавы $Sn-Zn$, содержащие ртуть) и т. п.

В каталитических процессах ртуть применяют в виде металла и в виде солей. Так, сульфат применяется при окислении нафталина во фталевую кислоту. Сульфат или ацетат ртути применяется при реакции гидратирования ацетиленов и т. п.

В химической практике применяются азотнокислые соли ртути. Ими пользуются в качестве вспомогательного материала при золочении, для черного покрытия бронз, при получении тонко размельченного золота для подглазурных красок и в качестве протравы для волос и в шляпном деле (войлочное и фетровое дело).

В производстве взрывчатых материалов известна так называемая гремучая ртуть, представляющая собою соединение состава $C_2Hg(NO_2)_N$ и взрывающая при ударе. В этом соединении ртуть может быть заменена серебром, а также медью и цинком. Все эти соединения также дают эффект взрыва при ударе.

Киноварные краски применяются в качестве художественных, а также технических для окраски каучука и т. п. Красная окись ртути является составной частью подводных красок, употребляемых для окраски подводных частей морских судов. Это делается для борьбы с обростанием этих частей морских судов ракушками и другими морскими организмами, иначе днище кораблей обрастает настолько сильно, что уменьшается скорость движения и т. д.

В электротехнике применяется преимущественно металлическая ртуть в качестве подвижного и очень хорошего материала для контактов, а также в терморегуляторах и т. п.

Двойная соль иодистой ртути и иодистой меди может применяться в качестве температурной краски. При нагревании до 70° эта краска из красной превращается в темную, почти черную. По остывании она вновь принимает обычный оттенок. Эти краски могут найти себе применение и находят уже в разных областях практики и во всех тех случаях, когда важно не переходить, при нагревании предмета, определенных границ.

Кроме того, в специальной литературе имеются указания на возможность применения ртути вместо воды в паровых котлах. Опыты с подобного рода заменой производились в САСШ и будто

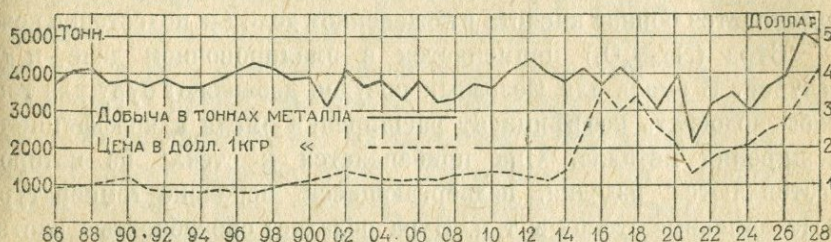


Рис. 6. Мировая добыча и цена ртути.

бы дали положительные результаты, увеличив сильно коэффициент использования топлива, учитывая работу не только ртутного парового котла, но и ртутного парового двигателя. При этом ртуть, конечно, должна собираться и вновь по мере выхода ее из системы возвращаться туда же. По литературным данным для двигателя в 2000 л. с. требуется около 15 тонн ртути.

Добыча в мировом масштабе и изменение цены на ртуть даны на рис. № 6.

Б о р.

Применение бора очень разнообразно, но главная его масса находит практическое применение в виде солей.

Металлический бор, обладающий высокой температурой плавления— 2300° , благодаря резкому изменению проводимости при изменении температуры, применяется в термометрических инструментах всякого рода, как терморегуляторы, специальные термометры, а также в приборах для измерения лучистой энергии.

Металлический бор очень тверд. Его твердость приближается к твердости алмазов. Также тверд и карбид бора. Это соединение его может иметь применение в абразивной технике.

Из соединений бора известны очень многие и все они находят применение в практике. Так, борная кислота является, с одной стороны, исходным материалом для получения других солей бора, а с другой—применяется в эмалировочном деле, для консервации питательных веществ, хотя последнее и запрещается в некоторых странах, так как соединения бора определенно ядовиты. Далее та же кислота служит для пропитывания свечных фитилей для придания им жесткости. Ею пользуются для восстановления окисного хрома при производстве так называемой „гиньетовой“ зелени, зеленой хромовой огнеупорной краски, употребляющейся в стекловом, керамическом и эмалировочном деле для окраски эмали. Применяется борная кислота в кожевенном деле для подготовки кожи.

Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) применяется в эмалировочном деле и для глазурей. В эмаль для железных сосудов добавляют буру для того, чтобы подогнуть коэффициент расширения эмали к коэффициенту расширения металла. Она прибавляется к стеклу, из которого изготавливаются изделия, подвергающиеся перемене температуры, вроде ламповых стекол и т. п. Бура обладает способностью растворять окислы металлов и поэтому она применяется как плавень в плавильном деле и при паянии, предохраняя запаиваемое место от вредного действия окислов металла, уводя последние в шлак. Для тех же целей служит и HBF_4 и B_2O_3 .

В кожевенном деле бурой пользуются для подготовки кожи, как консервирующим средством, и для нейтрализации при хромовом дублении. В кожевенной промышленности бурой пользуются для фальсификации растительных и животных жиров, применяющихся в ней.

В ситценабивном деле бурой пользуются для фиксации гидратов окиси алюминия и окиси железа.

Бура придает при стирке и крахмалении белью блеск.

Борнокислая медь (CuB_2O_4) обладает твердостью корунда (кристаллы), применяется как керамическая краска. При переменах температуры эта краска меняет свой цвет.

Борат марганца MnB_4O_7 считается одним из лучших пигментов в лакокрасочном деле.

Пербораты, будучи сильными окислителями, применяются для отбеливания шерсти, шелка, воска, для беления волос, зубов и т. п.

Бура служит при размотке коконов шелка, для его очистки вместо мыла.

В последнее время получило распространение так называемое стекло „пирекс“, употребляющееся для выделки лабораторной и иной посуды. Состав этого стекла сложен и может быть охарактеризован следующими цифрами:

SiO_2 — 80,5 %	Na_2O — 4,40 %
B_2O_3 — 11,8 %	K_2O — 0,20 %
Al_2O_3 — 2,0 %	CaO — 0,29 %
Fe_2O_3 — 0,25 %	Проч. — 0,56 %

В нем, как видно, значительную роль играет бор. Это стекло обладает очень небольшим коэффициентом расширения, температура плавления его лежит около 700° . В силу незначительности коэффициента расширения (0,0000032 на градус в интервале $10—350^\circ$) оно обладает очень хорошими механическими свойствами. Смесь чистых SiO_2 и B_2O_3 плавится значительно ниже, чем SiO_2 , и при этом получается стекло, близкое по свойствам к пирексу, при чем коэффициент расширения его очень близок к расширению SiO_2 и платины. Поэтому подобное стекло применяется для скрепления кварцевых частей, с одной стороны, а с другой—для скрепления SiO_2 и платины. Вообще в стекольном деле бор или правильное его кислородные соединения играют крупную роль. В оптических ахроматических линзах, например, изготовляемых фирмой Цейсса, содержится до 56% B_2O_3 . За последнее время в Америке изготовляют специальный фарфор с присадкой боросиликата.

Из других применений бора, упоминающихся в литературе, можно отметить следующие: борат аммония делает несгораемой, правильное сказать,—невоспламеняющейся бумагу и изделия из нее.

Буру прибавляют к бумажной массе при выделке из нее глянцевиной бумаги высших сортов.

Мировая добыча бора может быть охарактеризована следующей таблицей, в которой даны цифры добычи боратов в метр. тоннах:

ТАБЛИЦА 12.

1900 — 49 800	1915 — 80 000	1921 — 78 000
1903 — 53 700	1916 — 111 000	1922 — 116 000
1906 — 87 000	1917 — 110 000	1923 — 103 000
1909 — 75 400	1918 — 117 500	1924 — 140 000
1913 — 150 000	1919 — 105 000	1925 — 175 000
1914 — 104 000	1920 — 170 000	

В последнее время изучается возможность применения бора в металлургии специальных сталей и им некоторые авторы рекомендуют пользоваться, как присадкой при варке металла. Влияние бора на металл аналогично влиянию углерода, но гораздо более эффективно. Чистое железо с содержанием около 0,02% бора уже начинает принимать закалку. Введение бора в углеродистый металл делает последний хрупким уже при небольшой добавке бора. Бор сообщает металлу твердость и способствует удалению из него азота.

Кроме того, соединения бора обладают каталитическими свойствами в применении многих органических превращений. Здесь могут быть использованы B_2O_3 , $B(OH)_3$, $Na_2B_2O_7$. Они действуют отчасти как окислительные катализаторы, а отчасти ангидрирующим образом. $B(OH)_3$ способствует окислению углеводов в альдегиды.

В фотографии примесь борной кислоты к магниевой вспышке уменьшает образование дыма. Точно также сама борная кислота применяется при составлении тонирующих ванн.

Смесь буры и козеина представляет собою очень клейкое вещество и может заменить клей.

Т а л л и й.

Таллий представляет собою серебристо-белый металл, блестящий в свежем разрезе, но быстро покрывающийся вследствие окисления матовым налетом подобно свинцу. Тонко измельченный он переходит на воздухе в карбонат (Tl_2CO_3). Температура плавления чистого таллия 301° , уд. вес его 11,85.

Таллий не имеет собственных руд и добывается попутно из слюд, калиевых залежей и пиритов. Из последних он попадает в илы сернокислотных камер. Иногда встречается точно также в цинковых рудах. Применяется таллий преимущественно в виде своих солей.

Карбонат таллия идет на приготовление специального таллиевого стекла, обладающего дисперсией в 0,049 и плотностью 4,18. Это стекло идет для имитации драгоценных камней и для оптических целей.

В физических лабораториях соли таллия служат для получения монохроматического света. Спектр солей таллия содержит только одну зеленую линию. В светящихся составах соли таллия

применяются для сообщения им светло-и желто-зеленой флюоресценции.

Ацетат таллия применяется в качестве средства для уничтожения волос.

Бумага, пропитанная раствором гидроокиси таллия, служит для открытия озона и сероводорода.

Сульфат таллия применяется в аналитической практике для количественного определения хлоридов и иодидов.

Хлорид таллия применяется при приготовлении вольфрамовых ламп.

Нитрат серебра и таллия служит в качестве тяжелой жидкости для разделения минералов по удельному весу и т. п.

Нитрат таллия прибавляется иногда к магниевому порошку для получения света при фотографировании в темноте.

Соли таллия (галлоидные) светочувствительны и легко восстанавливаются на свету до металла щавелевой кислотой и другими органическими кислотами. Хлористый таллий на свету окрашивается в фиолетовый цвет.

В форме оксисульфида таллий находит все расширяющееся применение в качестве фото-элемента. Он очень быстро реагирует на изменении света в отношении изменения электропроводности. В этом отношении он даже лучше, чем селен, так как не обладает последействием и очень точно реагирует на изменение интенсивности освещения.

Продукция таллия, считая на металл, не велика, но имеет тенденцию, в связи с недавним открытием фото-электрических свойств, к увеличению.

Соли таллия ядовиты. В небольших дозах некоторые соли таллия применяются в медицине при туберкулезе и некоторых кожных заболеваниях.

Точной статистики добычи таллия не существует, она колеблется, судя по приблизительным литературным данным, около 500 кг металла в год.

Цена его составляла в 1924—25 гг. в среднем около 38 р. 50 коп. за 1 кг. Продается металлический таллий в форме небольших слитков или чушек.

Элементы редких земель.

Под именем элементов редких земель понимается в химии в настоящее время группа из 16 самостоятельных элементов без

одного еще не открытого с порядковым номером 61. Эти элементы имеют порядковые номера с 57 по 71 по таблице Менделеева включительно, а также к ним же причисляются и элементы с порядковыми номерами 21 и 59. По распространению своему в земной коре эти элементы почти все относятся к последним декадам, самым распространенным из них является церий, затем следует лантан, неодим и т. д. Особенностью этой группы элементов является, во-первых, их очень большое сходство друг с другом, по химическим свойствам, весьма затрудняющее их разделение, а с другой стороны—то, что все они постоянно встречаются, хотя и в разных иногда отношениях, совместно.

Последнее обстоятельство оказывает существенное влияние и на применение их на практике. Именно очень часто они применяются не в чистом виде, а в виде только более или менее изолированной группы элементов.

Специальной промышленной добычи этих элементов не ведется, так как все они могут получаться попутно при обработке монацитового песка на соединения тория. И в этом отношении промышленность не поглощает даже всего их количества, какое при этом процессе получается.

Вот элементы этой группы:

ТАБЛИЦА 13.

Название.	Атомн. вес.	Порядк. номер.	Название.	Атомн. вес.	Порядк. номер.
Скандий	45,10	21	Гадолиний . . .	157,26	64
Иттрий	88,90	39	Тербий	159,20	55
Лантан	138,90	57	Диспрозий . . .	162,52	66
Церий	140,20	58	Гольмий	163,40	67
Празеодим . . .	140,92	59	Эрбий	167,7	68
Неодим	144,27	60	Туллий	169,4	69
Самарий	150,43	62	Иттербий	173,6	70
Европий	152,0	63	Лютеций	175,0	71

Применение редких земель разнообразно, но только в редких случаях, как сказано, они употребляются в изолированном друг от друга виде, так как эта изоляция может производиться лишь путем дробной кристаллизации, что очень дорого. Применяются они в следующих областях.

Красочное дело. Здесь редкие земли идут в качестве красок для фарфора. Окиси церитовых земель дают на фарфоре светло-коричневую окраску, соли празеодима—зеленую, а соли неодима—

аметистово-красную. Фосфат неодима сообщает изделию из фарфора цвет человеческой кожи.

Титанат церия дает очень устойчивую желтую краску, которая характеризуется чистотой своего тона. Молибдат церия дает светло-желтую краску. Вольфрамовокислый церий дает при обжиге при высоких температурах зелено-голубую окраску и т. п.

Церий рекомендуется вводить в сложные сиккативы типа двойных и тройных резинатов, как например, резинаты $Mn—Ce$; $Pb—Ce$ и $Mn—Ce—Pb$. Эти сиккативы дают, по литературным данным, прекрасные результаты и особенно рекомендуются к распространению.

Стекольное дело. Замещение в стекле части извести церитовыми землями сообщает ему свойства калиевого стекла. Кроме того, редкие земли могут применяться в качестве красителей, именно 1% окиси церия сообщает стеклу прекрасный желтый цвет; если же прибавить окиси больше, то получается коричневый оттенок.

Дидим окрашивает стекло в голубой цвет, и такое стекло в спектроскопе показывает характерные линии поглощения дидима.

Соли неодима и эрбия могут заменять селен и марганец в деле обесцвечивания зеленых стекол. Окись церия может заменить окись олова в глазурах и эмалях.

Красильное дело. Нитрат церия (обрабатываемый на пряже раствором соды) рекомендуется некоторыми авторами в качестве протравы для ализариновых красителей. Точно также раствор кислого сульфата церия с раствором калийного хромпика может служить вспомогательной солью при окраске солянокислым раствором анилина.

Применяются окисные соли церия для окраски кожи в присутствии восстановителей.

Фотография. Соли высшей степени окисления церия, CeO_2 , восстанавливаются очень легко; восстановление происходит при освещении бумаги, пропитанной раствором окисной серно-или азотно-кислой соли церия. Бумага из желтой становится бесцветной. Поэтому, если затем обработать бумагу солью, которая дает нерастворимые и окрашенные соединения с окисным церием, то получится отчетливое изображение, так как соли низшей степени окисления церия остаются неизменными. Именно, при прибавлении фенола в кислом растворе получают серое изображение, зеленое для солей анилина и пр. В этом отношении церий может заменять для тех же целей железо и марганец.

Сульфатом окисной соли церия пользуются точно также здесь в качестве ослабителя, действие которого основано на освобождении при его восстановлении кислоты, растворяющей часть восстановленного серебра.

Каталитические процессы. Сульфат церия (сырой, следовательно смесь церитовых земель) может служить катализатором при окислении SO_2 в SO_3 . Прокаленные при $300\text{--}600^\circ$ хлориды церия могут служить каталитическим агентом для разложения сухой HCl при температуре $350\text{--}480^\circ$. Точно также соли редких земель, и в частности цериевой группы, применяются, как катализаторы в окислительных процессах в органической химии, при синтезе аммиака из элементов и т. п.

Электротехника. Соли церия, преимущественно фтористые применяются при изготовлении электродов дуговых ламп. Здесь CeF_3 смешивается с CaF_2 фосфорнокислым натрием или боратом натрия, и эта смесь служит для увеличения плавкости электродной массы.

Титанофлюорид церия прибавляется к тем же дуговым электродам для придания постоянства свечения дуговой лампе.

Металлы из группы редких земель предложено применять в качестве термоэлементов в виде сплавов с медью, серебром и железом.

Прочие области. Металлы редких земель прекрасно поглощают кислород и азот, а поэтому их возможно применять для целей удаления остатков воздуха из сосудов и т. п.

Наибольшую известность металлы редких земель получили в деле изготовления так называемых пирефорных сплавов. Основное свойство этих сплавов заключается в способности давать искру при трении о твердый предмет. Они применяются в зажигалках, в автоматических зажигателях, в газовых горелках и т. п.

Состав этих сплавов по большей части сводится к следующему: Ce—36%; La, Dy и т. п.—49%, Mg—10%, Al—1%, Fe—0,5%; Si—0,5% и H—1,3%.

Прибавление металлического церия к вольфраму облегчает прокатку последнего для получения проволоки, а введение его в количествах до 0,2% в медь и алюминий улучшает механические качества их.

Сплав CeMg рекомендуется для вспышек при фотографировании и т. п.

Сплав ферро-цер используется в артиллерии. Если прикрепить небольшие количества этого сплава к снаряду, то ночью делается хорошо заметным его полет, благодаря вспышкам, какие дает этот сплав.

Церий находит применение в металлургии, так как он обладает очень большим сродством к кислороду и азоту, и следовательно, может быть хорошим раскислителем и деазотизатором для металла. Но отрицательными качествами церия здесь является то, что он сильно ликвирует в металле, окислы и сульфиды его с трудом переходят в шлак, оставаясь в ванне. Последнее иногда может даже повести к ухудшению свойств стали.

Кроме того, редкие земли находят себе применение в медицине. Здесь соли редких земель применяются как антисептики при заболеваниях желудка, рвотах и т. п. Кроме того, они же применяются при туберкулезе, раковых опухолях, при проказе, экземах, нападке, ревматизме и т. п.

Производные окисного церия являются, как указывалось выше, хорошими окислителями; поэтому их рекомендуют применять в аналитической практике вместо перманганата, в особенности при окислении в солянокислых растворах.

Г а л л и й.

Металл открыт в 1875 г. при помощи спектрального анализа в цинковой обманке. Кроме цинковых руд, он обнаруживается во многих глинах, бокситах и железных рудах, где содержание его не превышает, однако, сотых долей процента.

В чистом виде галлий представляет собой блестящее белого цвета вещество, иногда кристаллической формы. Уд. вес. галлия равен 5,91, плавится он при $29,75^{\circ}$, но температура кипения его лежит около 1500° . Он является химическим аналогом алюминия и продажные сорта последнего нередко содержат примесь галлия.

С алюминием галлий образует сплавы, которые отличаются хрупкостью и неустойчивостью даже под действием воды, в том случае, если алюминий входит в состав сплава в небольших количествах. Извлекается галлий из цинковых руд и им пользуются для изготовления термометров, аналогичных ртутным для измерения высоких температур. Оболочка прибора в данном случае делается из кварца или окиси циркония и он служит обыкновенно в пределах температуры от 500 до 1000° .

Кроме того, известен патент на изготовление дуговых ламп с парами галлия для придания свету дуги большего сходства с солнечным.

И н д и й.

Индий представляет собой тело серебристо-белого цвета мягкое, с уд. вес. 7,1. Температура его плавления 155° . Соли индия окрашивают пламя в синий цвет. Он легко растворяется в кислотах и химически очень близок к алюминию. Собственных руд этот металл не имеет, а в виде незначительной по весу примеси встречается в цинковых рудах, в пиритах и некоторых железных. Содержание его в этих породах не превышает 0,1%. Извлекать его возможно либо из цинковых руд, либо из илов сернокислотного производства.

Технических применений металла пока неизвестно, если не считать отмечаемого некоторыми авторами обязательного присутствия его в тех сортах цинковых солей, которые идут на переработку для изготовления светящихся составов (см. радий). Представляется, что в данном случае индий оказывает влияние на увеличение фосфоресценции соли.

Т и т а н.

Титановые руды известны давно и давно обходились металлургами, как тугоплавкие и доставляющие осложнения в процессе выплавки чугуна, несмотря на то, что залежи их во многих случаях достигают значительных размеров при хорошем также содержании железа. В силу этого сам элемент титан казался настолько редким, что отнесение его на основании многочисленных аналитических данных к III декаде по распространению было неожиданным. С этой стороны отнесение его к группе редких и даже малораспространенных элементов является неправильным. Он принадлежит к числу немногих элементов, достаточно распространенных в земной коре и встречающихся в ней в достаточно богатых концентрациях в разных частях земной поверхности.

Но он редок пока что на рынке, он редок в своих фабриках и по добыче стоит на очень скромном месте по сравнению с другими гораздо менее распространенными элементами. Это обстоятельство сближает его с группой тех новых в промышленно-техническом отношении элементов, которые примыкают в свою очередь по ряду признаков к элементам редким.

Титан принадлежит к четвертой группе периодической системы. В промышленности является элементом новым. Применение, главным образом, направляется по двум линиям—металлургии и красочному делу. В металлургии он применяется в виде ферротитана, сплава титана с железом или ферро-карбо-титана, сплава углеродистого железа с титаном, а также и ферро-титана-кремния. Эти сплавы вводятся в сталь в виде присадок и служат преимущественно для полного раскисления металла. Попутно при этом удаляется из стали и азот, поскольку титан жадно соединяется с этим элементом. Перед алюминием в качестве раскислителя стали титан обладает тем преимуществом, что дает более жидкий и более легкоплавкий шлак. Именно, если глинозем плавится при 2050° , то двуокись титана плавится при 1570° , а соединение титана с железом типа— FeOTiO_2 и еще ниже. Для раскисления с помощью титана других металлов и сплавов готовятся купро-титан, титано-манган, который рекомендуется в качестве присадки к белым металлам, алюмотитан и другие. В литературе имеется указание, что титан помимо раскисления металла оказывает положительное действие на него и в ряде других направлений. Так отмечается, что сталь с титаном более однородна по своей микроструктуре, легче куется и легче тянется. Испытания на выносливость для титановой стали дают лучшие результаты, чем для обыкновенной углеродистой стали. Сталь получается более стойкой и против коррозии. Колебания в составе болванки, обработанной ферротитаном, меньше, чем для отливок без подобной обработки. Некоторые авторы констатируют, что примесь титана несколько уменьшает вредное действие сернистых включений в металле, способствуя более равномерному распылению их по всей массе металла. В силу этого сталь, обработанная титаном, идет преимущественно на более ответственные изделия—рельсы, плиты всякого рода, а также на отдельные части в автомобильном, железнодорожном деле и т. п. Титан в чугуне делает последний способным коваться, с другой стороны он действует также, как кремний, но сильнее его в отношении выделения графита. Во время войны делались опыты замены (частичной или полной) ферромарганца ферротитаном. Частичное замещение было удачным. Рельсы из титановой стали дольше противостоят снашиванию и, следовательно, более долговечны в работе. По американским данным на 1 т стали малоуглеродистой идет от 1 до 2 кг FeTi , а для средне-и высокоуглеродистой—3—6 кг.

Алюминиевые сплавы с титаном (1—2%) имеют увеличенную текучесть в расплавленном состоянии и уменьшенную способность к растрескиванию в форме. Вообще при прибавлении титана к алюминию свыше 1% увеличивается твердость сплава и стойкость его против коррозии.

В красочной промышленности известны так называемые титановые белила, которые идут на замену цинковых и свинцовых. Титановые белила в продаже представляют собою смесь нескольких компонентов: двуокиси титана, белого барита, окиси цинка и некоторого количества витерита. Так наз. титанокс состоит из 25% TiO_2 и 75% $BaSO_4$. По своим физическим и малярным свойствам титановые белила превосходят все известные до настоящего времени белые краски. Это видно из таблицы 9, где даны количественные показатели для ряда белых красок так, как они приводятся в специальной литературе:

ТАБЛИЦА 14.

Название краски	Укрывистость	Удельный вес	Белизна в% от $MgSO_3$ принятого за 100	Стоимость покрытия единицы поверхности.
Титановые белила . . .	2,71	3,13 (титано-кальц. краска)	—	—
Сернистый цинк аморф.	2,30	—	77,7	—
Титанокс	2,30	4,30	79,1	0,238
Свинцовые белила . . .	1,94	6,70	76,6	0,425
Окись цинка	1,90	5,66	76,2	0,294
Бланфикс	1,64	4,40	60,8	—

В связи со столь высокими показателями для титановой белой краски применение титановых белил расширяется, так как они обладают кроме того еще полной безвредностью для человеческого организма, как при процессе производства, так и в работе. Последнее особенно выгодно отличает их от свинцовых белил.

Эти две отрасли применения титана поглощают главную массу его мировой продукции, представление о которой дает таблица 10, где дана добыча в тоннах сырой титановой руды в трех главнейших странах—производительницах, в САСШ, в Канаде и в Норвегии. При этом надо отметить, что цифры этой таблицы приблизительны, так как сведения по добыче титановых руд сильно разнятся друг от друга в зависимости от источника. В данной таблице приведены

некоторые цифры наиболее близкие к средним значениям добычи по ряду источников.

ТАБЛИЦА 15.

Добыча титановых руд (в пересчете на TiO_2).

	Цена 1 кг руды		Цена 1 кг руды
1910 г.	—	1922 г.	4 700 т 1 р. 50 к.
1912 г.	3 500 т —	1923 г.	5 000 » —
1914 г.	3 000 » —	1924 г.	4 500 » —
1916 г.	—	—	—
1918 г.	—	1926 г.	10 700 » —
1919 г.	—	1927 г.	6 000 » —
1920 г.	2 500 т 1,5 руб.	—	—
1921 г.	1 200 » 1,21 р.	—	—

Другими областями применения титана является целый ряд отраслей, характеризующихся ниже.

Тугоплавкие материалы. Титан в виде природного рутила применяется для окраски глазурей и эмали. Для этого по большей части употребляют чистые сорта этого минерала. В таком случае получают разнообразные желтые оттенки в зависимости от количества прибавленного рутила. Обычно его прибавляют в эмаль в количестве от 0,5 до 5%. В эмали для искусственных зубов прибавляют рутила для придания последним натурального слегка желтоватого тона. Эмали с титаном прочны и стойки при высоких температурах.

Оксид титана применяется при изготовлении тугоплавких стекол и в частности примешивается в количестве 0,5—2% к кварцу при его плавлении. Эта прибавка, подобно аналогичной циркононой прибавке, делает изделия из плавленного кварца более устойчивыми против действия щелочей и высоких температур. Тугоплавкие стекла с присадкой титановой двуокиси устойчивы против „расстекловывания“ при высоких температурах. Двуокись титана, будучи примешана к фарфоровой массе, увеличивает ее усадку при обжиге, увеличивает механическую стойкость изделия из такой массы без заметного понижения электросопротивления вещества.

Благодаря высокой температуре плавления двуокиси титана (1560°), она употребляется для выделки огнеупорных кирпичей. Ильменит, природный минерал состава $FeO \cdot TiO_2$, применяется в

измельченном состоянии в качестве составной части пода в печах для пудлингования.

Военное дело. В военном деле титан в виде четыреххлористого применяется в качестве маскирующего средства для создания дымовых завес. Четыреххлористый титан представляет собой жидкость, которая, будучи распылена в воздухе, притягивает влагу и образует пятияводный гидрат ($TiCl_4 \cdot 5H_2O$). Этот гидрат, распадаясь под влиянием гидролиза, дает пары HCl и TiO_2 . Если в этот процесс ввести еще NH_3 , то образуется хлористый аммоний, который сильно увеличивает и густоту и устойчивость образовавшейся дымовой завесы. Конкурентами в этой области для четыреххлористого титана является четыреххлористый кремний и четыреххлористое олово.

Кроме того, в военном деле соединения титана применяются в пиротехнике. Здесь ими пользуются для увеличения силы света в процессе сгорания пиротехнических смесей. Вообще, некоторые соединения титана, как его низшие окислы, двуокись и карбид, применяются в световой технике. Именно эти соединения примешиваются в состав особых электродов дуговых ламп и дают очень яркий свет с очень богатым спектром. Известны, например, электроды, представляющие собою железную трубу, в которую упакована смесь, состоящая из магнитного железняка, 15—20% рутила и, примерно, такого же количества хромистого железняка. Здесь железо магнетита является основой для получения дуги, а окись титана прибавляется для интенсивности света.

Некоторыми авторами рекомендуется примешивание TiO_2 к составам для пропитывания колпачков газонакалильных ламп.

Текстильная промышленность. Здесь некоторые соли титана служат протравой для тканей. Так, хорошие результаты для окраски пряжи ализарином или другими веществами получаются при предварительной обработке ткани хлористым титаном и уксуснокислым натром или лимоннокислыми солями титана, щавелевокислыми и т. п. Соли окисного титана являются хорошими отбеливателями.

В кожевенной промышленности применяется преимущественно оксальт титана и калия ($K_2TiO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$). Он служит для свежеевыдубленного материала и в качестве протравы и для осаждения и связывания свободного танина. Применяемые для окраски кожи титановые соли не делают последнюю хрупкой, как это бывает при пользовании для окраски солями железа. Для получения желтокоричневой кожи, идущей на выделку ботинок, пользуются таннатом титана.

Прочие отрасли. В Америке взят патент на получение титанового цемента путем сплавления титанистой железной руды с известняком. Этот шлакообразный материал состоит из титаната кальция, алюмината и силиката кальция. Будучи тонко размолот, он по своим свойствам напоминает портландский цемент, превосходя его по скорости схватывания и по устойчивости против химических воздействий.

Некоторые природные титановые соединения идут в качестве драгоценных камней натуральных, а кроме того окись титана при-мешивается к смесям для изготовления искусственных драгоценных камней. Так смеси, состоящие из 93% Al_2O_3 , 1,5% Fe_2O_3 и 0,5% TiO_2 идут на изготовление искусственных сапфиров и рубинов при введении небольших количеств окиси хрома.

В абразивном деле пользуются изумрудами, содержащими небольшое количество титана, а также нитридом титана, который получается искусственно и обладает исключительной твердостью.

Этот же нитрид титана может применяться и в совсем другой отрасли, а именно в литейном деле. При присыпании изложниц и отливочных форм нитридом титана предупреждается прилипание песка к поверхности металла и поверхность отливок получается настолько чистой, что совершенно не нуждается в механической отделке. Это имеет большое значение при получении сложных отливок. Тот же нитрид титана, который может получаться путем восстановления титанового окисла углем при одновременном действии избытка азота, может служить источником, полупродуктом для получения аммиака хотя бы по реакции: $Ti_2N_2 + 4NaOH + H_2O + 2CuO = 2NH_3 + Cu_2O + 2Na_2TiO_3$, которая по патенту *Bosch'a* идет в автоклаве при $180^\circ C$.

Титановые соединения применяются, кроме того, в качестве катализаторов в ряде случаев органического синтеза и в крекинг-процессе для нефти. Пользуются при этом по большей части титановой двуокисью, которая для этих целей обычно готовится осаждением гидроокиси с помощью нашатырного спирта из растворов четыреххлористого титана с последующей дегидратацией около 350° . Природный рутил служит катализатором при получении эфира из спирта и кислоты. Ильменит, обработанный серной кислотой, до получения однородной компактной массы, по некоторым патентам рекомендуется в качестве контактирующего вещества для производства серной кислоты. Известен патент *F. W. Atock'a*, предложившего

окислять ароматические углеводороды, пропуская смесь их паров с воздухом над двуокисью титана.

На свойстве солей титана легко подвергаться в растворах гидролитическому расщеплению основано применение метатитановой кислоты с органическими красителями для получения прочных и красивых лаков.

В медицине сульфат титана и салицилат рекомендуется как средство против экземы, волчанки и т. п., а также при туберкулезе для внутреннего употребления.

Двуокисью титана рекомендуется некоторыми авторами пользоваться для выделения фосфорной кислоты по реакции $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{TiO}_2 = 3\text{CaTiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$, которая при температуре реакции плавится и может собираться отдельно. Титанат же кальция легко может быть переделан на любые соединения и соли титана.

Смесь соли титана и древесного экстракта представляет собою черного цвета вещество, которое может быть использовано как чернила.

Чистый металлический титан применяется при астрономических исследованиях в качестве стандарта для получения спектра.

Треххлористый титан в связи со своими восстановительными средствами находит применение в аналитической практике при определении железа, урана, ванадия и т. п. об'емным путем, и в особенности в совместном их присутствии.

Ц и р к о н и й.

По распространенности, по характеру своих руд, встречающихся значительными скоплениями, цирконий мог бы рассчитывать на гораздо большее практическое применение, нежели это имеет место сейчас. Причина этому лежит в несколько сложной переработке цирконовых руд и в трудности получения циркония в чистом виде.

Но если применение и добыча циркониевых соединений невелики по своим абсолютным цифрам, то в качественном отношении практическое использование циркония очень велико по своему разнообразию. И это разнообразие и многогранность практических применений циркония лучшим образом свидетельствует о тех больших возможностях, какие имеет в этом отношении этот элемент.

Добыча по годам для циркониевых руд распределяется в следующем виде (в метрических тоннах циркониевых минералов):

Т А Б Л И Ц А 16.

1902 г.	11,0 т	1914 г.	215 т
1903 г.	7,5 »	1915 г.	7 »
1904 г.	8,5 »	1916 г.	94 »
1905 г.	20,0 »	1917 г.	—
1906 г.	24,5 »	1918 г.	—
1907 г.	34,0 »	1919 г.	—
1908 г.	—	1920 г.	524 »
1909 г.	107,0 »	1921 г.	122 »
1910 г.	116,0 »	1922 г.	501 »
1911 г.	42,5 »	1923 г.	198 »
1912 г.	39,0 »	1924 г.	822 »
1913 г.	1015,0 »	1925 г.	—

При этом следует отметить, что цирконовые минералы добываются преимущественно из россыпей попутно с другими полезными ископаемыми и, главным образом, в Бразилии, в С.А.С.Ш., далее идет добыча в Индии и на Мадагаскаре.

Главной областью применения цирконовых соединений является отчасти свето-техника, а отчасти огнеупорные изделия всякого рода. В первой области цирконовые соединения применяются, благодаря своей очень большой испускательной в отношении света силе.

Здесь рекомендуется, например, применять и даже полностью заменять окись кальция окисью циркония при получении друммондова света. Азотнокислая окись циркония прибавляется к ториевой массе при изготовлении газокалильных колпачков. Одновременно с приданием колпачкам большей прочности увеличивается их светоотдача.

В сфере огнеупорных изделий окись циркония находит себе применение по ряду своих свойств. Она обладает температурой плавления около 3000° и не летуча при этих температурах. Температурный коэффициент расширения очень мал и равен всего лишь 0,00000084. Благодаря этому изделия из нее устойчивы против резких изменений температуры. Кроме того, та же окись устойчива и против раз'едающего действия расплавленных щелочей, металлов и кислот при высоких температурах. Особенно хорошо стоит против действия указанных агентов чистая окись циркония, так как примеси окиси титана, железа и кремнекислоты

понижают эту способность. Недостатком окиси циркония является в этом случае склонность образовывать нитриды и карбиды.

Для получения огнеупорного циркониевого материала сырой материал (может быть и чистый бадделейт—природная окись циркония) размалывается и смешивается с окисью магния, крахмалом, жидким стеклом, иногда с известью, тальком и т. п. Иногда в качестве связующего вещества применяется фосфорный ангидрид, а для металлургических печей вар или деготь. Все материалы должны быть свободны от Fe_2O_3 . Применение в качестве связующих соединений бора не рекомендуется, так как они дают продукт пористый и легко растрескивающийся. Цирконовые кирпичи делаются из тонко размолотого циркона (песок, содержащий 70—80% ZrO_2).

Набойки из подобного рода материала делаются и вполне оправдывают себя в металлургических печах всякого рода и в особенности в работающих при высоких температурах.

Из чистой окиси циркония делаются различные специальные сосуды, работающие при высоких температурах. В этом случае окись циркония тщательно измельчается, смешивается с различными связующими веществами, сушится и затем прокаливается сперва при 100° , затем при 500° и, наконец, при 1000 — 1200° , после чего изделие готово к употреблению.

Окись циркония применяется также в эмалевом деле вместо окиси олова. Она служит здесь в качестве наполнителя для эмали белого цвета. Преимущество здесь окиси циркония перед окисью олова или сурьмы, также применяющейся в этом деле, является полная ее неядовитость и большая устойчивость при резких переменах температуры. В подглазурных красках в фарфоровой промышленности ZrO_2 дает темно-фиолетовые оттенки.

Окись циркония вводится в кварцевое стекло для улучшения его механических качеств и для борьбы с „растекловыванием“ его. Частично в этом отношении окись циркония заменяется титановой двуокисью (см. применение титана). Цирконовое стекло обладает очень высокой температурой плавления и весьма малым коэффициентом расширения. Палочка из такого стекла длиной в 1 м при нагревании до 1000° расширяется только на 0,5 мм. Цирконовое стекло хороший и надежный изолятор.

ZrO_2 вообще является хорошим изолятором для электричества и хорошим тепловым изолятором. Но в смеси с редкими землями проводимость тока у ZrO_2 повышается с поднятием температуры

и поэтому такими смесями можно пользоваться для изготовления огнеупорных электродов в электрических печах высокой температуры.

Из других применений циркония можно назвать: цирконовые мембраны, употребляющиеся в граммофонах. Эти мембраны, изготовленные из сплава чистой безводной SiO_2 и TiO_2 с окисью циркония, при ударе не обладают способностью давать собственный тон, поэтому пользование ими в граммофонном деле обеспечивает получение чистого неискаженного звука.

Карбид циркона представляет собой весьма твердое тело, свободно режущее кварц. Кристаллы его могут употребляться вместо алмазов для резки стекла.

Основная уксуснокислая соль циркония или же смесь раствора какой-либо цирконовой соли с фосфатом натрия применяется в шелковом деле для утяжеления шелковых материй.

Медицина пользуется чистой окисью циркония в качестве пудры при открытых ранах. В рентгенотерапии окись циркония служит для изготовления препаратов, непроницаемых для рентгеновских лучей при просвечивании желудка и кишек. Препарат этот носит название *Kontrastin* и принимается пациентами внутрь. Он совершенно не ядовит.

Окись циркония так же, как и некоторые другие его соединения (силикат, карбонат, фосфат), применяется в качестве белой минеральной краски. Эта краска устойчива против сероводорода, кислых паров и щелочей. Ее особенно можно рекомендовать для окраски лабораторий и т. п. учреждений. Краска эта совершенно безвредна.

Сплавленная цирконовая окись по твердости лежит между кварцем и корундом. Она примешивается к полировальным и шлифовальным порошкам.

Мелко раздробленная окись циркония применяется в резиновой промышленности, где она рекомендуется для вулканизации каучука, сообщая последнему твердость и тягучесть. Имеются, кроме того, указания, что благодаря ZrO_2 вообще заметно ускоряется самый процесс вулканизации.

В последнее время в связи с эксплуатацией богатых цирконовых залежей в Бразилии на рынке появился так называемый цирконовый цемент, который рекомендуется для выкладки металлургических печей.

Цирконовый цемент получают так: смешивают сырую окись циркония с 50 и даже более процентами окиси циркония,

прокаленной при 1550° , после чего смесь еще раз обжигается при 1200° . Для придания массе пластичности к ней примешивают до 10% глины.

По американским данным металлургические печи, сложенные на таком цементе, работают дольше примерно на 25%.

Хлорид циркония при многих химических реакциях ведет себя точно так же, как и $AlCl_3$, почему и может заменять последний во многих случаях практики органической химии (реакции Фриделя-Крафтса).

Окись циркония может применяться в качестве катализатора в процессах расщепления алкоholes в oleфины и в альдегиды. При действии на муравьиную кислоту ZrO_2 разлагает ее с выделением CO . Из высших кислот она способствует образованию кетонов.

Природные соединения циркона применяются в качестве поделочных камней, а также как полудрагоценные камни. Так, прозрачные разности циркона, окрашенные в оранжевый и красный цвет, известны в продаже под именем гиацинтов, а бесцветные или дымчатые разности—под именем жаргонов.

Эти камни, отличающиеся значительной твердостью и прочностью и применяются в часовом деле для изготовления подшипников и других частей в механизмах, а также для нарезки тонких трубок.

Наконец, цирконий имеет применение в металлургии. Он применяется здесь в виде сплава с железом, носящего название ферроциркона и содержащего до 20% циркония. В этой области цирконий получил особенное распространение во время войны, т.-е. относительно недавно, а потому эта область применения циркония не может считаться достаточно изученной.

Некоторые исследователи очень рекомендуют цирконий, как прекрасный раскислитель и деазотизатор для стали, а также, как элемент, обезвреживающий дурное влияние на металл серы и фосфора, сообщающий отливкам ровную структуру и т. п. По другим данным цирконий, наоборот, увеличивает ликвацию металла и соединения его часто не уходят в шлак, а остаются в стали в виде светло-желтых включений. В Америке во время войны цирконий употребляли для обработки никелевых сталей, которые затем шли на изготовление броневых плит. Благодаря большому сродству своему к кислороду и азоту, цирконий почти нацело выгорает во время присадки его к стали и в металле его остается очень мало.

В силу большого сродства к кислороду цирконий способствует усвоению металлом кремния.

Известны также сплавы циркония с другими металлами. Так патентованный в Америке сплав „куперит“, содержащий от 20—30% циркония с никелем и кобальтом, рекомендуется, как устойчивый против кислот и атмосферных влияний. Этот сплав считается конкурентом стеллитов.

Точно также рекомендуется небольшие количества циркония вводить в алюминий для увеличения устойчивости последнего против коррозии, и в частности против действия морской воды.

Кроме того в литературе имеются указания, что введение до 1% циркония к высокохромистой стали облегчает ее механическую обработку, не уменьшая их устойчивости против коррозии.

Имеются упоминания, что гидроокись циркония может служить для осветления сточных вод, а основная азотнокислая соль вместе с легко окисляющимся металлом может служить в качестве порошка для вспышки, употребляющегося в фотографии.

Гафний.

Этот элемент является самым молодым в технике. Он был открыт только в 1923 г. в циркониевых минералах. По своему распространению он принадлежит к VI декаде, т.е. содержание его в земной коре больше, нежели мышьяка, сурьмы и серебра, элементов из VII декады по распространению. Столь позднее его открытие может быть объяснено его исключительной химической близостью к цирконию, от которого он отделяется лишь с помощью дробной кристаллизации их солей.

Атомный вес гафния равен 178,6. Температура плавления его около 2325°. В чистом виде он куется, прокатывается и напоминает по своим физико-механическим свойствам медь. Уд. вес гафния определяется в 12,1.

Окись гафния (HfO_2) белого цвета тело с уд. в., равным 9,67, с температурой плавления около 2800°.

Он обладает большой электроноиспускательной способностью при высоких температурах подобно торию и цирконию. Отсюда его главнейшие области практического применения—рентгенотехника и электротехника.

Из металлического гафния предложено выделять антикатоды в рентгеновских трубках, причем рекомендуется или покрывать

гафнием вольфрамовый антикатод или пользоваться для этой же цели нитридом гафния, представляющего собой очень тугоплавкое тело, электропроводность которого близка к чистому металлу.

Окись гафния рекомендуется применять вместо окиси тория в качестве средства против рекристаллизации при приготовлении вольфрамовых нитей в лампах накаливания.

Т о р и й.

Торий является отцом второго радиоактивного семейства—ториевого и в этом отношении этот элемент аналогичен урану. Но это семейство менее известно в общежитии, нежели урановое, так как в нем нет такого блестящего представителя радиоактивных веществ, как радий. Сам же торий имеет более известное применение в практике, нежели уран. Поэтому, если урановые руды добываются теперь исключительно ради извлечения из них радия, то ториевые минералы добываются для получения, именно, ториевых соединений и, редкие земли, мезоторий, которые при этом получаются, являются полезными отходами при добыче тория. Хотя существует несколько минералов, содержащих торий, но добывается с промышленными целями один—монацит, представляющий собою фосфат церия, в котором часть церия замещена другими элементами из группы редких земель и торием. Добывается он из россыпей в Бразилии и Индии главным образом.

Мировая добыча монацита характеризуется следующей таблицей, в которой приведены суммарные данные добычи в метротоннах в главнейших странах производительницах—Индии, вместе с Цейлоном, Бразилии и С. А. С. Ш.

ТАБЛИЦА 17.

Год.	Метр. тонн.	Год.	Метр. тонн.
1893	70	1903	3 750
1894	250	1904	5 230
1895	790	1905	5 100
1896	15	1906	4 780
1897	20	1907	4 700
1898	1 100	1908	5 180
1899	1 500	1909	6 740
1900	1 950	1910	5 500
1901	2 020	1911	4 450
1902	1 600	1912	4 480

Год.	Метр. тонн.	Год.	Метр. тонн.
1913	2 650	1919	2 250
1914	1 790	1920	2 900
1915	1 560	1921	1 690
1916	1 300	1922	350
1917	3 100	1923	250
1918	2 600	1924	660

Главная масса (почти все) добываемого монацита перерабатывается на нитрат тория для целей газо- и керосино-калильного освещения.

Изменение цены за 1 кг нитрата тория дано в таблице № 18, где приведены цифры стоимости, начиная с конца прошлого столетия, когда соответствующее производство только начало развиваться.

ТАБЛИЦА 18.

Г О Д Ы.	1894	1895	1896	1897	1898	1900	1904	1907	1909	1914	1919
Цена за 1 кг в марках	2000	900	150	60	40	34	43	34	18	23	86

1 кг нитрата тория дает 500—600 шт. колпачков лучшего сорта
700—800 шт. „ среднего „
и 1000 шт. „ дешевого „

Металлический торий применяется 1) в качестве присадки к вольфраму, из которого готовятся нити для ламп накаливания, 2) в качестве антикатада в рентгентехнике. Он дает здесь на 25% больше лучей, чем вольфрам, причем лучи обладают большей жесткостью, 3) в производстве нитей в трехэлектродных вакуум-трубках для радиотелефонии.

Из окиси тория делаются специальные свечи, употребляющиеся в прожекторах и больших фонарях.

Соли тория применяются в качестве примеси к магниевой вспышке для уменьшения дыма.

Кроме того, торий применяется как катализатор. В области органической химии окись тория рекомендуют применять при получении из алкоголей олефинов. В качестве водоотнимающего катализатора окись тория может быть поставлена в один ряд с

Al_2O_3 и W_2O_5 . Из муравьиной кислоты окись тория выделяет CO , а из высших кислот дает с хорошими выходами обыкновенные и смешанные эфиры.

В медицине торий в виде своих солей применяется при кожных болезнях, при туберкулезе. Окись тория применяется, как контрастное средство при рентгеноскопии. Некоторые специальные препараты тория применяются при лечении белокровия.

Германий.

Этот металл является аналогом олова. Он представляет собой серебристо-белого цвета вещество, кристаллизующееся в правильной системе и очень хрупкое. Температура плавления его равна $958,5^\circ$, температура кипения несколько выше (около 1350°). Уд. вес его—5,46. Встречается несколько минералов, заключающих в своем составе германий,—это редкие минералы—аргиродит ($4Ag_2SGeSe_2$) и конфильдит ($4Ag_2S(GeSn)S$), но извлекать его возможно только в качестве примеси к некоторым цинковым обманкам.

Применение германия ограниченное. Именно его употребляют в виде солей в медицине, в качестве средства против злокачественного малокровия.

В радио-технике им пользуются как элементом с максимальным электросопротивлением.

Имеются работы, посвященные исследованию сплавов германия с алюминием. Установлено, что германий по своему действию на алюминий напоминает кремний и отчасти олово.

Рекомендуется некоторым авторам замена кремнекислоты в стекле окисью германия (GeO_2). Это дает возможность легче получать строго однородное по своим свойствам стекло и более чистое.

Продается германий в виде двуокиси, один грамм которой расценивается от 5 до 10 долларов.

О л о в о.

Олово известно людям еще с доисторических времен, но степень распространенности его в земной коре очень ограничена; наличие мощных месторождений заставляет причислить его к элементам, тяготеющим к группе редких. Главным применением его в

древности было соединение с медью для приготовления бронз. В настоящее время олово применяется в очень многих областях промышленности и высоко ценится. Добыча его, непрерывно возрастающая, теперь останавливается в своем росте, благодаря отсутствию надлежащих месторождений. Представление о росте потребления олова и цен на него дает диаграмма (рис. 7), охватывающая эту сторону еще с середины прошлого столетия.

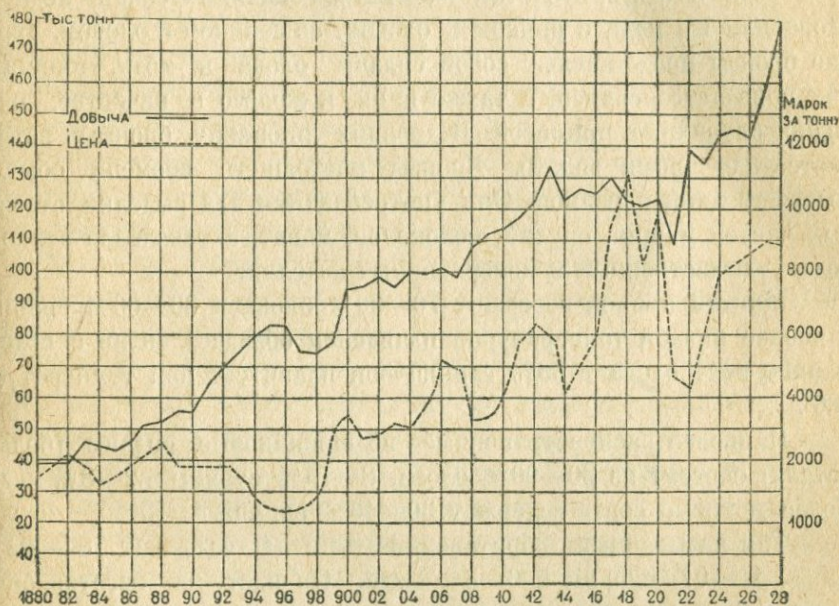


Рис. 7. Мировая добыча и цена олова.

Что же касается потребления и использования олова, то по американским данным в 1917 году оно распределялось между отдельными отраслями таким образом:

Металлическое олово или третник	36,20%
Припой	22,30%
Баббиты и подшипниковые металлы	14,16%
Бронзы	6,29%
Фольга	5,24%
Сжимающиеся тубы (для краски, клея и т. п.)	2,75%
Белый металл	2,30%
На лужение	2,50%
Химические применения	2,22%
Прочее	6,04%

Из олова выделываются изделия всякого рода, но олово в очень редких случаях в силу своей большой мягкости употребляется в чистом виде. Обычно оно сплавляется с другими металлами, из которых чаще всего применяется свинец. Так, посуда обычно содержит до 10% свинца, детские игрушки значительно больше, до 50%, а органичные трубы до 30%.

Очень распространенный оловосодержащий материал для всякого рода изделий, это—так называемая—бронза—сплав меди и олова или же меди с цинком и оловом, со свинцом и оловом. Древние бронзы представляют собой сплавы олова и меди, иногда в них попадает свинец, а также цинк и железо в качестве, очевидно, случайных примесей. В древних японских бронзах встречается серебро и золото. Бронзы настоящего времени обычно содержат цинк и свинец. Они употребляются для выделки отдельных частей машин, орудий, колоколов, монет, а также для всякого рода художественных и декоративных изделий.

Мягкий припой содержит 70—30% олова и 30—60% свинца, наиболее низкой температурой плавления обладает сплав с содержанием 34% олова и 66% свинца—он плавится при температуре 180°.

Наиболее распространенные подшипниковые сплавы (белый металл) состоят из 80—90% олова, 8—15% сурьмы и 2—8% меди. Более дешевые сорта содержат 30—40% свинца.

Так называемый „британский металл“ содержит 85—94% олова, 4—10% сурьмы и 0—3% меди. Он идет на изготовление домашней посуды всякого рода.

Металлическое олово прекрасно прокатывается в очень тонкие листы и в виде фольги имеет очень широкое применение. Им же покрывают другие металлы и тогда получают жечь. Обычно это бывает железо, покрытое тонким, но сплошным слоем олова. Оно служит для изготовления всякого рода изделий, которые должны быть устойчивы против ржавления. Покрываются металлическим оловом и другие предметы в тех же целях—чайники самовары, посуда и т. п.

Но, кроме того, олово имеет применение и в виде своих солей.

Так, окись олова SnO_2 употребляется в больших размерах в качестве наполнителя для эмалей и глазурей. Она делает их молочно-белыми и непрозрачными.

Хлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ служит для протравы при крашении тканей, а также в качестве сильного восстановителя при-

меняется в практике аналитической химии. В качестве же сильного восстановителя эта соль употребляется при фабрикации легких органических красителей и одновременно эта соль является исходным материалом для получения других соединений олова.

Четыреххлористое олово служит для утяжеления шелка и в качестве протравы.

Двойное соединение четыреххлористого олова и хлористого аммония (так называемого пинкзальц) применяется в качестве красителя—карминлак, золотой пурпур и т. п. и в качестве катализатора при хлорировании.

Черная закись олова SnO служит в качестве сильного восстановителя в печатании красками в текстильном деле; будучи прибавлена к стеклу, она сообщает ему рубиновый цвет, а также закись олова употребляется в качестве катализатора при получении формальдегида из муравьиной кислоты.

Серпистое олово служит для бронзирования различных предметов. Благодаря внешнему сходству по цвету с золотом, оно получило в общежитии название сусального золота.

В связи с тем, что цены на олово поднимались все время и старые известные месторождения его постепенно вырабатывались, промышленники и техники начали искать ему заменителей во всех тех отраслях, в каких оно имело и имеет применение. И современная техника может уже обходиться без него, так как даже в наиболее ответственной отрасли его применения в подшипниковых сплавах найдены заменители для олова—в виде щелочноземельных и щелочных металлов. Другие заменители указаны при описании применения соответствующих металлов—циркония, сурьмы, титана, кадмия и других.

В а н а д и й.

Хотя ванадий и был открыт относительно давно и является довольно распространенным элементом в земной коре, промышленное применение он получил недавно, главным образом, уже в текущем столетии, после того, как были произведены первые исследования ванадиевой стали. В настоящее время интерес со стороны промышленности и техники к ванадию чрезвычайно велик, ванадиевые руды тщательно разыскиваются, и он попутно добывается в значительных количествах из руд других металлов.

Металлический ванадий в чистом виде получить крайне трудно, поскольку он легко соединяется с рядом других элементов, как

углерод, кислород и др. Он серебристо-белого цвета, у. в.—5,5. Принадлежит к V группе Периодической системы элементов. Т. плавл. = $\sim 1700^\circ$. Соляная кислота на него не действует. Он растворяется в азотной, концентрированной серной и в расплавленных едких щелочах. Главной областью применения ванадия можно считать металлургию, но за последнее время он стал приобретать значение и в химической и смежных с ней отраслях в качестве катализатора.

В металлургии ванадий применяется при изготовлении специальных сталей. Для этого используется специально изготавливаемый преимущественно в электропечах сплав—феррованадий. Этот сплав представляет собою металл, состоящий кроме железа из 30—40% ванадия, 0,5% углерода, 1% кремния, 2% алюминия и 0,1% серы и столько же фосфора.

В обычной углеродистой стали ванадий увеличивает временное сопротивление образца и предел упругости металла. Ванадий делает металл значительно более вязким. Ванадиевая сталь применяется в инструментальной, автомобильной и авиационной технике. Она позволяет за счет повышения упругих качеств стали уменьшать поперечные сечения изделий, а следовательно и их вес.

Кроме того, ванадий вводится в сталь одновременно с другими присадками. Так, известны стали хромованадиевые, хромоникельванадиевые, хромовольфрамованадиевые и т. п. Как и в случае углеродистых сталей, ванадий в этих сталях прежде всего способствует хорошему раскислению металла. Поэтому иногда в практике встречаются стали под названием ванадиевых, но содержание в них ванадия по анализу ничтожно мало—ванадий, хорошо раскислив металл, ушел в шлак. Сложные ванадиевые стали употребляются для специальных целей. В этих сталях за счет прибавки ванадия оказывается возможным понизить содержание других примесей при сохранении тех же механических свойств изделия. Эти стали в особенности часто применяются в изделиях, подверженных переменной нагрузке, толчкам и ударам. Вязкость, сообщаемая металлу ванадием, и здесь позволяет применять относительно легкие по весу конструкции. Сложные ванадиевые стали применяются, кроме того, для изготовления броневых плит, а также и бронебойных снарядов. Примесь 3% ванадия к алюминию, почти не увеличивая веса последнего, дает значительное улучшение механических свойств.

Ванадий в этой важной отрасли хозяйства занял настолько прочное место, что Форд имел основание сказать, что „без ванадиевой стали был бы невозможен его автомобиль“.

В химической отрасли промышленности ванадий употребляется в виде своих соединений. Самым важным здесь его применением является использование его в качестве катализатора. В виде своей пятиокиси ванадий является очень сильным окислительным катализатором; в его присутствии многие органические вещества окисляются непосредственно кислородом воздуха, как например, винный спирт легко окисляется в уксусный альдегид и кислоту. При посредстве V_2O_5 хлоргидрат анилина дает черный анили. Это превращение применяется в технике. Точно также сахар окисляется с помощью V_2O_5 при обыкновенной температуре непосредственно в щавелевую кислоту без примеси промежуточных продуктов. Пятиокисью ванадия пользуются также при окислении ароматических алкоголей в альдегиды и т. п.

Наибольшее же практическое значение ванадий приобретает в качестве катализатора при окислении сернистого ангидрида в серный при сернокислотном производстве. Здесь ванадий даже вытесняет платину, поскольку он обладает двумя существенными перед ней преимуществами, хотя контактирует он и несколько медленнее платины. Именно, ванадиевый катализатор, во-первых, значительно дешевле платины, а во-вторых он не требует в своей работе таких предосторожностей, как последняя. Он устойчив по отношению к контактными ядам. В этой области пользуются чистой ванадиевой кислотой, но чаще, по данным последних исследований, сложными соединениями ванадия. Такими являются ванадаты железа, серебра, меди и т. п. Но самым лучшим ванадиевым катализатором литература признает силикатно-ванадиевые массы, приготовление которых различно. Эти массы дают лучший процент превращения SO_2 в SO_3 , доходящий до 97—99%, наилучшая температура контактирования при них лежит в пределах 400—450° и на эти катализаторы не действует ни HCl, HF, As, Se и др. По данным некоторых исследователей отрицательно влияют на действие подобных каталитических масс только пары воды и некоторых органических веществ. Ванадаты железа, серебра и т. п. действуют значительно хуже, их свойства хуже свойств платины, как в отношении % превращения, так и по другим показателям и в частности температуре превращения.

Из других применений ванадия следует отметить следующие. В фотографии соли ванадия применяются для тонирования бромосеребряной бумаги в зеленый цвет. Раствор ванадиевой соли, разбавленный водой и восстановленный цинком в горячей серной кислоте до закисной формы ванадия, является очень сильным проявителем. Ванадиевые соли свето-чувствительны, особенно ванадиево-калиевая соль винной кислоты, получаемая обработкой ванадиевого ангидрида раствором кислой виннокалиевой соли. Бумаги, приготовленные с этой солью, хорошо сохраняются.

В керамике ванадий в виде пятиокиси и других соединений употребляется как краситель. В этой области известна так называемая ванадиевая бронза золотисто-желтого цвета, имеющая состав HVO_3 . Патентовано применение ванадия и его сплавов вместо свинца в аккумуляторах. Там же указывается, что растворы ванадиевых солей могут заменить серную кислоту.

Смешение растворов ванадиевой соли и галловой кислоты дает раствор черного цвета, которым можно пользоваться, как чернилами, устойчивыми против действия кислот, щелочей и т. п.

В медицине ванадий употребляется в виде пятиокиси ванадия, как средство против туберкулеза и как наружное при язвах. Метаванадат натрия дается при малокровии, хроническом ревматизме и диабете.

Мировая добыча ванадия неуклонно растет, что и видно из прилагаемой таблицы добычи ванадия. Но эта таблица не отражает истинного положения вещей, так как ванадий имеет, во-первых, большое военное значение (орудийная сталь) и добыча его держится естественно в секрете, а во-вторых, в особенности в последнее время, значительные количества ванадия стали добываться не из собственно ванадиевых руд, а попутно при обработке фосфористых и титанистых руд (переработка ванадиевых шлаков). Кроме того, в статистических сводках очень часто дается суммарная добыча ванадиевых руд, концентратов и т. п., а не чистого металлического ванадия. В силу этого значение прилагаемой таблицы относительное и говорит лишь о минимальных цифрах добычи металла на известных месторождениях (см. таб. 19 на стр. 83).

Что же касается цены, то представление о ней дает следующая таблица (№ 20) изменения средней годовой цен за 1 кг металлического ванадия в феррованадие с 35—40% v за последние годы в пересчете на золотой рубль.

ТАБЛИЦА 19.

Год.	Метр тонн.	Год.	Метр. тонн.
1907	3	1919	700
1910	125	1920	1 600
1913	620	1921	460
1914	520	1922	250
1915	1 300	1923	600
1916	1 200	1924	1 100
1917	1 200	1925	620
1918	500	1926	2 000

ТАБЛИЦА 20.

Год.	1911	1914	1916	1917	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1930 (½)
Цена	17,0	10,30	15,30	15,30	25,40	50,70	25,75	18,60	17,55	18,96	16,60	14,25

Тантал и ниобий.

Оба эти элемента являются спутниками, так как минералы, содержащие их, являются большей частью смесями изоморфных солей этих элементов. Статистики добычи этих минералов не существует сколько-нибудь точной, так как сами месторождения их работают не регулярно, несмотря на очень интересные и уже признанные промышленностью свойства хотя бы тантала. Примерная потребность в тантале в год определяется некоторыми авторами около 5—6 т металла. Стоимость металлического тантала определяется в 300—400 долларов за 1 кг.

Добыча минералов производится в САСШ и в Австралии, где имеются значительные скопления колумбита, содержащего до 35% Ta_2O_5 .

Тантал представляет собой металл платино-белого цвета в полированном виде, а покрытый тонким слоем окиси—синестального цвета. Температура плавления его 3100° и удельный вес 16,6. Он жадно соединяется с азотом и водородом при высоких температурах, адсорбируя их в количестве до 750 собственных объемов.

На него не действуют по опытам, ведшимся в течение 50 дней, следующие химические агенты—концентрированная и разведенная серная кислота, соляная, царская водка, ледяная уксусная кислота, 10%-и 50%-муравьиная кислота, 10%-щавелевая кислота, 85%-ная HPO_4 , 5-ти процентная карболовая, 20%-ный раствор уксусно-кислого натра и 10%-раствор едкого калия. Тантал быстро поддается действию лишь смеси HF и HNO_3 .

Практически тантал стал применяться только с начала текущего столетия в виде металлической нити в лампах накаливания, которая затем была вытеснена из употребления вольфрамовой нитью.

Имеются указания, что присадка тантала к стали повышает ее твердость и поднимает одновременно вязкость. Препятствием к распространению в данном случае является, конечно, высокая стоимость тантала. Но последнее имеет меньшее значение в дорогих изделиях и, в последнее время, поэтому появились образцы сверх-твердых сплавов с содержанием тантала. Наряду с вольфрамом тантал и ниобий занимают в этом сплаве почетное место. Так, анализ, сообщаемый одной из фирм, готовящих подобные сплавы, дает такой состав этого сверхтвердого сплава:

Ta и Nb — 22,50%	Cr — 0,24%
W — 66,66%	C — 1,42%
Mo — 1,83%	Fe — 7,35%

В силу стойкости против коррозии тантал применяется также при выделке наконечников для так называемых вечных перьев и в производстве зубоорудийных инструментов, хирургических инструментов и т. п.

Кроме того, описываются сплавы тантала с другими металлами—присадка небольших количеств тантала к никелю дает кислотоупорный сплав с увеличенной способностью растягиваться и коваться. Сплав Ta с Ni (30% Ta) не магнитен и не окисляется при высокой температуре. Фирма Сименс и Гальске в Германии запатентовала сплавы тантала и меди, по своему внешнему виду напоминающие золото и обладающие прекрасными механическими свойствами, а также устойчивостью в отношении химической коррозии.

Рекомендуются электроды для осаждения из тантала при электролизе серебра, золота, платины и других металлов. Эти

электроды не растворяются в царской водке и, следовательно, позволяют отделять таким образом указанные элементы.

Танталовая проволока и жечь применяются в катодных трубках, где тантал обладает тем преимуществом, что, поглощая газы, он поддерживает пустоту трубки.

Интересно применение тантала в качестве выпрямителя переменного тока. Оказывается, что если полоски свинца и тантала погрузить в раствор серной кислоты уд. в. 1,2 и соединить их с источником переменного тока, то течение тока в одном направлении прекращается совершенно. Получается таким образом пульсирующий постоянный ток. Но для работы этой очень простой установки необходимо понижение напряжения тока в цепи до 15—20 вольт.

Ниобий применяется в виде присадки от 0,1 до 10% в вольфрам при переделе его на проволоку.

МЫШЬЯК.

Мышьяк относится к числу элементов, известных очень давно. Металлический или правильное элементарный мышьяк был уже известен людям в XIII веке. В очень рассеянном состоянии он встречается во многих веществах в земной коре и в частности в тех, которые связаны так или иначе с органическим миром.

Применение мышьяка имеет место преимущественно в виде соединений, и элементарный мышьяк имеет очень ограниченное использование. Он дает сплавы со многими металлами, но в подавляющем большинстве случаев эти сплавы обладают дурными механическими свойствами, и примесь мышьяка к железу, меди и т. п. считается вредной. Даже пониженные количества мышьяка (сотые доли процента) ухудшают качество железа. Примесь к меди 2% мышьяка делает ее хладно-ломкой, но содержание 0,4—0,5% способствует получению более плотной отливки. Сплав свинца с мышьяком применяется при производстве дроби. Этот сплав содержит от 0,3 до 1% мышьяка. Последний способствует приданию твердости изделию, а кроме того способствует лучшему получению из расплавленного свинца шаровидных капель.

Мышьяковистая кислота применяется в разных отраслях техники. В стекольной промышленности ею пользуются для обесцвечивания стекла. Она способствует удалению из стекла зеленоватой окраски от железа и фиолетовой от марганца. При варке стекла она зачастую

целиком улетучивается, произведя свое действие. При этом не исключена возможность попадания ее в заводское помещение, что является очень вредным для рабочего персонала, так как мышьяковистая кислота и ее соединения являются очень сильным ядом.

Арсенит калия применяется как восстановитель для серебра при производстве зеркал. В качестве консервирующего средства мышьяковистая кислота имеет применение в кожевенном и меховом деле.

Медные соли мышьяковистой кислоты, известные под именем зелени Шееле или Швейнфуртской зелени $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2]$ применяются как краски для бумаги, тканей и т. п. Но, в виду их исключительной вредности, применение этих солей воспрещается. В силу ядовитости соли мышьяковистой кислоты применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Кроме того, ими же пользуются для борьбы с сорными травами, опрыскивание которых раствором мышьяковистых солей их уничтожает.

Мышьяковая кислота применяется при приготовлении фуксина, но и здесь в силу ядовитости для организма соединений мышьяка обыкновенно мышьяковую кислоту заменяют другими не ядовитыми окисляющими веществами. Кроме этого, мышьяковая кислота применяется при переработке хинолина на различные соединения лекарственного порядка и краски. Иногда соли мышьяковой кислоты применяются в качестве протравы в крашении.

Сернистые соединения мышьяка применяются в кожевенном деле, как средство для удаления волоса. Реальгар, As_2S_2 как природный, так и искусственный, применяется в пиротехнике, где он служит для получения белого огня.

Мышьяковистые препараты отличаются последовательно падением ядовитости, начиная от мышьяковистого водорода, наиболее сильно ядовитого соединения, через мышьяковистые и мышьяковые соединения и до сернистого мышьяка, который наименее ядовит. Но ядовиты эти соединения только при условии действия их в очень больших дозах, очень малые дозы тех же соединений, наоборот, действуют на развитие организмов даже благоприятно, почему лечение мышьяковыми препаратами и является очень распространенным в медицине.

Известное средство против луэса—сальварсан—неосальварсан и т. п. содержит в своем составе соединения мышьяковистой кислоты.

Соли мышьяка (арсенат натрия, свинца и т. п.) применяются за последние 20—25 лет со все возрастающим успехом для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве—долгоносиком, филоксерой

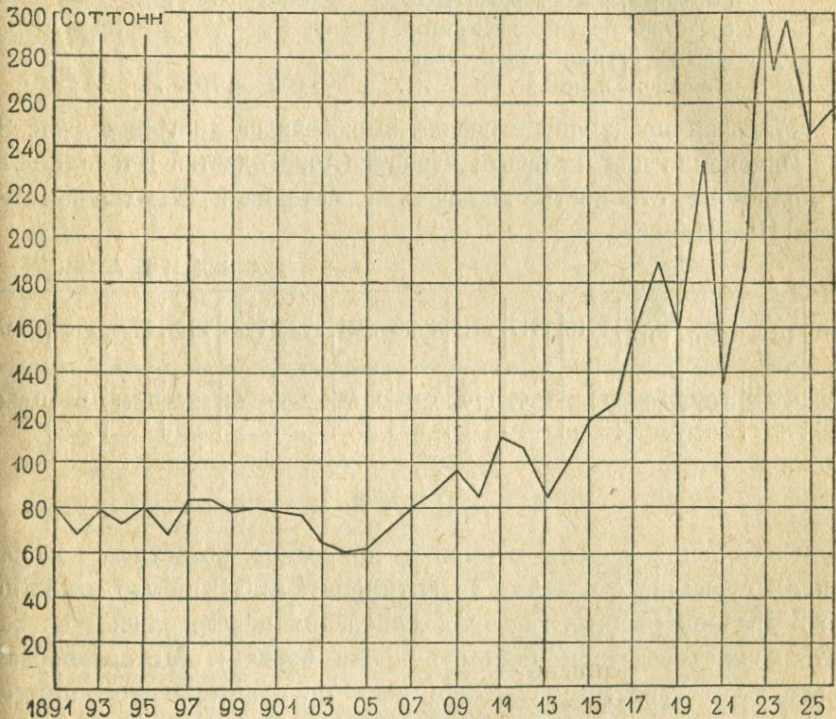


Рис. 8. Мировая добыча мышьяка.

и т. п. Опрыскивание посадок растворами, содержащими соединения мышьяка, является прекрасной защитой растений от вредных насекомых.

Мышьяковистые соли точно также применяются в скотоводческом деле, где ими пользуются для борьбы с появлением червей во всякого рода продуктах. Замечено при этом, что скот, получающий с пищей небольшие дозы мышьяка, отличается большей выносливостью и более выгодным внешним видом.

Со времени империалистической войны мышьяковистые соединения получили известность в качестве составной части

удушающих газов, т.-е. стали одним из главнейших средств так называемой химической войны.

Потребление мышьяка и его соединений в САСШ распределяется, по литературным данным, в таком виде:

стеклоделие	2 500 — 3000 т.
скотоводческое дело	1 500 т.
фармацевтика, краски и т. п.	500 т.
средство против насекомых, против сорных трав, сплавы с свинцом и пр.	5 000 — 9 000 т.

Мировая продукция мышьяка выражена на диаграмме, рис. 8.

Изменение цен на белый мышьяк (As_2O_3) дается в таблице 21, где приведена стоимость килограмма материала в долларах по ценам Нью-Йорка.

ТАБЛИЦА 21.

Год	1901-1905	1906-1910	1910-1915	1916	1917	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Цена	0,062	0,069	0,060	0,127	0,259	0,198	0,275	0,165	0,235	0,264	0,213	0,068	0,084	0,084

Сурьма.

Соединение сурьмы и именно природное, известное под названием сурьяного блеска или антимонита (Sb_2S_3) было известно еще в древнем Египте, где этим минералом пользовались, как косметическим средством (для сурмления бровей). Металлическая сурьма была известна в средние века, но промышленное применение она начала находить значительно позднее. Первой областью ее применения была медицина, где применяются соли сурьмы.

Сурьма представляет собою металлического вида тело оловянно-белого цвета, очень твердое и очень хрупкое. Удельный вес чистой сурьмы 6,8, точка плавления 630° . В чистом виде она имеет очень ограниченное применение в лабораторной практике, употребляются почти исключительно ее сплавы с другими металлами. Эти сплавы отличаются твердостью. Наиболее известны—сплав сурьмы и свинца, так называемый гартблей. Он содержит от 10 до 25% сурьмы и применяется в тех случаях, когда необходим твердый свинец. Из него выделяются части химических аппаратов—краны, части насосов и т. п., а также пули, начинка гранат, дробь и т. д. Британский металл представляет собой сплав,

состоящий из 90—92% сурьмы, 8—9% олова и 0—3% меди. Он применяется для выделки домашней утвари. Типографский металл является сплавом свинца с 15—25% сурьмы и 10—20% олова. Кроме того, сурьма в переменных, обычно небольших количествах вводится в ряд других специальных сплавов, как сплавы алюминия и др. Баббиты также содержат до 10% сурьмы. Известен своим пурпурово-золотым цветом декоративный сплав сурьмы с медью, имеющий состав Cu_2Sb (regulus veneris).

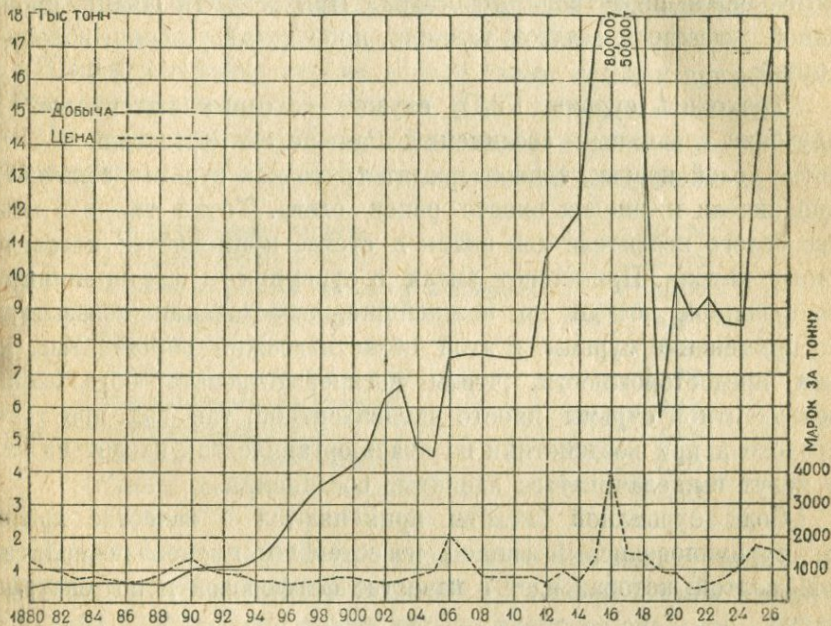


Рис. 9. Мировая добыча и цена сурьмы.

Из соединений сурьмы в практике находят себе применение очень многие. Так, треххлористая сурьма, служащая во многих случаях источником получения других соединений сурьмы, применяется в смеси с водой и оливковым маслом для воронения железных и стальных материалов.

Состав из 15 г хлористой сурьмы, 45 г винной кислоты, 15 г уксусной кислоты в 100 г воды, по литературным данным, можно применять для рельефного травления алюминиевых пластинок.

Пятихлористая сурьма, легко распадающаяся на $SbCl_3$ и Cl_2 , служит передатчиком хлора при хлорировании органических веществ.

Фтористая сурьма, преимущественно в виде двойных соединений с солями щелочных материалов, применяется в текстильной промышленности в качестве протравы, а также для фиксации таннина на хлопчато-бумажной ткани. Наиболее употребительны здесь SbF_3 , $NaCl$; SbF_3KCl ; SbF_3NH_4Cl . Эти соединения заменяют более дорогой шпательный камень. Из других соединений сурьмы, для тех же целей применяются молочнокислые соединения. При смешении водных растворов этих солей с таннином тотчас же на ткани образуются белые нерастворимые осадки. При лежании ткани, пропитанной указанным осадком таннина, происходит усвоение волокном таннина.

Трехокись сурьмы Sb_2O_3 служит исходным материалом для получения сурьмяных соединений. Раньше ею пользовались в качестве белой краски, теперь вводят трехокись сурьмы в качестве наполнителя в эмалях вместо окиси олова. Точно также в качестве белого красителя для эмали и стекла применяется метаантимониа́т натрия. Применяют эмали с сурьмяными соединениями и для кухонной посуды, но позднейшие исследования показывают, что применение сурьмы в этой области должно обставляться мерами предосторожности, чтобы воспрепятствовать образованию трехвалентной сурьмы вместо пятивалентной, так как при таком переходе и при воздействии на эмаль органических кислот из эмали могут выщелачиваться ядовитые соединения.

Соли сурьмяной кислоты применяются в качестве красок. Так, сурьмяновокислый свинец известен под именем неаполитанской желтой, которая идет в качестве фарфоровой и подглазурной краски.

Трехсернистая сурьма, получаемая выплавлением соответствующего минерала из сурьмяных руд, содержащая до 97% Sb_2S_3 и известная под именем *antimonum crudum*, применяется в фейерверках для получения белого пламени, в стеклоделии для окраски стекла в рубиновый цвет и спичечном деле.

Смесь окисной и сернистой сурьмы— $Sb_2O_5 \cdot 2Sb_2S_3$ применяется в качестве красной краски.

Пятисернистая сурьма или точнее специальный сурьмяный препарат, состоящий преимущественно из Sb_2S_5 и известный под названием „Гольдшвэфель“, применяется в резиновой промышленности для окраски каучука одновременно с его вулканизацией.

Но надо отметить, что широкое применение сурьмяных соединений на практике ведет к отравлениям рабочих, имеющих дело с

сурьмяными соединениями, если не принимать соответствующих мер предосторожности. Именно, отмечается, что при частом хроническом соприкосновении с сурьмяными препаратами получают внутренние изъязвления, а также гнойные образования на коже.

Сурьмяные соли применяются в фотографии. Так, соль Шлиппе ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) употребляется для усиления негативов и для тонирования бромо-и хлоросеребряных отпечатков. При пользовании раствором этой соли получают отпечатки краснокоричневого тона.

В электротехнике сурьма в виде своих сплавов применяется для выделки пластинок для батарей и для покрывки кабелей.

По американским данным потребление сурьмы и ее соединений распределяется по отдельным отраслям в следующем виде:

Подшипниковые сплавы.	28,1%
Твердый свинец и т. п.	12,2%
В сплавах мягких металлов и припоях.	10,2%
Типографский металл	6,8%
Резиновые изделия	8,4%
В орудийных снарядах и пр.	11,7%
При изготовлении батарей	4,8%
Эмалирование и т. п..	3,3%
При изготовлении кабелей	1,1%
Химич. препараты и краски.	2,3%

Представление о размерах мировой добычи мет. сурьмы и об изменении цен на нее дает рисунок 9. Из кривой добычи следует, что сурьма представляет собою металл военного значения.

В и с м у т.

Висмут известен человечеству с XV века нашей эры, но промышленное получение его началось лишь с начала прошлого столетия.

Металлический висмут представляет собою тело с металлическим блеском, в изломе имеющее красноватый отлив. Удельный вес его 9,8, темп. плавления 268° . Главное применение висмута—легкоплавкие сплавы, которые обычно состоят из нескольких компонентов; некоторые из них плавятся в горячей воде. Состав некоторых из этих сплавов дается в таблице 12.

ТАБЛИЦА 22.

Состав Название	Bi	Pb	Sn	Zn	Cd	Темп. плавл.
Металл Розе . .	2 ч.	1 ч.	1 ч.			94°
„ Ньютона	8	5	3			94,5°
„ Вуда .	4	2		1 ч.	1 ч.	71,0°
„ Липовица	15	8		4	3	60°

Эти сплавы применяются в противопожарных устройствах (автоматически действующие пожарные сети), в припоях, при работах с взрывчатыми веществами при запайке последних и зарядке снарядов. Точно также сплавы эти, обладающие наименьшей температурой плавления, применяются при получении оттисков с деревянных клише. Висмут, подобно сурьме, способствует расширению сплава при застывании и поэтому его сплавы дают резкие оттиски. Отсюда применение этих сплавов в типографском деле и в частности в стереотипии.

Соли висмута применяются в медицине и косметике. Так, основной нитрат висмута (Magisterium Bismuti) применяется как антисептик. Основной галловокислый висмут применяется при ранах и болезнях кожи. Хлороокись висмута употребляется в качестве белил в косметике.

Некоторые соединения висмута идут в аналитические лаборатории; к таким относятся: перекись висмута, являющаяся прекрасным окислителем и нитрат висмута, служащий для разделения некоторых редких земель. Висмутат натрия, являющийся также окислителем, служит для определения Mn в железе.

Соли висмута светочувствительны. Бумага, пропитанная хлористым висмутом, становится на свету коричневой. Это потемнение идет почти так же быстро, как и у серебра, но оно значительно менее интенсивно. Особенностью для висмута в данном случае является и то обстоятельство, что при лежании в темноте предварительно освещенный хлористый висмут вновь обесцвечивается. Изменение объясняется окислением образовавшегося низшего по окисленности соединения висмута Bi_2Cl_4 . Азотновисмутовая соль сообщает альбуминной бумаге каштановый тон.

Оксид висмута Bi_2O_3 употребляется в стекольной промышленности для получения стекол с высоким коэффициентом преломления. В этом случае она заменяет оксид свинца. Она же сообщает красное окрашивание глазури и употребляется в качестве краски в фарфоровом деле.

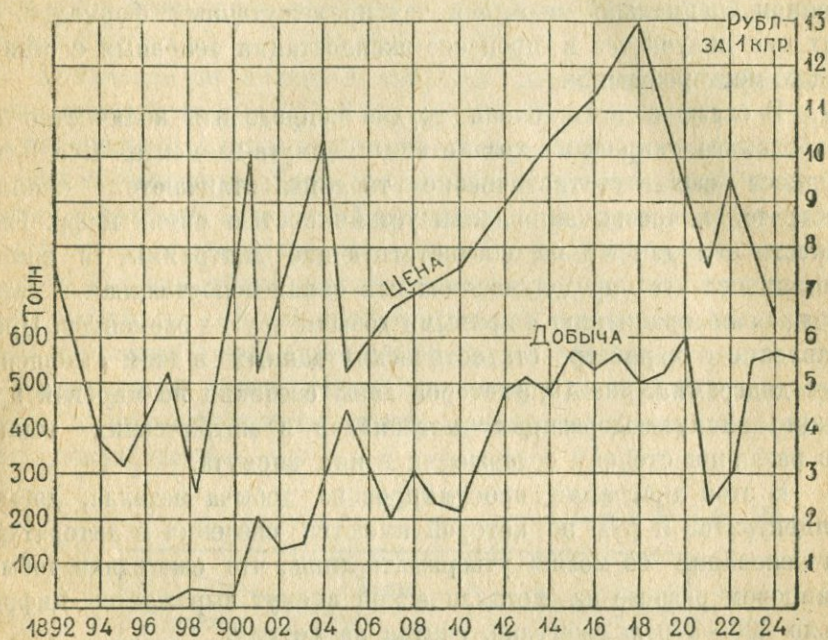


Рис. 10. Добыча и цена висмута.

Смесь одной части висмута и 4 частей ртути очень легко пристает к предметам и даже к стеклу, почему и применяется в качестве искусственного серебрителя стеклянных поверхностей.

Но зато небольшие примеси висмута к металлам сильно понижают их ковкость. Поэтому примесь висмута во многих металлических рудах считается очень вредной.

Точной статистики производства висмутовых соединений и металлического висмута не существует. Имеющиеся в литературе и в специальных журналах данные о добыче висмута содержат в себе частью неполные сведения, частью сведения смешанного порядка, в которых объединено получение висмутовых руд, висмутовых концентратов и уже готовых, товарных, висмутовых соединений. Такого рода положение отчасти объясняется тем, что висмут только в исключительных относительно случаях добывается из

месторождений собственных руд. Подавляющее количество добываемого в мировом масштабе висмута получается попутно при эксплуатации месторождений вольфрама, кобальта, никеля, отчасти свинца и цинка, серебра и олова и т. п. В очень многих случаях рудные предприятия сдают висмутовое сырье даже в небогатом специально виде, а в тех промежуточных формах, в каких оно получается в процессе эксплуатации основных составляющих месторождения.

В связи с этим очень трудно определить количество потребляемого мировым хозяйством висмута-элемента. Все относящиеся сюда статистические таблицы отличаются крайней пестротой и чрезвычайно малой устойчивостью своих цифр. Если нанести эти данные на соответствующие диаграммы, то кривая добычи висмута определилась бы как самая непостоянная и самая сложная по сравнению с кривыми добычи других элементов. Представление о характере статистических данных в этом отношении дает диаграмма, рис 10, в которой даны сведения по мировой продукции висмут-содержащих материалов в метрических тоннах без различия степени содержания в них висмута.

В этой диаграмме просуммирована добыча металла, добыча концентратов и руд, по которой имеются сведения в литературе. На основании ее можно утверждать лишь, что ежегодная добыча в мировом разрезе на металлический висмут выражается цифрой около 300—500 *m* ежегодно, считая на металл.

Цена на висмут также подвержена очень сильным колебаниям. Представление о ней дает вторая кривая рис. 10, где приведена стоимость 1 *к*: металлического висмута в золотых рублях. Очевидно, поскольку значительная часть висмута добывается попутно, цена на него является функцией добычи, или вернее функцией выпуска металла на рынок; а последнее в значительной степени зависит от удачи горно-рудных предприятий, разрабатывающих руды, в которых висмут является спутником.

Х р о м.

Хотя хром известен и очень давно и промышленная эксплуатация его руд началась еще с первой половины прошлого столетия, к числу распространенных элементов его отнести нельзя. Месторождения его руд расположены в немногих частях света и для многих промышленно развитых стран снабжение своих фабрик и

заводов хромовыми продуктами представляет сложную проблему. В связи с этим во время войны разрабатывались способы извлечения хрома из шлаков, которые получаются при обработке железных руд, содержащих в своем составе хром, и было приступлено к эксплуатации залежей хромовых руд, находящихся в неблагоприятных условиях в отношении транспорта и прочих условий разработки (Индия, Гватемала).

Химически он является аналогом молибдена, вольфрама и урана, принадлежащих к той же группе Периодической системы. Эта же аналогия идет и в область и характер применения всех указанных элементов. Хром—типичный вспомогательный и очень ценный в технике элемент. В чистом виде он представляет собой металл белого цвета очень твердый, но ковкий и хорошо полирующийся. Он при обыкновенной температуре устойчив против действия кислот, но при повышении температуры легко растворяется. Темп. плавления хрома более 1700°; уд. вес его равен 7,14.

Применение хрома, по данным статистики САСШ, распределяется в промышленности между тремя главнейшими отраслями в следующем виде:

ТАБЛИЦА 23.

Характер использования	Годы		
	1912	1918	1922
Металлургия	40%	52%	40%
Керамика и огнеупорные изделия	35%	17%	35%
Химическая промышленность	25%	31%	25%

Другими словами, важнейшей отраслью применения хрома является металлургия, так как значительная часть хромовых материалов, идущих в качестве огнеупорных изделий, готовится для обслуживания нужд той же металлургии.

В металлургическом производстве хром идет для получения специальных сортов стали, причем исходным материалом в этой области является феррохром—сплав железа с хромом. Этот сплав содержит до 65—70% хрома. Особенно ценятся феррохромы с минимальным (меньше 1%) содержанием углерода. Безуглеродистый

хром получается алюминиотермическим путем и выпускается, обычно, в виде металла с содержанием хрома до 98—99%.

Специально хромистые стали не столь известны, как более сложные стали—хромоникелевые, хромованадиевые и другие.

Хромоникелевые стали применяются для особо ответственных частей машин, в которых требуется от металла большая вязкость наряду с большой механической прочностью вообще. Содержание хрома в таких сталях колеблется от 0,55 до 0,95% при наличии никеля в них в количестве от 1,25 до 4,5%.

Хромованадиевые стали по своим механическим качествам подобны хромоникелевым с той разницей, что для достижения тех же механических свойств стали ванадия возможно вводить в сталь значительно меньше, нежели никеля.

Стали с высоким содержанием хрома (до 15%) отличаются устойчивостью против химических воздействий. Отсюда явилось широкое предложение специальных хромоникелевых сплавов для изготовления кислотоупорных и антикоррозионных материалов.

Обычно в состав этих последних сплавов входит хром, никель, железо и иногда марганец, а также иногда небольшое количество вольфрама, молибдена и кобальта. Содержание никеля в этих сплавах колеблется в пределах 0,7—88%, хрома 11—33%, вольфрам вводится в количестве 5—10%, молибден 2,5—7% и т. д.

Устойчивость их против минеральных кислот очень велика, и в силу этого изделия из этих сплавов определенно рекомендуются для нужд химической промышленности. Конечно, абсолютно нераз'едаемыми кислотами эти сплавы назвать нельзя, но процент раз'едания их настолько мал, что не превосходит естественной амортизации аппарата.

Кроме того, хромоникелевые сплавы (нихромы) применяются в качестве проволок сопротивления во всякого рода нагревательных устройствах, как домашнего, так и индустриального значения.

Другая сторона металлургического применения хрома—это огнеупорные припасы. Хромит—руда, из которой добываются соединения хрома, обладает высокой температурой плавления—около 2200°, и потому может применяться в качестве огнеупорного материала.

Из смеси тонкоизмельченного хромита, каменноугольной смолы, каолина, боксита, извести и т. п. добавочных материалов формуруются кирпичи. Эти кирпичи после просушки обжигаются и идут на выкладку ответственных частей металлургических печей. Содержание

ՀԱՅՉԱՍՏԱՆԻ ՍՍՐ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐԱԲԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Հ Բ Ա Վ Ի Բ Ա Տ Ո Մ Ս

ԵՐԿՐԱԲԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏԻ ԳԻՏԱԿԱՆ ԽՈՐՀՐԳԻ
ՍԵՍԻՍՅԱՆ՝ ՆՎԻՐՎԱԾ ՀՈԿՏԵՄԲԵՐԱՆ ՍԱՅՐԱՇԽՈՏՈՒԹՅԱՆ ՄԵԾ ԹԵՎՈՂԱՅԻՆՈՒԹՅԱՆ
30-ՎՄՈՒԿԻՆ

16—17 I—1948

ПРИГЛАСИТЕЛЬНЫЙ БИЛЕТ

На сессию Ученого Совета Института Геологических
наук, посвященную 30-летию Великой Октябрьской
Социалистической Революции

ԵՐԵՎԱՆ

1948

ЕРЕВАН

Հարգելի բնկ. _____

Հայկական ՍՍՌ ԳՍ. Երկրաբանական Գիտությունների Ինստիտուտը հրավիրում է Ձեզ մասնակցելու Ինստիտուտի Գիտական խորհրդի սեսիայի նիստերին, որոնք տեղի կունենան ս. ք. հունվարի 16—17-ին:

ՆԵՍՏՆԵՐԻ ԾՐԱԳԻՐԸ

Հունվարի 16-ին

1. Ձերմուկի շրջանի հիդրոգեոլոգիան:

Երկրա-հանքաբան. գիտ. թեկնածու Ա. Պ. Գեմյախին

2. Հայկական ՍՍՌ արդյունաբերություն հանքային հումքի քաղան:

Երկրա-հանքաբան. գիտ. թեկնածու Ս. Ս. Մկրտչյան

3. Ղափանի հանքաքեր շրջանի սարատիգրաֆիան և տեղատնիկան:

Երկրա-հանքաբան. գիտ. թեկնածու Ա. Տ. Ասլանյան

Հունվարի 17-ին

1. Նոր հայացքներ Հայկական ՍՍՌ հրաբխային տուֆերի առաջացման վերաբերյալ:

Երկրա-հանքաբան. գիտ. թեկնածու Ա. Ի. Մեծարյան

2. Քվարց-պեղծային ավազները իրրե հումք Հայկական ՍՍՌ ապակու արդյունաբերություն համար:

Երկրա-հանքաբան. գիտ. թեկնածու Ա. Ն. Քոչարյան և

Մ. Ս. Սահակյան

Սեսիան տեղի կունենա Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի շենքում (Արսվյան փող. № 61):

Նիստերի սկիզբը երեկոյան ժամը 8-ին:

Уважаемый тов. _____

Институт Геологических наук АН Армянской ССР
приглашает Вас принять участие в заседаниях Сессии
Ученого Совета Института, которые состоятся 16-17
января с. г.

ПРОГРАММА ЗАСЕДАНИЙ

16 января

1. Гидрогеология района Джермук.

Канд. геол.-мин. наук А. П. Демехин

2. Минерально-сырьевая база развития промышленности
Армянской ССР.

Канд. геол.-мин. наук С. С. Мкртчян

Стратиграфия и тектоника Кафанского рудоносного
района.

Канд. геол.-мин. наук А. Т. Асланян

17 января

Новые взгляды на генезис вулканических туфов Армян-
ской ССР.

Канд. геол.-мин. наук А. И. Месропян

Кварцево-пемзовые пески как сырье для стекольной
промышленности Армянской ССР.

Канд. геол.-мин. наук А. Е. Кочарян и М. С. Саакян

Сессия будет происходить в помещении Академии Наук
Армянской ССР (ул. Абовяна, 61)

Начало заседаний в 8 час. вечера.

Cr_2O_3 в таких кирпичах около 33%. Их очень часто применяют как прослойку между основными и кислыми кирпичами для того, чтобы помешать их взаимному сплавлению.

В Америке для обработки подов печей применяют прямо тонко измолотый хромит, перемешанный с водой, в виде пасты.

Хромит перед магнезитом, также идущим в качестве огнеупорного материала, обладает рядом преимуществ. Так, его не

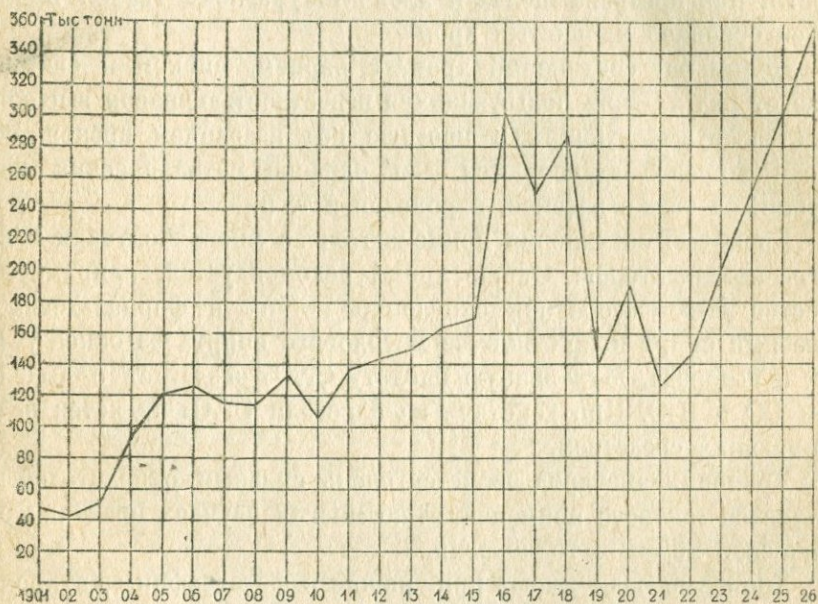


Рис. 11. Мировая добыча хромита.

раз'едают ни окислы железа в металлургических печах, ни кислые шлаки. Он тверд при высоких температурах и устойчив против механических воздействий, кроме того выдерживает прекрасно резкие колебания температуры.

В керамике применяются уже соединения хрома, искусственно полученные, главным образом, окись хрома в качестве краски. Окись хрома окрашивает стекло в зеленый цвет и применяется в фарфоровой живописи. Так называемая Гиньетова зелень ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}(\text{OH})_3$)— применяется в живописи и как печатная краска. Различные оттенки ее получают, прибавляя Al_2O_3 . Окись хрома сообщает глазури или эмали зеленый цвет, которому примесью окиси цинка кобальта можно также придавать различные оттенки.

Химическая промышленность перерабатывает хромовые руды на соли хрома, служащие в свою очередь материалом для получения других соединений хрома, которые потребляются в различных отраслях практики.

Так, уксуснокислая окись хрома применяется подобно калиевым и аммиачно-хромовым квасцам в текстильной промышленности в качестве протравы. Фтористый хром употребляется для протравы шерсти. Как протрава шелка и хлопчатобумажных тканей применяется основной хлористый хром.

Целый ряд соединений хрома с барием, цинком и свинцом образует ряд издавна пользующихся известностью красок высокого качества, существующих в продаже под названием кронов. Эти краски широко применяются для окраски металлических конструкций, а также вагонов, пароходов и т. п.

Хромовые соединения применяются во многих случаях в качестве катализаторов. Окись хрома рекомендуется, например, в качестве катализатора при окислении метана в формальдегид и древесный спирт и при синтезе метилового спирта из окиси углерода и водорода. Муравьиную кислоту Cr_2O_3 разлагает с выделением CO и H_2O . При действии на алкоголи Cr_2O_3 является водоотнимающим средством.

Хромовый ангидрид является очень сильным окислителем, и в качестве такового применяется во многих случаях практики органической химии и технологии.

Хромовые соли имеют применение в фотографии. Двуххромовокислые щелочи применяются, например, для снятия вуали с сухих желатино-эмульсионных пластинок и т. п.

Кроме того, возможно фотографирование на солях хрома; так как, например, если бумагу обработать раствором двуххромокалиевой соли и по высушивании выставить на свет, то она окрашивается в коричневый цвет благодаря образующейся двуокиси хрома.

Применяются хромовые соли в различных комбинациях с другими для получения цветных отпечатков.

Желатина, надлежащим образом обработанная хромовыми солями, может быть употреблена для получения рельефных фотографий благодаря тому, что этот материал, обработанный светом, не набухает, а не подвергшийся такой обработке набухает. Эта область фотографирования на солях хрома в разных условиях очень развита и составляет собственно особую отрасль фотографирова-

ния с рядом всякого рода специальных отделов, как-то: фотолито-
фания, антракотиция и т. п.

Молибден.

Молибденовые соединения были известны еще в 16 столетии, когда молибденит, главную молибденовую руду, употребляли в качестве карандаша, основываясь на свойстве этого минерала оставлять на предметах графитоподобный след при царапании. Несколько позднее для той же цели смешивали мелко истолченный молибденит с $\frac{1}{4}$ по весу серы. Но до начала текущего столетия молибден почти не играл никакой промышленной роли. И только открытое Вайтом и Тейлором, совпавшее с Всемирной Выставкой в Париже в 1900 году, свойство самозакаливаться и у молибденовой стали послужило толчком к развитию его промышленного и технического использования.

Металлический молибден в компактном виде представляет собою серебристо-белое тело с уд. весом 10,3, температура его плавления $2630^{\circ} \mp 50^{\circ}$. Коэффициент расширения от температуры—0,0000051. При обыкновенной температуре он устойчив на воздухе, но при повышении легко начинает окисляться. При $500 - 600^{\circ}$ он горит в чистом кислороде. Кислоты HCl и HF, как в концентрированном, так и в разведенном виде на него почти не действуют. Концентрированная H_2SO_4 растворяет его. Смеси галоидных кислот с азотной действуют наоборот очень быстро. Полученный в тонком измельчении металлический молибден пирофоричен.

Главное распространение получил молибден в металлургии в производстве специальных сортов стали. Здесь он применяется в виде ферромolibдена, т. е. специального сплава железа с молибденом. Но, благодаря тому, что приготовление ферромolibдена не так просто, как других ферросплавов, а также в силу того, что ферромolibден очень легко окисляется даже под влиянием влажного воздуха, зачастую рассыпаясь в окалину, в последние годы стали пользоваться для введения молибдена в сталь молибденовой солью—молибдатом кальция ($CaMoO_4$). Эта соль легко готовится, легко восстанавливается при введении в расплавленную сталь, отдавая молибден металлу, а кальций в виде окиси—шлаку.

Молибден, вводимый в сталь, оказывает на нее действие, очень похожее на действие вольфрама (см. применение вольфрама), но действие это, по свидетельству многих авторитетов, значительно

сильнее нежели у вольфрама, т. е. для того, чтобы достичь определенного эффекта в изменении свойств стали, необходимо прибавить молибдена значительно меньше, чем вольфрама. Так, имеются указания, что в отношении влияния на твердость молибден действует в 2—3 раза сильнее, чем вольфрам, а в сложных сталях действие его оказывается еще эффективнее. За исключением случаев специальных сплавов молибден вводится в сталь обычно в небольших количествах, от долей процента до 1,5%.

Молибден, вводимый в сталь, сильно повышает временное сопротивление и предел упругости, удлинение и сужение в прокатанной стали падают, хотя и медленно. Продолжительный отжиг такой стали действует обратно в направлении изменения указанных показателей механических свойств стали. Все это справедливо при относительно малых количествах молибдена в металле. Но молибденовая сталь, как таковая, т. е. сталь с присадкой одного только молибдена, не применяется почти никогда. По большей части молибден является составной частью хромовых сталей, никелевых или еще более сложных по своему составу. Так, хромоникелево-молибденовая сталь применяется в автостроении. Эта сталь отличается прочностью и вязкостью, а кроме того своими антикоррозионными свойствами, почему она считается даже кислотоупорной и идет на выделку аппаратуры для химических заводов. Эти же стали вместе с никель-молибденовой употребляются для изготовления броневых плит. Они, как и хромо-молибденовая сталь, обладают свойствами самозакалки. Из хромо-молибденовой стали готовятся коленчатые валы, шестерни, штанги и т. п.

Быстрорежущие стали содержат зачастую повышенные количества молибдена наряду с вольфрамом. Во время войны в эти стали вводили до 8% молибдена. Значительные количества молибдена вводятся также в сплавы, носящие название „молибденовых“ стеллитов. В них молибден сплавляется в разных отношениях с кобальтом и хромом. Эти стеллиты обладают большой твердостью, сопротивляемостью кислотам (на них не действует HNO_3 и лишь слабо действует HCl). Они не куется и не прокатываются, но относительно легко плавятся.

Молибден вводится точно также в так называемые сверхтвердые сплавы, которые изготавливаются в целях замены алмазов в разных отраслях техники (подробнее об этом см. вольфрам). Здесь играет роль карбид молибдена, отличающийся большой твердостью.

Другие применения молибдена, хотя и значительно меньше по масштабу, чем его применение и роль в металлургии специальных сортов стали, но чрезвычайно разнохарактерны и многочисленны. Можно с уверенностью сказать, что этот редкий элемент при наличии больших скоплений его в земной коре несомненно был бы одним из самых распространенных в обиходе человека металлов.

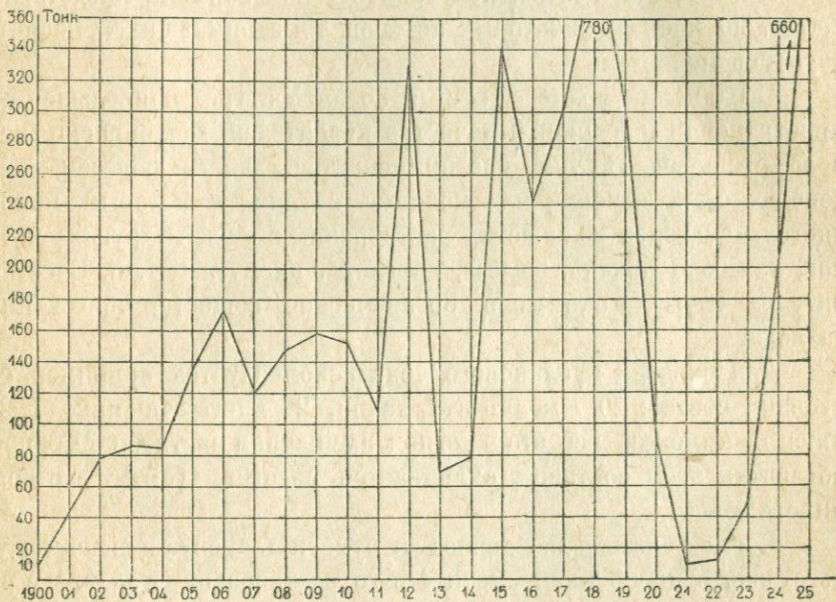


Рис. 12. Добыча молибдена.

Соединения молибдена имеют применение в красильном деле. Здесь его применение основано на свойстве молибденовых соединений очень легко восстанавливаться, что сопровождается изменением окраски соединений, и на яркости этой последней. Если, например, хлопчатобумажную ткань или шелк обработать предварительно крепким раствором молибденово-кислого аммония, а затем после высушивания протянуть эту ткань через раствор двухлористого олова, то ткань окрасится в прочный и прекрасный по оттенку голубой цвет. Голубую краску предложено было получать также путем насыщения серной кислоты молибденовой кислотой, прогреванием полученного вещества до появления белых паров и прибавлением к нему алкоголя.

По другим рецептам оказывается, что если действовать при нагревании на меляссу или свековичный сок раствором молибдата аммония и затем подкислить раствор серной кислотой с прибавкой алкоголя, то выпадает осадок сперва зеленого цвета, а при большем подкислении голубого. Эти краски рекомендуются для окраски шерсти, льна, хлопчатобумажной ткани и даже в качестве малярных красок (D. R. P. 167122).

Красящее вещество, получаемое таким образом, представляет собою, по мнению некоторых авторов, им занимавшихся, нечистую двуокись молибдена.

Соединения молибдена, судя по литературе, наибольшее распространение получили в качестве красителей для окраски меха, волос и перьев. В этом деле применяется, главным образом, молибденовокислый аммоний или молибдат натрия, к которым прибавляется некоторое количество растворенных солей других металлов, как соли никеля, железа, марганца, висмута и т. п. Восстановителем служат какие-либо органические вещества вроде пирогаллола.

Для окраски кроликового меха рекомендуется, например, следующий состав: 20 г молибдата калия, 20 г нитрата никеля, 20 г нитрата аммония, все это в водном аммиачном растворе. Мех после обработки этим составом смачивается водным 4%-ым раствором пирогаллола.

Черную краску для дерева и бумаги (лаковую) рекомендуют изготавливать испарением смеси 4%-го раствора пирогаллола с равной частью 5%-го водного раствора молибдата аммония до $\frac{2}{3}$ их общего объема. Таннат молибдена вместе с древесным экстрактом служит для получения от бурого до черного оттенка на коже, шелке, шерсти и резиновых изделиях.

Комплексные молибденовые кислоты служат для приготовления окрашенных лаков. Ими же пользуются для утяжеления шелка и других тканей в соединении с солями алюминия, олова или циркония.

В керамике соли молибдена употребляются также в качестве краски. Молибдат натрия, например, окрашивает в голубой цвет фарфоровые изделия. В состав некоторых рецептов желтой подглазурной краски для фарфора входит молибдат аммония. В специальные глазури для изразцов также вводится очень часто молибденовая кислота; MoS_2 прибавляется для окраски плавней; он, в зависимости от количества, окрашивает их в желтый или красный цвет.

В электротехнике молибден применяется, главным образом, в металлическом виде. Именно, из металлического молибдена выделяются проволочные стерженьки для поддержки нитей в лампах накаливания. Пластинки из молибденовой жести применяются в радиотехнике. Здесь же кристаллы природного молибденового блеска находят себе применение в качестве детекторов.

Молибденовая проволока предложена также в качестве проволоки сопротивления для конструирования электро-печей в качестве заменителя платиновой. Но эти печи заметного распространения не получили и прежде всего в силу того, что их конструкция усложняется приспособлениями для поддержания нейтральной или восстановительной атмосферы в той части, где обнажается эта проволока; в противном случае проволока начнет окисляться, а окислы молибдена начинают лететь уже при температуре около 650° .

Молибдаты редких земель примешивают к угольной массе для выделки электродов дуговых ламп. Это увеличивает светоотдачу и обогащает спектр дуги, приближая его к солнечному.

Имеются патенты, предлагающие в качестве светящейся под действием рентгеновых и радиевых лучей массы основной силикат цинка, в котором кремнекислота частично замещена молибденовым ангидридом.

Молибденовые соединения применяются далее для воронения металлов и изделий. Воронение производится с помощью электрического тока, пропускаемого через специально приготовленный раствор, в который вводится соль молибдена и обрабатываемый предмет.

Медные и бронзовые предметы, например, опускаются вместо катода в такой раствор: 3,8 л воды, 113,4 г концентрированного раствора аммиака, 56,7 г MoO_3 . Ток пропускается при 21° . Для воронения алюминия берут 20 г молибденовокислого аммония, 2 л воды, 20—25 cm^3 аммиачного раствора и H_2S до получения в растворе густой красной окраски. В этот раствор вставляют очищенный алюминиевый предмет в качестве катода при аноде из цинковой пластинки. Электролиз ведется при температуре 60° , при напряжении 3—4 вольта и при плотности тока в 1 ампер на $1\ cm^2$. Получается слой черно-голубого оттенка, состоящий из MoO_3 и MoS_2 . Обработанный таким образом алюминий противостоит раз'едающему действию морской воды.

В силу большой реакционной способности молибден стал находить применение в качестве контактного тела или катализатора.

Примесь 2—3% MoO_3 рекомендуется к ванадиевым каталитическим массам для получения SO_3 .

MoO_3 применяется при контактном получении аммиака из элементов. При этом по большей части ряд патентов рекомендует применять молибден в комбинации с другими металлами.

Молибденовую кислоту рекомендуют в качестве катализатора при получении уксусной кислоты и ацетоальдегида из водяного пара и ацетиленна.

Молибдатом серебра или меди пользуются, как катализатором, при получении метанола.

Соединения молибдена применяются для ускорения окисления сахара в щевелевую кислоту с помощью азотной кислоты и т. п.

Металлический молибден применяют для удаления кислорода из благородных газов Ne , Ar и т. п., пропуская их при $600\text{—}900^\circ\text{C}$ над молибденом.

Молибденовокислый аммоний употребляется в аналитической химии в качестве самого распространенного реактива на фосфор, но, помимо этого и указанных выше разнообразных применений его, им пользуются в качестве дезинфицирующего средства. В качестве такового он прибавляется в незначительных количествах к обивке мебели, находящейся в публичных или общего пользования местах (он действует отравляюще на зародыши микроорганизмов).

Под действием света в присутствии органических веществ растворы молибденовой кислоты голубеют. На этом основан ряд предложений применять соли молибдена в качестве светочувствительных составов в фотографии. Для превращения бумаги в светочувствительную рекомендуют ее, например, пропитывать щавелятом молибдена.

После освещения для фиксации изображения в данном случае применяются различные составы, состоящие из солей железа, щевелевой кислоты, поваренной соли, солей урана, меди и т. д. Комбинации этих составов дают возможность получать различную окраску отпечатка от голубого до красного тона.

Имеются сведения, что во время войны молибденовая кислота применялась в качестве стабилизатора для кордита и других взрывчатых веществ. В Японии соединения молибдена применяются для выработки бездымного пороха.

Ткани, пропитанные раствором молибдата натрия, становятся устойчивыми против загорания.

Развитие мировой добычи молибдена по годам дано на рис. 12. При этом надо отметить, что последние годы дают еще больший рост добычи, нежели раньше, и связывается он с увеличением добычи молибденита в САСШ, которые определенно становятся монополистом в отношении молибдена. Именно, добыча молибдена в последние годы выражается следующими цифрами:

Г о д ы.	1926	1927	1928
Добыча в метр. тоннах . .	750	1070	1550

Что же касается стоимости молибдена в продукции, то она дается на таблице № 25, где приведена стоимость 1 кг молибденита в 85—90% концентрате в САСШ в рублях.

Т А Б Л И Ц А 24.

Годы.	1908	1909	1912	1914	1915	1916	1917	Конец 1918	1920	1922	1923	1924
Цена . .	1,50	1,20	0,86	0,95	4,76	6,20	10,20	3,65	2,25	2,70	3,00	3,44

В о л ь ф р а м .

Вольфрам—элемент, получивший промышленное применение со второй половины прошлого столетия, когда в 1858 году впервые была выпущена вольфрамовая сталь. Он относительно быстро был оценен промышленностью и техникой, и его распространение, безусловно, много способствовало пробуждению интереса к так называемым редким или новым элементам вообще.

Во время империалистической войны 1914 г. добыча вольфрама превзошла цифры добычи никеля, сурьмы и многих других элементов, что даже давало повод некоторым авторам исключать его из разряда редких элементов.

Вольфрам в компактном виде представляет собою стального цвета тело, уд. в. $19,32 \pm 0,2$. Температ. плавления его $3400^\circ \pm 50^\circ$. В тонко измельченном виде после восстановления его окислов водородом он представляет собою порошок серого цвета. На металл при обыкновенной температуре не действуют или очень слабо

действуют все минеральные кислоты, но смеси азотной и соляной, азотной и плавиковой кислот действуют быстро. Также быстро действуют и расплавленные натраты, перекиси, щелочи и т. п. Ат. вес вольфрама равен 184,0. Температурный коэффициент расширения при комнатной тем-ре равен 0,0000045, а при 1000°—0,0000052.

Вольфрам подобно молибдену относится к числу элементов, потребляемых главным образом в металлургии. Наиболее распространенным продуктом вольфрамовой промышленности является ферро-вольфрам—сплав с железом, содержащий до 80% вольфрама. Ферро-вольфрам служит для присадок к стали для получения так называемых вольфрамовых сталей, а также исходным материалом для получения специальных сплавов. Для изготовления последних иногда применяется точно также вольфрамовый порошок—металлический порошкообразный вольфрам с содержанием металла до 99%.

Вольфрамовые стали обладают рядом прекрасных механических качеств и свойств. Вольфрам вводится в сталь в различных количествах. Наиболее употребительными сортами вольфрамовой стали являются следующие:

При содержании углерода в % %.	Содержание вольфрама в % %.	Употребление.
1,2	1	Для сверлильных буров.
0,65	2	» орудийных стволов.
0,70	5,5	» постоянных магнитов.
0,45	10,0	» горячих матриц к прессам.

и т. д.

Вольфрамовые стали при не очень большом содержании обладают большой твердостью; так, сталь, с 0,7% С и 5,5% W дает твердость по Бринелю при закалке в воде в 630.

Прибавка вольфрама повышает предел упругости и прочность на растяжение, правда не в такой степени, как хром, но при этом растяжение, поперечное сжатие и прочность от удара уменьшаются меньше, чем при хrome. Вольфрам сообщает стали вязкость. Вольфрамовая сталь прекрасно отливается даже в очень небольшие формы.

Главными областями применения вольфрамовой стали являются инструментальное дело и машиностроение, где вольфрамовая сталь идет на изготовление ответственных частей машин, а также область постоянных магнитов. Очень часто к вольфрамовой стали придается хром и никель, которые улучшают в еще большей степени механические свойства металла.

Кроме применения в сталях, вольфрам входит в качестве основной части или примеси в целый ряд сплавов специального назначения. Эти сплавы характеризуются тем, что железо в них играет подчиненную роль, а зачастую и совершенно отсутствует. Они известны под названием стеллитов. Наиболее распространенными составными частями их являются: кобальт, хром, вольфрам,

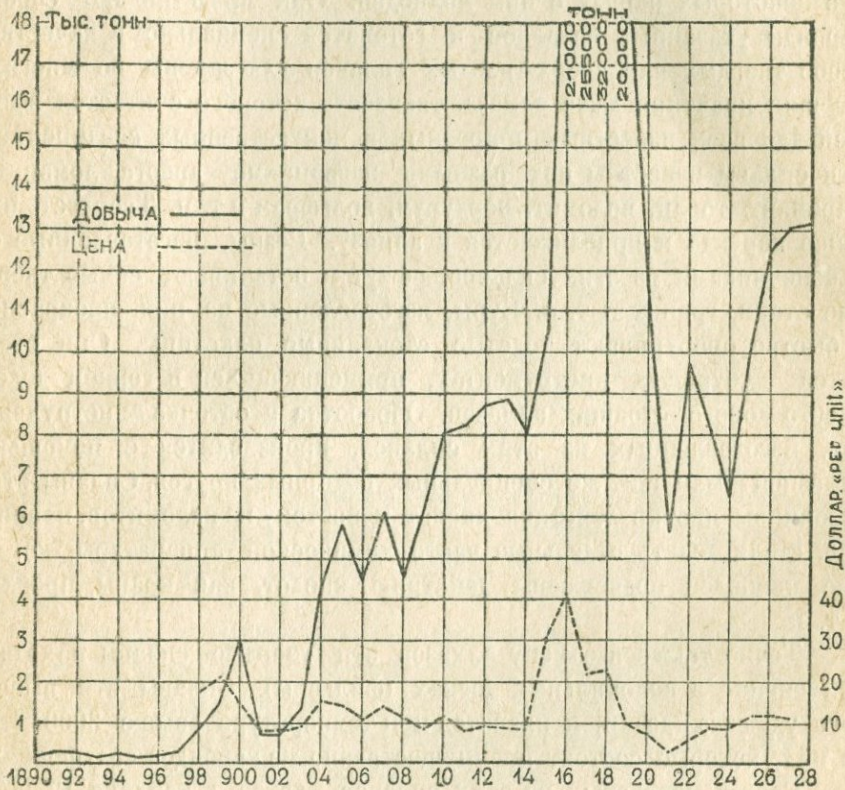


Рис. 13. Мировая добыча и цена вольфрама.

иногда молибден и никель. Состав их охарактеризован следующими данными: вольфрама 12—20%, хрома 25—35%, 40—50% кобальта, 0,5—4,0% углерода и 1—5% железа.

Эти сплавы отличаются большой твердостью, устойчивы против коррозии и обладают свойствами сохранять твердость даже при высоких температурах до 1000 и 1100°. В то время как так называемые быстрорежущие стали начинают заметно терять свою твердость, начиная с 600—700°, стеллиты дают очень малое понижение

твердости даже в пределах 900—1100°. По шкале Мооса стеллиты обладают твердостью 6—7, в то время как быстрорежущая сталь с содержанием вольфрама также в 12—20%, но с большим содержанием железа имеет твердость от 5 до 6.

Особым видоизменением этих сплавов являются сплавы, в которых вместо кобальта первенствующую роль играет вольфрам и в некоторых наряду с ним молибден. Они представляют собой карбиды указанных металлов и готовятся специально в качестве особо твердых или сверх-твердых сплавов для замены во многих случаях практики даже алмаза, твердость которого считается высшей для всех известных природных и искусственных соединений. Эти сплавы известны под разными названиями—арбога, ломанит, мирамант, торан, воломит, пердурум, вольфрам и т. п. Твердость их выше корунда и приближается к алмазу. Резцы, изготовленные с наконечниками из этих сплавов, режут и обтачивают самые твердые стали, гранит и т. п. Буры, изготовленные из них, прекрасно и быстро пробуривают толстые стеклянные пластины. Они ставятся в буровых инструментах, применяющихся в горном деле, вместо дорого стоящих алмазов. Обработка и обточка инструментов, изготовленных из этих сплавов, производится с помощью алмазной пыли или же специальных обдирных кругов. Сплавы эти устойчивы против действия кислот и поэтому из воломитов, например, стали делать отдельные части химической аппаратуры, которые наиболее подвержены действию кислот, как краны, пробки и т. п.

Точно также в замену алмазов эти твердые сплавы находят применение в волочильных досках (фильеры). Сплавы эти высокого уд. веса (до 16) и плавятся при температуре свыше 3000° (те из них, которые состоят преимущественно из карбидов вольфрама).

Состав некоторых из этих сплавов дается в таблице 13 (см. таб. 25 на стр. 109).

Металлический вольфрам в чистом виде применяется для выделки вольфрамовой проволоки, которая идет в качестве нитей в лампы накаливания. В настоящее время лампы с вольфрамовыми нитями получили наибольшее распространение. Из металлического вольфрама выделяется также тонкая жесь, которая находит применение в радиотехнике. Кроме того изделия из металлического вольфрама применяются в рентгенотехнике, а именно здесь из него делаются антикатоды. В двигателях внутреннего сгорания вольфрам применяется в качестве контакта.

ТАБЛИЦА 25.

Название. Состав.	Суламит.	Цель- зит.	Видия	Эльма- рид.	Блек- кор.	Торан	Воломит.	Акрид.
W	92,6	16,02	87,0	83,0	76,25	95,80	~ 70	16
C	4,48	6,64	5,68	5,9	7,49	3,97	+*)	2—5
Co	—	48,13	6,10	4,5	—	—	+	38
Fe	0,67	0,50	—	0,4	следы	—	+	—
Ni	0,01	—	—	—	—	—	~ 10	10,0
Mo	1,36	—	—	—	—	—	—	4,0
Cr	—	29,13	—	—	—	—	+	30
Si	0,30	—	—	—	—	—	—	—
Al	менее 0,1	—	—	—	—	—	—	—

Металлический вольфрам не поддается действию кислот в обычных условиях. Он растворяется только в смеси азотной и плавиковой кислоты. Благодаря этому в лабораторной и вообще химической практике он во многих случаях заменяет платину. Очень высокая температура плавления вольфрама 3267° заставляет искать возможности его применения в области высоких температур. Им пользуются поэтому для изготовления реостатов электрических печей. Сплав вольфрама с молибденом в комбинации с чистым вольфрамом предложен в качестве материала для изготовления термомпар.

Сплавы вольфрама с медью, цинком, никелем (платиноид) или с железом, никелем, алюминием и медью (сидерафит), с алюминием (партинуум) применяются, с одной стороны, как заменители драгоценных металлов в лабораторно-аппаратурной технике, а с другой— в качестве подделочных в машиностроении.

Аккумулятор с электродами из металлического вольфрама, но с различными примесями окислов вольфрама, а именно на положительном с WO_2 , а на отрицательном W_2O_5 дает очень большую электродвижущую силу до 6,2 В. Но она непостоянна и после зарядки постепенно и сравнительно быстро спадает.

Наконец, металлический вольфрам служит для изготовления огнеупорных изделий. Для этого берется порошковатый металлический вольфрам, смачивается теплой водой и затем к нему прибав-

*) Крестом отмечено установленное наличие данного элемента, но неопределенное количественно.

ляется 25%-ый водный раствор глюкозы. На 100 весовых частей порошка берется 10—12 частей раствора глюкозы. Масса подсушивается при 60—80°, отпрессовывается в формы при давлении 25—50 кг на см². После этого изделия обжигаются сначала при 350—400°, а затем при 600°. Полученные изделия поддаются шлифовке. Прочность их гарантируется до температуры в 1600°, но изготовленная из этого материала палочка начинает искривляться, по литературным сведениям, при температуре только—2600°.

Известны также в практике вольфрамовые бронзы, которые, обладая различными оттенками и металлическим блеском, применяются в качестве декоративного материала и в частности в типографском деле декоративного печатания. Получаются они либо сплавлением вольфрамата калия с чистым оловом, либо растворением вольфрамовой окиси в расплавленном вольфрамите калия или же накаливанием последнего в токе водорода.

Соли вольфрама по большей части обладают яркими и чистых тонов окрасками. Поэтому они находят применение в качестве красок, идущих в силу большой стоимости вольфрамовых соединений только для художественных работ. Вольфрамовая кислота, обладающая канареечно-желтым цветом, служит, например, желтой краской (кассельская желтая краска), вольфрамат бария—белой; соединения вольфрама с хромом дают темнозеленую краску, с никелем—светлозеленую, с кобальтом—голубую и т. п. Краски эти хорошо смешиваются с маслом и обладают хорошей кроющей способностью.

В текстильной промышленности применяется паравольфрамат натрия в качестве протравы при раскраске хлопчатобумажных тканей. Кроме того, этой же солью пропитываются ткани, главным образом, ценные и тяжелые для придания им некоторой огнеупорности.

Вольфраматы натрия особенно рекомендуют в качестве протравы при окраске шелковых тканей, так как при этом одновременно достигается и утяжеление ткани.

Вольфрамовый ангидрид (WO₃) применяется в стекольном и в фарфоровом деле в качестве желтой краски.

Из других применений или правильнее указаний на возможное применение для вольфрама можно отметить следующие: прибавление вольфрамата редких земель к угольной электродной массе для обогащения в смысле спектральных линий пламени вольтовой дуги; возможность замены вольфрамом марганца в свинцово-марганцевых смесях с щелочно-земельными окислами, предлагаемыми

некоторыми патентами в качестве катализатора при окислении аммиака; употребление металлического вольфрама в виде порошка для очищения благородных газов от последних следов кислорода.

Из солей вольфрама наибольшее приложение имеет вольфрамат натрия. Он употребляется для обесцвечивания уксусной кислоты, а также в технике, связанной с обработкой всякого рода органических животного происхождения препаратов, для очистки белковых соединений и т. п. Фосфорновольфрамовая кислота служит одним из осадителей для белков и алкалоидов, почему и употребляется в химических органических лабораториях.

Вольфрамат натрия применяется также в фотографии при приготовлении золотых виражных ванн. Кроме того, установлена светочувствительность вольфрамовой кислоты и ее солей. Бумага, обработанная сперва раствором вольфрамата натрия, а затем соляной кислотой, на свету становится синей. Точно также синеют нанесенные на бумагу растворы вольфрамата натрия и лимонной кислоты. Из других солей вольфрамовой кислоты надо упомянуть про вольфрамат кальция, который имеет специальное практическое применение. Надлежащим образом приготовленная (необходимо присутствие так называемых металлов-активаторов) эта соль флуоресцирует под влиянием рентгеновских лучей. В связи с этим эту соль готовят для выделки усиливающих и флуоресцирующих экранов в рентгенотехнике.

Размер мировой добычи вольфрамита дан на рис. 12, на котором приведены цифры добычи концентрата с содержанием 60% WO_3 и изменения в стоимости того же концентрата, выраженной в долларах per unit, т. е. за каждые 10 кг чистой WO_3 в рудном концентрате.

У р а н.

Уран—отец того радиоактивного семейства, одним из членов которого является радий. Сам он также радиоактивен, но химически не представляет собою ничего особенного и очень близок по свойствам к вольфраму. Его атомный вес равен 238,14. Металлический уран серого цвета вещество с уд. в. равным 18,7. Темп. плавления его около 1800° ; он разлагает при нагревании воду, жадно соединяется с кислородом при 170° , при 1000° с азотом, растворяется в минеральных кислотах.

Главными отраслями применения урана и его соединений являются красочное дело и фотография. В качестве красителей

соли урана добывались еще со второй половины прошлого столетия, задолго до того, как узнали о радиоактивных свойствах урана. И так как добыча и обработка урановых руд обходится недешево, то урановые красители были дороги и область их применения ограничивалась в силу этого лишь стеклоделием в части выработки дорогого столового стекла, а также фарфоро-фаянсовой промышленностью. Производство урановых красок сосредоточивалось раньше на Иохимстальском заводе, расположенном недалеко от жел. дор. линии Прага—Карлсбад в пределах нынешней Чехословакии.

Прибавление соли урана или его закись-окиси к стеклу сообщает последнему зелено-желтый дихроизм очень красивых оттенков. Урановое стекло в проходящем свете кажется оранжевым, а в отраженном—зеленоватым. Кроме того, оно поглощает фиолетовые лучи. Для окраски стекла употребляется по большей части диуранат натрия или урановая желть ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$).

В керамике применяются те же соединения урана и они дают желтую и оранжевую глазурь. Но, варьируя количество вводимых в глазурь соединений урана, можно добиться окраски ее и в оливково-зеленый цвет и в коричневый и даже в черный с бархатистым отливом.

Благодаря прекрасным тонам получаемых в керамике окрасок с помощью урановых соединений, последние очень ценятся и широко сравнительно применяются, даже несмотря на относительно высокую цену их.

Применение урановых солей в фотографии также известно с давних пор, и в сущности впервые явления радиоактивности были подмечены и даже описаны французским офицером Ниеспом де Сан Виктор, который был фотографом, в 1858 и 1867 годах. Но его открытие не было замечено, было забыто и вновь воскрешено 30 лет спустя Анри Беккерелем, в 1896 году открывшим т. н. урановые или х-лучи.

В фотографии употребляется прежде всего азотнокислый уранил в качестве усилителя. Для бромосеребряных негативов рекомендуют применять смесь, состоящую из 50 см^3 красной кровяной соли (раствор 1:100) такого же количества и той же концентрации раствора азотнокислого уранила и 10—12 см^3 уксусной кислоты. Пластинки, усиленные в такой ванне, кроме того принимают красно-коричневую окраску.

Для позитивных же отпечатков азотнокислым уранилом пользуются в качестве ослабителя. В этом случае берется на 1 литр

раствора гипосульфита (1:4) 10 см³ раствора азотнокислого уранила 1:10.

С другой стороны, соли урана светочувствительны и в присутствии органических веществ окисная соль восстанавливается в закисную соль урана. Если пропитать бумагу раствором окисной урановой соли, высушить и осветить под негативом, то получится слабое зеленое изображение, которое можно обработать соответствующим проявителем и получить отчетливое изображение.

В этом отношении интересен так называемый урановый коллодий, составляемый по следующему рецепту: смешивают спиртовой раствор (1:2) азотнокислого уранила—9 частей с 1 частью раствора азотнокислого серебра (1:½). К смеси прибавляют коллодия (16 ч.) с примесями небольших количеств рицинового масла и канадского бальзама. Этот раствор наносят на бумагу, и она получает способность давать при освещении под негативом коричневое изображение.

Процесс здесь сводится к восстановлению соли серебра закисной солью урана, образовавшейся под влиянием света. Отпечатки промываются в разведенной (1:250) уксусной кислоте, вытираются в ванне из роданистого золота и затем фиксируются.

Хлористый уранил сообщает хлоросеребряным эмульсиям для копировальных процессов способность давать очень „жесткие“ отпечатки. Такие бумаги рекомендуются для тонких, завуалированных негативов, с которыми они дают отчетливые отпечатки.

Пятипроцентный раствор бромистого уранила, будучи нанесен на бумагу, дает изображение, которое проявляется желтой кровяной солью.

Фосфорокислый уранил дает светочувствительные растворы в винной кислоте.

Но все перечисленные выше применения урана не требуют больших количеств урановых соединений и поэтому, когда в военное время сильно увеличилась добыча радия из урановых руд, и урановые соли стали получаться в качестве отхода в больших количествах, то рынок не мог поглощать их полностью и значительные количества их оставались на заводских складах. В силу этого начались усиленные поиски новых применений урана.

Близкое расположение урана к вольфраму и хрому в Периодической таблице элементов, большое сродство его с кислородом подсказало исследователям возможность применения урана в металлургии в качестве обогащающей сталь прибавки. И в итоге

ряда работ на рынке появился ферроуран, специальный сплав, служащий в качестве присадки к стали. Состав его колеблется в следующих пределах: U—25—50%; 1,5—4,5% C; 1—4% Si и 1—2% V или Al. Остальное железо. Этот сплав рекомендовался для изготовления урановой стали.

Главным образом урановая сталь рекламировалась в Америке. Уран предлагался для увеличения твердости, крепости и эластичности стали. Но некоторые систематические исследования урановой стали несколько опровергают те надежды, которые возлагались на уран в качестве добавки к стали. Прежде всего при присадке ферроурана к металлу, уран очень сильно выгорает и уходит в шлак, но, с другой стороны, имеются указания, что введение в металл значительных количеств урана (больше 0,5%) и нежелательно, так как вызывает сильную ликвацию металла, а кроме того сталь теряет способность коваться (2% U). Небольшое же введение урана в стали повышает твердость ее, сопротивление разрыву и предел упругости. Вязкость стали при этом понижается, если сталь углеродистая.

Поэтому представляется более рациональным пользоваться для облагораживания стали другими более дешевыми прибавками и более доступными, так как добыча урана очень невелика и уже в силу одного этого он не может получить большого применения в металлургии.

Некоторые исследователи рекомендуют прибавлять уран к никелевой стали, механические свойства которой повышаются с прибавкой урана очень заметно.

Сплавы урана с железом и углеродом отличаются большой твердостью и хрупкостью. Если содержание в них урана превосходит 20%, то они становятся пирофорными и находят известное применение в качестве таковых.

Кроме того, металлический уран примешивается к электродам дуговых ламп для увеличения содержания в испускаемом свете ультрафиолетовых лучей.

Урановые соединения рекомендованы также в качестве катализаторов при синтезе аммиака, в особенности металлический уран с примесями карбида урана.

Раньше были указания, рекомендовавшие пользоваться урановыми солями как протравой для шелка и шерсти.

Применение металлического урана рекомендовали для выработки нитей для ламп накаливания.

Трехокись урана служит как катализатор при окислении и восстановлении, например, при окислении ацетальдегида в уксусную кислоту воздухом. Уксусноокислый уран служит в аналитической химии для определения фосфорной кислоты и мышьяковой кислоты.

О размерах добычи урана в последнее время дает представление статистика добычи радия. Каждый миллиграмм добытого радия соответствует без учета производственных потерь 33,3 кг металлического урана.

В среднем 1 кг окиси урана и урановых солей, ввозимых в САСШ, стоил в 1926 г.—1,94 доллара, в 1927 г.—1,92 дол. и в 1928 г.—1,94 доллара.

С е л е н.

Несмотря на относительно малое количество добываемого во всем мире селена, практическое применение его имеет серьезное значение и расширяется по мере изучения свойств этого элемента.

Селен представляет собою тело в зависимости от способа получения различного вида и разных свойств. Он подобно сере имеет несколько модификаций. В продаже он встречается либо в виде почти черного порошка, либо в виде небольших отливок серочерного цвета, иногда с фиолетово-красным оттенком. Уд. вес его колеблется в зависимости от модификации между 4,26 и 4,80. Температура плавления лежит около 290°, кипит селен около 700°. Атомный вес селена равен 79,2.

Металлический селен сообщает бесцветному стеклу оранжевый или красный цвет, который является дополнительным к зеленому, сообщаемому стеклу солями железа. Поэтому уже давно селен стал применяться в качестве обесцвечивающего средства в производстве стекла. При этом эффективность действия селена на окрашивающие стекло примеси железных солей так велика, что достаточно для обесцвечивания оконного стекла 20—30 г элементарного селена на тонну стеклянной массы. Рекомендуется при этом пользоваться не элементарным селеном, а селенистоокислым натрием, так как при введении металлического селена в стеклянную ванну его много улетучивается. Обесцвечивание стекла селеновыми препаратами обладает перед всеми другими приемами (напр., с помощью перекиси марганца) тем преимуществом, что стекло получается очень чистым. В настоящее время большая часть селена расходуется, именно, в стекольной промышленности, так как стекловары по

достоинству оценили все выгоды, какие дает им селен, освобождающий от необходимости очищать от железа сырье, поступающее на варку стекла.

Второй областью применения селена является электротехника. Здесь применение его основано прежде всего на свойстве селена изменять свою электропроводность в зависимости от интенсивности освещения. Именно, электропроводность металлического селена возрастает с яркостью освещения. Это дает возможность использовать селен в устройствах всякого рода сигнализации, фотометров и т. п. В частности им возможно пользоваться для передачи изображений на расстояние по проводам и при помощи радио. На этом же свойстве селена основано его применение в ряде инструментов, употребляемых при научных исследованиях, например, в астрофотометрии.

В самое последнее время в связи с выяснившейся возможностью получать значительно большее количество селена для нужд промышленности был предпринят ряд исследований по расширению применения этого металла. В результате мы имеем ряд предложений, открывающих, быть может, для селена очень обширные области и перспективы.

Так, имеются указания, что при вулканизации каучука селеном получается невоспламеняющаяся масса. Это может иметь большое значение в электротехнике, в деле изолирования электрических проводов. Для сообщения каучуку указанных качеств достаточно прибавить к нему при его вулканизации всего 10% по весу селена.

Далее указывают, что хлопчатобумажная ткань, пропитанная селеном, также становится негорючей или вернее не легко воспламеняемой в обычных условиях.

Смесь селена и теллура обладает каталитическим действием при окислении сернистого газа в серный ангидрид.

В Америке селен применяется в качестве катализатора, повышающего выход и ускоряющего процесс при получении газolina из керосина.

Имеются указания на применимость селеновых солей в деле изготовления красной эмали. Селеновая соль играет роль красителя.

В фотографии селеновые соли применяются для тонирования отпечатков на бром- и хлорбром-серебряной бумаге. Окрашивание отпечатка обыкновенно наступает быстро и оно получается

различных оттенков—от светло-коричневых до пурпурно-коричневых тонов. Для этой цели применяются растворы металлического селена в водных растворах щелочных сульфидов, а также соли селеносерноватистой кислоты.

Растворы селенистого или селенового натрия в растворе гипосульфита с примесью сернистоокислой соли тонируют серебряные отпечатки с проявлением.

Кроме того, закись железа восстанавливает селенистую кислоту до селена. Если бумагу, обработанную смесью щавелевокислой соли железа (окисного) и селенистой кислоты, осветить под негативом, то окисная соль железа восстановится до закиси и в свою очередь восстановит селенистую кислоту до металла.

Размеры мировой добычи и средняя годовая цена на элементарный селен даны в таблице № 26, причем цена выражена в долларах за 1 кг по ценам С. А. С. Ш.

ТАБЛИЦА 26.

Год.	Добыча в кг.	Цена за кг в дол.	Год.	Добыча в кг.	Цена за кг в дол.
1904	—	25,1	1920	41 800	4,9
1905	—	18,7	1921	27 000	4,9
1906	—	17,0	1922	56 000	3,5
1908	—	18,7	1924	69 000	4,1
1910	5 600	9,3	1925	88 000	3,75
1913	13 000	3,7	1926	140 000	3,83
1917	18 000	3,6	1927	223 000	3,80
1918	46 800	4,9	1928	133 000	3,80
1919	27 200	4,9			

Теллур.

Теллур имеет применение ограниченное, причем вполне возможно, что это обстоятельство является следствием малой добычи этого элемента. При этом все применения его являются достижениями последних лет.

Он представляет собою серебристо-белое тело, кристаллическое, уд. в. 6,24, температура плавления его 452,5°, а кипит он при 1390°. Ат. вес теллура равен 127,5.

Теллур применяется в радиотехнике в комбинации с цинкитом в качестве детекторного материала.

Прибавленный в небольшом количестве к серебряному сплаву, он сообщает ему свойство не терять блеска.

Установлено, что прибавка диэтил-теллурида к газолину значительно увеличивает мощность газолинового двигателя в силу ускорения сгорания материала. Это применение теллура задерживается в своем развитии в силу недостатка теллура в продаже на мировом рынке. Кроме того, K_2Te является прекрасным реактивом на стерильность жидкостей, употребляемых для инъекций.

Некоторые сложные соединения теллура являются прекрасными дезинфицирующими солями. 1 часть такого соединения на 20 миллионов частей воды убивает бактерии.

В фотографии теллур применяется так же, как и селен, для тонирования бромо-серебряных отпечатков. Хлористый теллур на бумаге под влиянием света изменяется, и красная соль вызывает синее изображение.

Способность теллура проводить электрический ток так же, как и у селена, повышается с увеличением освещения.

В 1927 году добыча теллура выражалась в цифре около 0,5 тонны в год по цене около 4 долларов за 1 кг.

Группа галлоидов.

Из этой группы редкими могут считаться только бром и иод. Фтор и тем более хлор, принадлежащие по распространению к III декаде, к редким элементам причислены быть не могут. И если ниже мы даем характеристику фтора, то только потому, что в очень многих разрезах своего практического использования он является элементом новым и элементом своеобразным. Это своеобразие заключается прежде всего в характере и приемах промышленной добычи его основного природного соединения, плавикового шпата. Месторождения плавика далеко не часты, и промышленные запасы ценного материала в них не велики. В поисках за ними промышленнику приходится вести глубокие подземные выработки, что отражается на стоимости ископаемого, сильно выделяя его из других аналогичных по характеру и роду применения материалов вроде барита, поваренной соли, бокситов и т. п. Принадлежит к группе относительно распространенных элементов, фтор одновременно является элементом очень рассеянным в земной коре.

С другой стороны, фтор в виде плавикового шпата и отчасти криолита играет столь существенную роль в качестве вспомогательного элемента в металлургии как черных, так и цветных и редких металлов, что обойти его в специальном обзоре, посвященном вспомогательным элементам, не представляется возможным и правильным, тем более, что большинство основных применений плавика является новыми формами его использования. В этом случае он оказывается аналогичным титану, который мы также по ряду соображений включили в наше обозрение. Поэтому мы и даем ниже наряду с характеристикой положения брома и иода более подробное описание свойств и практического значения фтора.

Что же касается до брома и иода, то они являются представителями редкоэлементных групп уже потому, что находятся в земной коре в крайне распыленном состоянии.

По своему промышленно-техническому значению они оба могут быть отнесены к одной отрасли, медико-фармацевтической, поскольку главное применение их имеет место именно в этой отрасли, а кроме того в фотографии.

Основным источником брома являются залежи карналлитов, содержащих до 0,2% Br.

Бром, извлекаемый в чистом виде из разного рода сырья, превращается затем в соли бромистоводородной кислоты. Эти соли уже и распределяются между отдельными отраслями промышленности. Бром представляет собой тяжелую подвижную жидкость черного цвета, в тонких слоях просвечивающую красным светом. В медицине он применяется преимущественно при разного рода нервных заболеваниях. В этой области применяются его минеральные соли и органические соединения всякого рода. Большое значение бром имеет в фотографии, где его серебряные соли являются одним из главнейших материалов.

Добыча брома значительна и выражается в порядке 1 000 т в год. Цена на него колеблется в пределах около 2,5—3 марок за кг.

Иод представляет собой твердое тело с температурой плавления 113,5°. Кипит он при 184,35°. Уд. в. его равен 4,942. Он слабо растворяется в алкоголе, растворяется в эфире и сероуглероде. Он является сильным антисептиком и поэтому широко применяется в качестве обеззараживающего средства в медицине. Кроме того, он подобно бромю применяется в фотографии в виде своих солей, в аналитической химии и технике приготовления смоляных красок. Добывается иод преимущественно из соляных месторождений,

вроде чилийской селитры и некоторых других. Источником получения иода являются также некоторые виды морских водорослей грязевые воды, а также нефтяные воды. Сырой нитрат из чилийского месторождения селитры содержит — от 0,05 до 0,1% иода в виде его солей. Это месторождение является главным мировым источником иода. Добыча иода на нем колеблется в пределах от 500 *кг* до 1 000 *кг*, а в среднем за промежуток времени от 1913 г. по 1923 г. добывалось ежегодно около 680 *кг*, считая на элемент. Стоимость 1 *кг* иода в Америке определялась за тот же период времени от 4,75 до 8 долларов.

Таким образом, в броме и иоде мы имеем элементы с установившейся областью применения и образующих поэтому совершенно особую группу среди всех других элементов. Даже фтор, химический аналог этих элементов, в чистом виде представляющий собой газообразное тело, сильно отличается от них в этом отношении и описывается поэтому отдельно.

Ф т о р.

Фтор после хлора по распространению в земной коре занимает первое место среди галоидов. Источником его получения является фтористый минерал, известный под названием плавикового шпата. Минерал встречается в виде подчас значительных скоплений в разных местах земной поверхности. Но эти скопления не часты, в особенности, если иметь в виду достаточно мощные и достаточно чистые в смысле состава основного материала месторождения.

В чистом виде фтор не применяется, за исключением лабораторно-исследовательского обихода. Практическое значение имеют его соединения и в частности необработанный сырой плавиковый шпат, который особенное значение приобрел в качестве флюса во многих металлургических процессах.

Добыча плавикового шпата в мировом масштабе выражается в год в настоящее время порядка 300 000 *т*. Представление об ней дает таблица 27, в которой приведены цифры добычи плавика в метр, тоннах за последние годы.

ТАБЛИЦА 27

Год.	1909	1911	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922
Добыча в тыс. тонн	140	167	167	121	179	201	272	314	175	256	114	280
Цена в дол. за 1 тонну фобрудник	—	—	12,12	11,78	10,80	12,38	17,59	31,21	43,03	43,32	40,00	36,42

Распределение по отраслям добываемого материала производится так:

САСШ		Европа	
Металлургия	83%	Металлургия	79—84%
Стекло эмаль		Стеклоделие	10—15%
Фармац. пром.	7,65%	Наждак	1%
Литейное дело	5,81%	Хим. промышл.	4,5%
Производство	2,52%	Эмаль, оптика, украшение	0,5%

В металлургии плавиковый шпат служит для понижения температуры плавления шлага и сообщения ему жидкоподвижности. Прибавляемый при металлургических плавках фтористый кальций соединяется с кремнием и уводит его в виде летучего фторида кремния, делая шлаг более основным. Кроме того, он способствует удалению из металла серы в шлаг.

Применяется плавиковый шпат как при плавках на мартеновских печах, так и в электроплавках. Прибавляют его также и в ряд других металлургических процессов до получения ферросплавов включительно. Рекомендуют пользоваться плавиком также в металлургии свинца меди и никеля.

Из других применений плавикового шпата следует назвать— применение в стекольном деле для получения опаловых и матовых стекол, в эмалировочном деле и в цементной промышленности, где плавик применяется в относительно небольших количествах.

В химической промышленности плавиком пользуются как сырьем для получения плавиковой кислоты и ее солей в особенности криолита. Красиво окрашенные разновидности плавикового шпата применяются в качестве украшений.

Прозрачные образцы минерала, кстати сказать, очень редкие в природе, применяются в оптике, преимущественно для работ в ультрафиолетовом свете. В частности, флюоритовые линзы встречаются в особом типа оптических пирометрах.

Небольшие количества плавикового шпата употребляются в качестве связующего материала при приготовлении наждака.

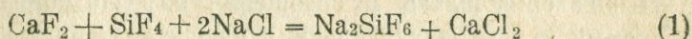
За последнее время распространение получила кремнефтористонатровая соль (Na_2SiF_6), которая в значительных относительно количествах получается при переработке фосфоритов на суперфосфат в качестве отхода.

Ее рекомендуют применять как средство против моли, против земляного червя в садоводстве и для уничтожения личинок комаров, тараканов, и даже крыс и мышей.

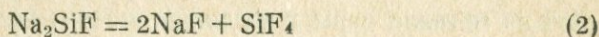
Эта же соль служит плавнем при переработке бериллиевого сырья на соли бериллия. Сплавление берилла для этой цели с кремнефтористым натрием считается в настоящее время наилучшим способом разложения бериллов.

Фтористый кальций предложен, кроме того, как основной реагент в новом круговом процессе для получения соды. Этот процесс схематически протекает в следующем порядке:

Фтористый кальций соединяется с фтористым кремнием и поваренной солью по уравнению.

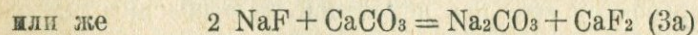
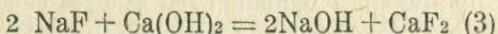


Кремнефтористый натр разлагается при температуре около 700°.



при этом SiF_4 из этой стадии поступает в первую (1) стадию процесса.

И наконец, фтористый натр обрабатывается едкой известью, давая едкий натр и вновь фтористый кальций, по реакции.



Одним из важнейших производных плавиковой кислоты является криолит Na_3AlF_6 или же $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Он встречается в природе, но очень редко. Главная масса его получается искусственно. Служит эта соль прежде всего для получения металлического алюминия путем электролиза этой соли при расплавлении.

Из других менее важных применений ее можно назвать примешивание ее к стеклянной массе для получения молочно-белого стекла, которое, между прочим, очень часто имеет применение при фабрикации ламповых абажуров. Прибавляется криолит в количествах от 10 до 20% в эмали и в качестве флюса при производстве порландцемента. Точно также фтористые соли применяются и при электролизе бериллия из расплавленных его солей.

В аналитической практике фтористо-водородная кислота применяется как важный реактив при анализе силикатов. Заменителем в данном случае может быть фтористый аммоний. Эти же препараты применяются для травки стекла и получения на них надписей, рисунков и т. п.

Натровая соль плавиковой кислоты применяется в качестве антисептика и именно для пропитки древесины. Она широко применяется в чистом виде или в смеси с другими солями, как соли хрома, органические соединения и т. п. для пропитки шпал в железнодорожном деле, креплений в горных выработках и т. п. Дерево, пропитанное этой солью, служит несравненно дольше, чем непропитанное.

Таким образом, фтор в виде своей соли—фтористого кальция—является очень важным вспомогательным материалом в разных отраслях техники и, хотя большинство его практических приложений может быть удовлетворено и другими материалами, все же относительная доступность этого вида сырья и некоторые его специфические особенности завоевали ему очень прочное положение в промышленной технике и превратили тем самым один из галоидов в элемент большого металлургического значения. Опытные металлурги-практики утверждают, что без плавикового шпата не станет работать на печи тот мастер, который имел возможность убедиться личным опытом в преимуществах, даваемых при этом плавиком.

Н и к е л ь .

Никель принадлежит к числу элементов, известных человечеству также очень давно, но особое значение он приобрел только в последние годы подобно кобальту наряду с развитием производства специальных сталей. Его стоимость, размеры добычи говорят, что причислить его к числу обыкновенных цветных металлов подобно меди, цинку и свинцу не представляется возможным, так как никель никак не может считаться, несмотря на все свое значение, металлом широкого потребления.

По своей природе никель занимает промежуточное положение между благородными и неблагородными металлами. При обыкновенной температуре он вполне устойчив против атмосферных воздействий. Окисление его начинается на воздухе только после нагрева свыше 500° . Морская вода, растворы щелочей, а также щелочи в расплавленном виде не действуют на никель. В водах, содержащих угольную кислоту, никель покрывается защитной пленкой, после чего он уже не подвергается дальнейшему воздействию воды. В последнем отношении он превосходит специальные сплавы вроде монеля и т. п. Соли никеля не ядовиты.

Характеристические константы чистого никеля: удельный вес—8,85; температура плавления 1400—1450°; коэффициент расширения между 0 и 100°—0,000013.

Развитие добычи никеля и цены на него представлены на диаграмме рис. 14.

Из всего добываемого никеля, по статистическим данным, 60% идут в металлургию спец. сталей, 20% на специальные сплавы (без железа) и 20% на химические нужды и проч.

На рынок никель поступает преимущественно в металлическом виде. Он продается в виде металлических кубиков, в виде неправильной формы небольших слитков, шариков (дробь), анодов и небольших цилиндров. Содержание металла в продажном никеле около 98,8 до 99,9. Выпускается специально и чистый никель, в котором количество примесей понижается до сотых долей процента.

Чаще всего рыночный металлический никель содержит следующие примеси:

Fe — 0,30 — 0,50 %	Si	} 0,1 — 0,15 %
Cu — 0,10 — 0,20 %	S	
Mn — 0,20	C	

Кобальт обычно присчитывается к содержанию металлического никеля.

Главное применение никель находит в производстве специальных сортов стали, в которую он вводится либо один, либо вместе с другими компонентами, как хром, вольфрам и т. п. В чисто никелевых сталях содержание этого металла варьирует от 1 до 36%.

Никель в стали способствует „самозакаливанию“, подобно хрому, вольфраму и марганцу, способствует подобно кремнию выделению графита, так же, как и кобальт, способствует получению мелкого зерна и однородной структуры металла и т. п. Никелевая сталь по механическим свойствам отличается большим пределом упругости и большей тягучестью. Никелевые стали с большим содержанием никеля немагнитны, обладают очень малым температурным коэффициентом расширения и противостоят хорошо окислению.

Сплавы никеля за последнее время приобрели значение в изготовлении так называемого биметалла, представляющего собою пластину, состоящую из двух различных материалов, обладающих по возможности наибольшей разницей в температурных коэффициентах расширения. В силу этого при малейшем изменении температуры пластина биметалла будет изгибаться, и отход ее от нормального положения будет тем больше, чем больше длина этой

пластины. Этот биметалл очень пригоден для устройства терморегуляторов, металлических термометров, для термостатов и т. п. Обычно биметалл составляется из двух пластин никелевой стали с различным содержанием никеля. Именно, берется сталь с 25% Ni, у которой коэффициент расширения наибольший, и сталь 36% Ni, у которой он наименьший.

Положительную роль играет никель и в сложных сталях, где он встречается одновременно с рядом других компонентов и эти

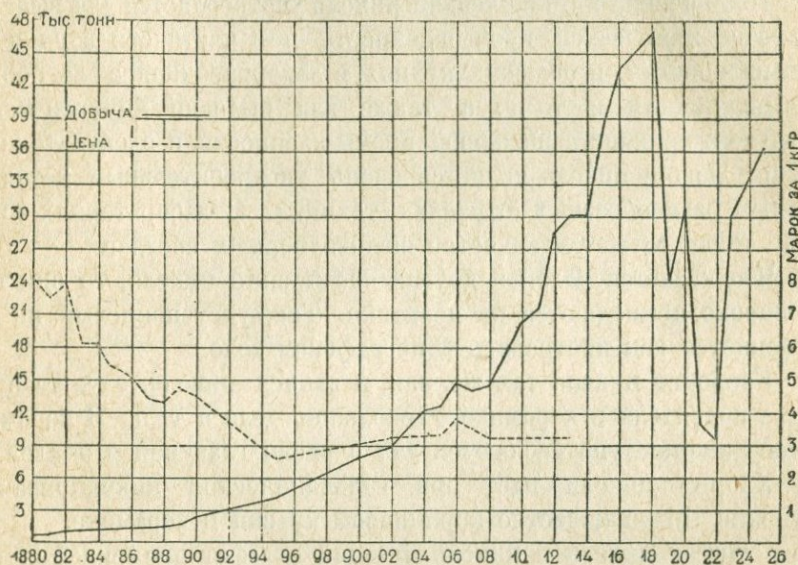


Рис. 14. Мировая добыча и цена никеля.

стали имеют большое распространение в машиностроительном, аппаратном и военном деле.

Специальные никелевые сплавы с хромом, главным образом в силу ряда своих выдающихся качеств, получили большое распространение в аппаратном деле и в электротехнике, благодаря, с одной стороны, стойкости против окисления, а с другой — благодаря большому электросопротивлению, что позволяет употреблять их в качестве нагревательных устройств.

Надо сказать вообще, что наибольшее значение приобрели на практике те кислотоупорные сплавы, которые содержат в своем составе никель и хром. Из нихрома делаются те ответственные части аппаратов и машин, которые по условиям работы должны подвергаться воздействию минеральных или органических кислот.

Сплавы никеля с хромом употребляются также в качестве термоэлементов при измерениях высоких температур (до 1100°). Сплавы никеля с медью употребляются в термопарах, в качестве проволок сопротивления, в монетном деле и т. п., а также для изготовления паровых винтов, как нержавеющие.

Чистый металлический никель идет на изготовление сплавов с большой магнитной проницаемостью для подводных кабелей, для электродов в лампах, применяемых в радиотехнике.

Технический металлический никель употребляется для выделки аппаратов химической промышленности и в частности в пищевой промышленности, в больших кухнях, в лакокрасочной, желатиновой промышленности и т. п., а также для выделки хирургических инструментов, ванн, в шелковой промышленности, в электротехнике и т. п. Словом, никель является очень употребительным металлом в самых разнообразных отраслях техники. В лабораториях никелевые тигли служат в качестве щелочеупорных сосудов.

Что касается солей и других соединений никеля, то они также широко применяются на практике. Так, уксуснокислый никель применяется как протрава в типографском деле.

Карбонат никеля так же, как и закись никеля, служит в качестве красителя в керамике, стекольном деле и т. п. В керамике эти соединения употребляются для окраски глазурей и эмалей.

Хлорид никеля идет при гальваническом никелировании, азотнокислый—в качестве коричневой краски в керамике.

Сульфат никеля и никель-аммоний сульфат применяются при гальваническом никелировании. При этом предпочитают вторую соль, как дающую больше гарантий чистоты. Особенно вредной примесью здесь считается примесь цинка, который лишает никелированные изделия блеска и чистоты.

Окись никеля (NiO) служит катализатором при окислении и при уплотнении жиров.

К о б а л ь т.

Кобальт, как и никель, известен человечеству давно, но, пожалуй, только за последние 30—40 лет значение его для промышленности и техники оценено по достоинству. И если раньше главным применением кобальта были красочное дело, теперь он стал элементом большого металлургического значения. Именно, в последнее время было установлено, что присадка кобальта к сплавам сильно повышает твердость последних.

В силу этого, наряду с никелевыми сталями, появились кольбатовые, хотя заключение некоторых специалистов по отношению к ним и не совсем благоприятно в смысле отрицания значительного влияния кобальта на сталь, тем более, что цена на металлический кобальт значительна по сравнению со всеми другими металлами.

Но во всяком случае кобальт считается неотъемлемою частью так называемых стеллитов, сплавов, в которых железо входит в количествах от 1 до 5%, и которые состоят из хрома, кобальта и вольфрама. Эти сплавы отличаются большой твердостью (6—7 по шкале Мооса) и сохраняют ее в нагретом состоянии. Они находят большое применение в инструментальном деле.

Точно также кобальт является наиболее часто встречающейся присадкой при изготовлении сверх-твердых сплавов. (См. вольфрам). Сюда он прибавляется в качестве цемента для связывания в компактную массу частиц карбида вольфрама.

Известны сплавы кольбата с другими металлами—например, металл, состоящий из 25% Al, 30% Cu, 10% Fe и кобальта 35%. Кобальт вводится также в небольших количествах и в ряд других сплавов.

Более известно и распространено применение кобальтовых соединений. Так, кислородные соединения применяются для окраски стекла, глазурей, эмалей и фарфора. Они дают прекрасного оттенка голубые и фиолетовые краски. Все они прекрасно растворяются в расплавленном стекле. Эти краски были известны еще древним египтянам.

Фосфорнокислая закись кобальта с фосфорноаммиачной солью дает фиолетовый чешуйчатый порошок с металлическим блеском. Он применяется в печатании разного рода декоративных изделий (обои, цветная бумага и т. п.). Этот порошок известен под названием кобальтовой бронзы.

Желтая кобальтовая краска (индийская желть) получается осаждением из подкисленного уксусной кислотой раствора азотнокислой закиси кобальта азотистокислым калием. Применяется при живописи по стеклу и фарфору для получения чистых синих тонов. Идет также как акварельная и масляная краска.

Кобальтовая зелень—краска зеленого цвета (зелень Ринмана) применяется в акварельных и масляных красках. Бирюзовая зелень, идущая в живописи по фарфору, получается прокаливанием смеси гидрата окиси алюминия, гидрата окиси хрома и углекислой закиси кобальта.

Кроме этих красок, известно большое число соединений кобальта с другими элементами, которые также применяются в качестве красителей всякого рода.

Хлористый кобальт обладает свойством менять цвет под влиянием, с одной стороны, температуры, а с другой—под влиянием меняющейся влажности. Отсюда применение его в так называемых симпатических чернилах и для так называемых барометрических цветов. Написанное разведенным раствором хлористого кобальта на бумаге по высушивании делается невидным, при подогреве же ярко выступает наружу с синим цветом.

Холст, пропитанный хлористым кобальтом, во влажном воздухе имеет розовый цвет, а в сухом голубой и, таким образом по изменению цвета можно судить об относительной влажности воздуха.

Кобальтовые соли имеют большое применение в качестве сиккативов в лакокрасочном деле. Здесь употребляются: уксуснокислый кобальт, который растворяется в масле при 200° и вводится в олифу в количестве 0,3—0,5%.

Резинат кобальт, прибавленный в количестве 1—3%, дает хорошую олифу, которая при этом не мутнеет (преимущество перед свинцовыми и марганцевыми соединениями). Растворяется в масле при $120—150^{\circ}$.

Кобальт линолеат прибавляется к олифе в количестве 1—2,5%.

По опытам практиков кобальтовые сиккативы дают более быстрое застывание (высушивание) масла, нежели марганцевые и свинцовые препараты.

По некоторым данным линолеат кобальта—церия дает масляную пленку по высушивании с наибольшей растяжимостью и при высоком сопротивлении ее разрыву.

Соли кобальта прибавляются к ядовитым составам для уничтожения насекомых.

Кобальтовые соединения применяются при каталитических реакциях. При гидрировании он уступает по силе каталитического действия никелю, но при получении высших углеводов из CO , кобальт превосходит никель. Превращение CO в метан при помощи кобальта совершается при температуре $270—300^{\circ}$, но при этом происходит частичное разложение $2CO$ в CO_2 и углерод. По литературным данным кобальт в качестве катализатора характеризуется большей изменяемостью своих свойств, нежели никель.

Кобальтовые соединения применяются в медицине. Так, хлористый кобальт действует как железо, кобальт азотнокислый считается противоядием при отравлении синильной кислотой.

Соли окиси кобальта светочувствительны и поэтому применяются в фотографии для получения копий. Под влиянием освещения соли окиси кобальта (щавелевая, лимоннокислая и т. п.) очень быстро восстанавливаются и копии получаются даже быстрее, чем на серебряных бумагах.

Точной статистики добычи кобальта не существует и в литературе имеются далеко неполные сведения, которые и приводим в таблице 28, в которой наряду с данными по добыче кобальта приведены также и некоторые цены на его продукты. Добыча здесь дана в тоннах металла.

ТАБЛИЦА 28.

Годы.	Колич. в метр. тоннах	1 кг в марках	Годы	Колич. в тоннах	1 кг в марках
1893	210	28,80	1914	411	—
1895	360		1915	232	—
1898	382	24,50	1917	487	—
1900	354		1918	605	—
1902	410	31,00	1920	264	—
1904	580	—	1921	120	—
1905	422	∞ 22,00	1923	650	—
1907	805	—	1924	430	—
1909	1420	∞ 9,00	1925	705	—
1910	995	—	1926	670	15—20
1912	420	—	1927	990	(окись кобальта)

Главными производителями кобальта являются Бельгийское Конго и Канада.

Платина и ее спутники.

Платина была открыта в Колумбии в 1736 году в золотых россыпях. В 1822 году она была найдена на Урале. В настоящее время богатые россыпи платины выработаны и работают уже те, которые содержат лишь 2—5 г платины на тонну породы. В последнее время начали эксплуатироваться залежи южно-африканской

„рудной“ платины, в которых платина добывается не в самородном виде, а в виде платиновых солей. До сего времени главная добыча платины сосредоточивалась в СССР. Представление о развитии добычи платины и изменении цен на нее дает диаграмма рис. 15.

Добываемая платина распределяется, по данным американской статистики (с учетом и спутников платины) между отдельными отраслями промышленности таким образом (данные 1920/28 гг.).

В химическую промышленность идет	6,67%
Электротехника	13,00%
Зубоврачебное дело	12,84%
Ювелирное дело	60,50%
Прочее	3,99%

Платина имеется на рынке нескольких сортов. Располагаем их по степени чистоты:

1-ый сорт—содерж. в металле 99,99% Pt—примесей 0,01%, идет на изготовление нормалей,

2-ой сорт—содерж. в металле 99,90%—примесей 0,1%, идет на научные работы,

3-ий сорт—содерж. в металле 99,70%—примесей 0,30%, идет на лабораторную посуду и химическую промышленность,

4-ый сорт—содерж. в металле 99,50%—примесей 0,50%, исходный продукт для изготовления предыдущих сортов.

В химической промышленности платина применяется вследствие своей устойчивости против большинства химических реактивов и высокой температуры. Из платины выделяется лабораторное оборудование—тигли, чашки, проволока шпатели, электроды и т. п. В промышленных масштабах платину применяют для химических аппаратов, в качестве контактной массы при получении серной кислоты в виде губчатой платины, а в виде сетки при производстве азотной кислоты из аммиака. В этом процессе аммиак окисляется при температуре 600—700°, проходя в трубах через катализатор из платиновой сетки. Кроме того, платина применяется в производстве искусственного шелка в виде особых фильеров щелочно и кислотоупорных с очень тонкими отверстиями, а также в электрохимической промышленности при производстве главным образом перекисных солей.

В органической химии платиной, как катализатором, пользуются в виде губчатой, в виде черни и в коллоидальном состоянии. Ею пользуются при получении, например, уксусной кислоты из винного спирта, формалина и т. п.

Губчатая платина способствует соединению водорода и кислорода (огниво Доберейнера). При этом происходит сильное самонакаливание платины.

Надо отметить, что благодаря большой стоимости платины и, следовательно, больших затрат в основной капитал, технологи в настоящее время разыскивают возможности для замены платины другими, более дешевыми материалами. Так, платиновые сосуды заменяются плавленным кварцем, специальными сплавами, в произ-

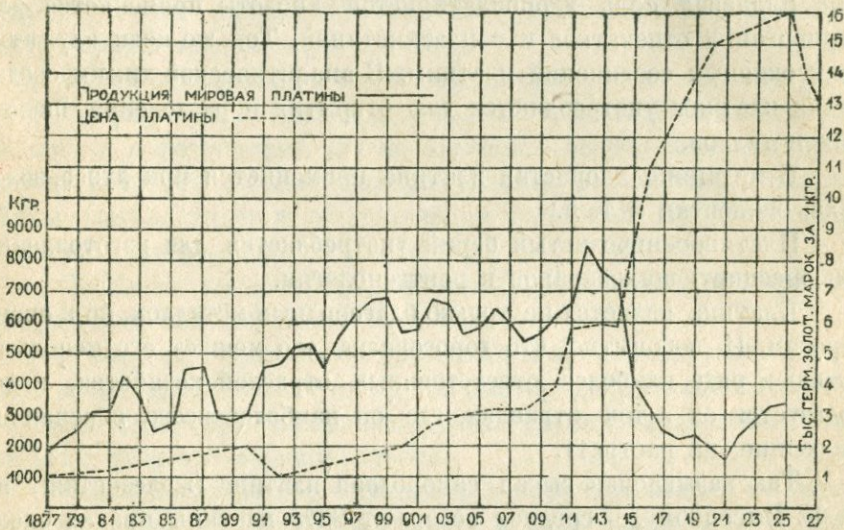


Рис. 15. Мировая добыча и цена платины.

водстве контактной серной кислоты платина заменяется ванадиевыми соединениями, а в лабораторной практике входит в обиход танталовая, циркониевая посуда и т. д.

В электротехнике платина употребляется в виде проволоки в печах сопротивления, иридиевая платина для изготовления контактов и магнето двигателей внутреннего сгорания. В пирометрах в качестве термоэлементов употребляется также платина.

В зубоорудном деле платина употребляется для изготовления всякого рода приспособлений в искусственных зубах—штифты, коронки и т. п.

В ювелирном деле платина применяется для закрепления драгоценных камней, для выделки всякого рода украшений—кэлец, брошей и т. п. Эта отрасль, как показывает статистика, берет главное количество добываемой платины. Высокая цена здесь не

только не является препятствием к распространению, но даже в некоторых случаях содействует ему.

Кроме того, платина употребляется при изготовлении хирургических инструментов. Некоторое количество платины идет в керамику для получения окрашенных в серый (платиновый) цвет изделий. Очень чистая платина употребляется для выделки разного рода эталонов. В фотографии соли платины применяются в широких размерах и с разнообразными целями.

Калиевая соль хлороплатинистой кислоты применяется для вирурования отпечатков и в платинотипии. Той же цели служат и соли окисных соединений платины. В аналитической химии соединения платины употребляются для открытия и разделения щелочных металлов.

В медицине хлористая платина применяется при луэсе, золотухе, шиллепси и т. п.

Платиносиноеродистый барий употребляется для изготовления флюоресцирующих экранов в рентгенологии.

Платина является не только благородным металлом, но и очень дорогим. И любопытно, что дороговизна его мешает его использованию в ряде наиболее ответственных отраслей хозяйства, а используется он в тех отраслях, где он наиболее всего обречен на рассеяние, на растрату.

Так называемая сырая самородная платина (железистая), по Н. К. Высоцкому, в среднем содержит 82% платины, иридия около 2%, родия около 1%, палладия 0,45%, осмия от следов до 1,3%, птутения в некоторых образцах от 0,5 до 0,1%, железа 11%, никеля-следы и до 1,08%, марганца от следов до 0,3%, меди от следов до 8,2%, золота от 0 до 0,5%, серебра от 0 до 0,01%, свинца до 0,06%. При этом иногда свинец и серебро заменяются таллием. Иридий, родий, палладий, осмий и рутений носят название спутников платины. Они выделяются из платины и имеют практическое применение. Цена на них выше, чем цена на чистую платину, так как получение их в чистом виде достаточно сложно.

Иридий представляет собою металл серостального цвета с температурой плавления 2225° и удельным весом 22,4.

Иридий применяется, главным образом, в виде сплавов с платиной в термопарах и других устройствах, о которых говорилось выше. Сплав иридия с осмием в виду их большой твердости применяется для изготовления осей для часовых механизмов, для

наконечников вечных перьев, хирургических инструментов, а также в низковольтных лампах накаливания.

В органической химии он применяется в качестве катализатора, причем окисел и компактный металл действуют слабо, лучше действует придиесвая чернь, в присутствии которой муравьиная кислота уже на холоду разлагается на водород и углекислый газ.

В фотографии иридий в виде солей рекомендуется для вирирования серебряных отпечатков. Так, с $K_2 Jg Cl_6$ получают при вирировании чернофиолетовые тона, сходные с золотым вирированием. Окись иридия применяется в керамике для получения интенсивной черной окраски глазури.

Осмий представляет собой самый тяжелый металл. Его удельный вес равен 22,48. Температура плавления 2500° . Соли его применяются в фотографии для вирирования серебряных отпечатков в тона коричневой сепии. Как катализатор, он слабее, чем платина. Лучше катализирует в коллоидальном состоянии. Применяется при реакции гидрирования.

Осмиевая кислота применяется в медицине при эпилепсии, невралгиях, ишиасе, саркомах и т. п.

В сплавах с придием он применяется при изготовлении разного рода изделий, где нужна твердость (см. иридий). Осмиевая кислота служит также при микроскопических работах в гистологии для окраски разрезов нервных тканей.

Родий представляет собой белый и хрупкий металл с температурой плавления 1970° . Применяется в виде сплава с платиной в термопарах и в изготовлении низковольтных электрических ламп. Окись родия, порошок коричневого цвета, применяется в керамике для окраски глазурей.

Сплав платины с 2—50% родия более стоек при высоких температурах и действует энергичнее платины при контактном окислении аммиака.

Палладий—металл белого цвета, напоминающий серебро. Температура плавления его 1550° , удельный вес—11,9. Он поглощает водород больше, чем платина. Твердость его выше, чем у платины. Он идет поэтому для изготовления градуированных поверхностей точных измерительных приборов.

Известны его сплавы с медью, серебром и золотом. Из этих сплавов делают части часовых механизмов, а кроме того они идут на замену платины во многих изделиях. для лабораторного применения. Благодаря способности сильно поглощать водород он

может употребляться при анализах газов. Одновременно он является чувствительным реактивом на окись углерода. Если пропитать чистый целлюлезный материал (беззольный фильтр) 1 : желатина или агар-агара в 50 : насыщенного раствора CaCl_2 с добавкой Pd Cl_2 , так чтобы последний был в количестве 0,5%, то такая бумага чернеет под действием ядовитых концентраций CO , H_2S , ацетилена и т. п. Таким образом палладиевая бумага может служить определителем ядовитости атмосферы.

В фотографии соли палладия применяются в тех же целях, что и соли платины.

В медицине хлористый палладий применяется при туберкулезе.

Как катализатор в области органических соединений, палладий уступает платине. Он употребляется здесь при реакциях гидрирования и дегидрирования, при реакциях распада и реакциях полимеризации.

Рутений представляет собой металл с температурой плавления 1800° , удельным весом 12,6. Соли его имеют применение в гистологии для окраски тканей.

В виде черни он разлагает муравьиную кислоту на H_2 и CO_2 уже на холоду. В присутствии едкого натра он дает уксусную кислоту с выделением водорода и окислением образующегося альдегида.

Спутники платины расцениваются некоторые дороже платины, а другие дешевле. Представление рыночной стоимости этих металлов по сравнению с платиной дает таблица 29.

Т А Б Л И Ц А 29.

Металлы	Стоимость в золотах марках за 1 грамм							
	1860	1870	1880	1890	1900	1909	1913	1926
Платина	0,60	0,63	0,96	1,90	2,40	2,55	6,00	15,00
Иридий	11,50	8,50	5,50	5,50	5,00	5,00	10,50	40,00
Осмий	16,00	3,90	5,00	4,00	4,50	7,50	—	12,00
Родий	22,70	10,60	8,00	6,00	12,00	12,00	—	11,80
Рутений	18,90	10,20	14,00	12,00	10,00	10,00	—	11,80
Палладий	56,10	40,80	3,00	6,00	4,00	4,00	—	10,00

Радий и радиоактивные вещества.

Радий является одним из самых замечательных элементов в земной коре, которые объединяются понятием радиоактивных элементов. Но, несмотря на свои изумительные во многих случаях свойства, он не получил соответствующего применения на практике. Причина этому заключается в его крайней рассеянности в земной коре, трудности его извлечения, большой его стоимости и малым количеством, находящимся в руках человечества. Лучшее всего это положение характеризуется диаграммой рис. 16, в которой дана динамика цен на радий, и в таблице, где приведены данные о добыче радия по годам в граммах в той мере, в какой это можно почерпнуть из скудных в общем официальных сведений в этой области:

ТАБЛИЦА 30.

Года	Иоакимс- таль	Америка	Франция	Бельгия	Прочие страны
1909	0,7217	—		—	
1910	1,2937	—		—	
1911	2,0144	—		—	
1912	1,6977	—		—	
1913	2,1174	—		—	
(I пол.) 1914	0,8751	—		—	
1914/15	1,7118	—	13,5 г	—	
1915/16	1,4013			—	5,4 г
1916/17	1,4199			—	
1917/18	2,7749	Σ		—	
(II пол.) 1918	0,0459	154,0 г		—	
1919	0,9689			—	
1920	2,2310			—	
1921	3,2000			—	
1922	2,2300	12,21 г		3,00	
1923		—	1,00	25,00	2,30
1924	от 1,5	—	1,00	—	2,00
1925	до 2,0 г	—	—	—	—
1926	ежегодно	—	—	20,0	—
1927		—	—	26,0	—
1928		—	—	40,0	—

Эта таблица и диаграмма (рис. 16) показывают, что цена на радий, сначала непрерывно росшая при почти постоянной его добыче, стала столь же стремительно и неуклонно падать по мере того, как добыча его стала возрастать. В самое последнее время цена стала вновь обнаруживать тенденцию к росту, но это, повидимому, является уже следствием регулировки, достигаемой бельгийскими производителями, имеющими в настоящее время мировую гегемонию в отношении радия. По неофициальным данным бельгийский радиевый завод временно закрыт в настоящее время в виду перепроизводства радия и падения на него цены.

Таким образом у радия имеется колоссальная диспропорция между ценой, добычей и потреблением. И еще не найдена такая область применения, которая бы обеспечила постоянный спрос, с одной стороны, и с другой, могла бы оправдать ту большую стоимость радия, которая вызывается трудностями его извлечения из руды.

Главным применением радия надо считать область научных изысканий. Изучение свойств радиоактивных элементов лежит в основе современного учения о физике атома и молекулы и является той областью, которая непосредственно имеет дело с вопросами, связанными с внутриатомной энергией. В этой области радий почти не расходуется, так как количество его все время сохраняется. Представляет интерес сосредоточить для указанных целей возможно большее количество радия в одних руках, но препятствием этому является и высокая цена радия и очень незначительные относительно количества его во всем мире.

Следующей областью применения радия можно назвать медицину. Здесь радиевые соли используются прежде всего благодаря своим лучам для лечения всякого рода заболеваний живой ткани—злокачественные опухоли вроде рака, саркомы и т. п., а также кожных болезней—волчанка, стригущий лишай и т. п. Кроме того, имеются указания на благоприятные показания лечения радием болезней обмена веществ, некоторых нервных заболеваний, а также острого малокровия и белокровия. Первые группы болезней лечатся наружным использованием радия, последние же—введением радиевой соли внутрь организма вместе с физиологическим раствором.

Для лечения пользуются солями радия, но за последнее время начали широко практиковать применение эманации, откачиваемой от раствора радиевых солей, очищаемой от воздуха и помещаемой в небольшие капиллярные тонкостенные трубки, из которых пораженные места и облучаются. Обычно, при лечении раковой опухоли

капилляры, наполненные эманацией, втыкаются в пораженное место и действуют на него. Эманацией насыщается воздух специальных помещений (эманаторий) и им пользуются для вдыхания, т. е. для введения эманации и продуктов ее распада внутрь организма.

В Иоachimстале такие эманатории устроены на месторождении, где расположен также и завод. Радиоактивные грязи используются при лечении ревматических заболеваний.

Пользование эманацией предохраняет радий от чисто механического распыления и потерь. Поэтому лечение эманацией и дешевле и, следовательно, доступнее. Необходимо только иметь специальные базы радия, на которых потребное количество эманации могло бы получаться. Специалисты предсказывают этому роду лечения радием большую будущность и большой практический интерес. С точки зрения потребления радия этот способ использования, безусловно, должен способствовать его расширению, поскольку он удешевляет его; а главное и самое существенное — он предохраняет радий от рассеяния и уменьшает его потери, вообще довольно значительные в этой области.

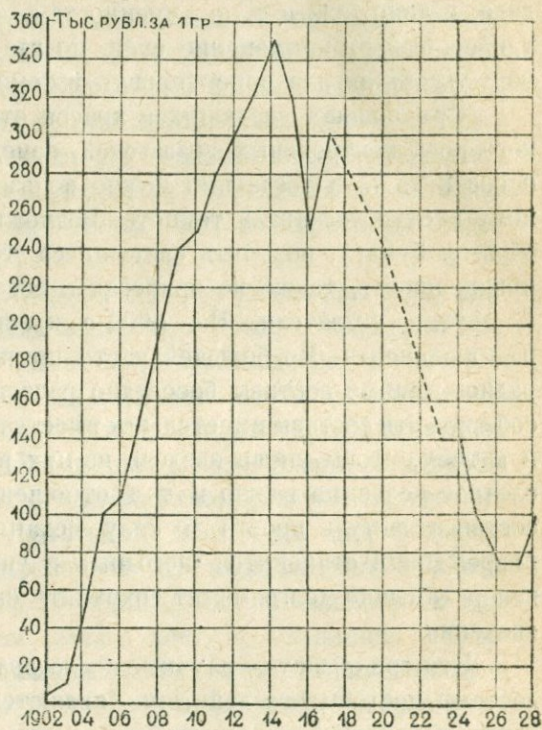


Рис. 16. Цена радия.

Третьей областью применения радиевых солей являются так называемые светящиеся краски или светящиеся составы постоянного действия. Эти краски представляют собою порошок кристаллического сернистого цинка, особым образом приготовленного, с введением в него очень незначительных количеств некоторых

металлов, которые, с одной стороны, возбуждают свечение, а с другой, сообщают ему ту или иную окраску. В качестве таких металлоактиваторов применяются Bi, U, Cu и др. Эти краски светятся в течение короткого времени после освещения их солнечным или искусственным светом (в том числе и рентгеновскими лучами). В том же случае, если в самый состав ввести, кроме того, небольшое количество радиевой соли, то свечение состава становится практически постоянным. Эти составы применяются в военном деле, в авио-деле и т. п., именно там, где недопустимо или неудобно бывает применение огня, но где необходимо иметь хорошие указатели для ориентировки в темноте.

При помощи светящихся красок отмечаются циферблаты всякого рода контрольных указателей, измерительных приборов, компасов и т. п., и тогда ими можно пользоваться, благодаря „холодному свету“ состава в темноте. Возможно, обработав надлежащим образом бумагу, получить светящиеся транспоранты, на которых можно писать, также не прибегая к освещению, светящиеся карты и другие указатели. На 1000 г краски идет от 5 до 200 мг радия-элемента. По большей части применяемые в этой области радиоактивные составы бесследно рассеиваются, хотя возможность собирать эти составы имеется, как имеется также полная возможность и к тому, чтобы вновь извлечь из них радий в чистом виде. Последнее особенно важно в том отношении, что сам светящийся состав зачастую просто в силу механического загрязнения или повреждений становится негодным к употреблению, в то время, как радий еще долго может сохранять свою силу для возбуждения свечения.

Эти три области—научные исследования, медицина, светящиеся составы постоянного действия—являются, в сущности, единственными, в которых применение радия, так сказать, укоренилось, и где радий, несмотря на ограниченность его количества и его дороговизну, стал незаменимым. Но кроме их имеются предложения по применению радия, которые практически не развились, но которые характеризуют многообразие свойств радия и его большие потенциальные возможности.

Так, радий рекомендуется в качестве удобрительного вещества или правильное, пожалуй, вещества, стимулирующего сильно рост растений и злаков. Поливка радиоактивной водой увеличивает сильно урожай злаков, но при этом отмечается, что слишком сильная радиоактивность воды, наоборот, оказывается вредной для

растения. Таким пределом оказывается вода с содержанием в 300—600 единиц Махе. Была попытка выпустить радиоактивные удобрения в твердом виде с содержанием около 0,03% урановой окиси, употребляя для этого либо непосредственно руду, либо же бедные отходы от ее переработки. Увеличение роста и ускорение его для растений от действия такого „удобрения“ было подтверждено рядом опытов.

Было предложено пользоваться радием в громоотводах. Именно рекомендовалось на конец громоотвода помещать препарат радия, который, делая воздух проводником электричества, способствовал бы постепенному отводу накапливающегося на нем электричества. Точно также препараты радия предлагалось применять для определения потенциала проводника на расстоянии в электротехнической практике. Для этого препарат радия помещался на металлическом диске и соединялся со специальной конструкцией вольтметром.

В прядильном, в шелково-прядильном, в резиновом деле, смачивание вальцов радиоактивной жидкостью также отводило от них электрический заряд, что в резиновом производстве, в котором одновременно применяется и бензин, имеет особое значение, так как своевременный отвод электрического заряда предохраняет от искрообразования, а, следовательно, и от взрыва бензиновых паров.

Что же касается до других радиоактивных веществ, то они применяются частично также, как радий и вместе с ним. С другой стороны ими предложено пользоваться, как индикаторами при ряде химических и физических исследований. Так, применивая к воздуху или к различным газам радиоактивную эманацию, оказывается возможным изучать проницаемость для этих газов различных материалов, перепонки и т. п. Это применение основано на том, что радиоактивные вещества возможно при помощи специальных чувствительных приборов определять количественно в чрезвычайно малых дозах и, следовательно, точно устанавливать даже малейшую проницаемость ткани или вещества для воздуха и газа.

Пользуясь тем, что некоторые радиоэлементы являются изотопами обычных элементов, т.-е. обладают совершенно теми же химическими свойствами, и основываясь на той же возможности открывать радиоактивные элементы в ничтожно малых количествах, можно при их помощи изучать целый ряд особенностей обычных элементов и их поведение при разных условиях. Так, можно совершенно точно судить о распределении солей или соединений в

различных условиях и при различных, включая сюда ничтожные, концентрациях даже таких элементов, как—Тl, Pb и Bi, которые обладают радиоактивными изотопами.

Что же касается мезотория, который является изотопом радия, то он применяется во всех тех случаях, когда пользуются и радием. Стоимость мезотория несколько ниже, чем стоимость радия. Примерно она составляет около 50—75% от стоимости радия. Но мезоторий быстрее распадается. В то время как радий распадается на половину в 1700 лет, мезоторий распадается в тех же размерах в 6,7 года.

Г е л и й.

Гелий принадлежит к числу благородных газов и впервые был открыт на солнце, при изучении спектра протуберанцев солнца. На земле он был открыт лишь тридцать лет спустя. Он относится к числу, безусловно, редких газов и одновременно к числу самых легких. Он всего в два раза тяжелее водорода. Он не имеет ни цвета, ни запаха. В воздухе его содержание определяется в 0,00054% по объему и в 0,00007% по весу. В газах некоторых минеральных источников содержание гелия значительно поднимается и колеблется в широких пределах от сотых и тысячных долей до 6 и даже 10%.

Кроме того, гелий избирательно удерживается многими минералами, нагревая которые возможно выделить значительные количества гелия. Так, в бериллие на 1 кг вещества может находиться 3,3 литра гелия, а в обыкновенном кварце на то же количество— 2 см³ гелия.

Точка кипения жидкого гелия 4,25° абсолютных. Испарением жидкого гелия получена температура только на 0,9° выше абсолютного нуля.

Главное применение гелия—в воздухоплавании, и именно в летательных аппаратах легче воздуха. Преимущества гелия в этой области перед водородом заключаются в том, что гелий совершенно безопасен в пожарном отношении. Возможность взрывов аэростатов, наполненных гелием, исключена даже в том случае, если к нему примешано до 15% водорода. Подъемная сила гелия только примерно на 5% меньше, чем для водорода, но и это обстоятельство компенсируется тем, что при наполнении дирижаблей гелием все моторы воздушного корабля могут быть помещены внутри его, что способствует уменьшению лобового сопротивления корабля.

Кроме того, при гелии возможно производить нагрев самого газа и тем увеличивать либо уменьшать высоту под'ема корабля. И нагрев этот может совершенно свободно производиться при помощи электрического тока, что конечно совершенно невозможно при наполнении корабля водородом. Третье большое преимущество гелия перед водородом в воздушных кораблях заключается в том, что диффузия гелия через прорезиненные оболочки воздушных кораблей значительно меньше, чем для водорода. Эти преимущества гелия перед водородом таковы, что можно с уверенностью говорить о полном вытеснении в ближайшем будущем водорода гелием в области конструирования воздухоплавательных аппаратов легче воздуха.

Кроме этой области, гелий находит себе применение в других областях. В электротехнике им пользуются для наполнения ламп накаливания с вольфрамовыми нитями, в изготовлении дуговых гелиевых ламп. Гейслеровские трубки, наполненные гелием, употребляются в качестве эталонов в спектрофотометрии. Предложено применять гелий также в водолазном деле, примешивая его к кислороду, подаваемому в приборы. При этом легче дышать и отделение углекислоты из легких происходит свободнее, благодаря чему период пребывания под водой водолаза может быть увеличен.

В научных лабораториях жидкий гелий является средством получения низких температур, приближающихся к абсолютному нулю (-273°C по обычной шкале). Это открывает очень большие возможности для научного исследования свойств вещества в функции от температуры.

Промышленное использование гелия началось уже после войны, когда начали оценивать по существу те преимущества, какими обладает гелий в воздухоплавании. Одновременно начались усиленные работы по изысканию наиболее рациональных и дешевых методов его собирания. Развитие этой стороны дела шло необычайно быстро, что мы и можем видеть в помещенной ниже таблице, где указана стоимость 1 м^3 гелия в золотых рублях и количество его, имевшееся в соответствующий год на руках у промышленности. В последующие годы показана ежегодная добыча этого газа уже на постоянно действующих специальных заводских установках. При этом надо отметить, что гелиевая промышленность—промышленность американская, и Европа не знает заводов по добыче гелия из природных газовых источников, из которых эксплуатируются те, которые содержат 0,33—0,36% гелия.

ТАБЛИЦА 31.

Г о д ы	Добыто M^3	Цена 1 M^3
До 1918 г.	0,085—0,113	~ 107 000 рубл.
» 1920 г.	65 100	~ 3 р. 57 коп.
» 1922 г.	—	~ 71 коп.
» 1924 г.	—	~ 46 коп.

Таким образом, и в области газообразных веществ редкие элементы обладают рядом столь выделяющихся качеств и свойств, что несмотря на все трудности их добывания, промышленность изыскивает все способы к расширению добычи и к ее удешевлению.

И на примере гелия при сравнении его с обычными „распространенными“ газами, может быть, наилучшим образом выявляется то обстоятельство, что природа в свойствах редких или малораспространенных элементов как бы компенсирует их досадную во многих случаях недостаточность в недрах земной коры и атмосферы.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Приведенный обзор промышленно-технического использования ряда элементов земной коры немассового потребления позволяет с достаточной ясностью констатировать, что принципы, положенные в основу классификации элементов, данные раньше, подтверждаются и с точки зрения характера применения этих элементов. Прежде всего для всех рассмотренных выше элементов практическое применение оказывается очень разнообразным и исключения составляют только элементы, которые или слишком рассеяны по своему содержанию в возможных источниках своей добычи или которые очень трудно извлекаются из своих соединений, и потому совсем новы в своих практических приложениях. Во-вторых, особенностью всей рассмотренной группы элементов является в общем относительно малый масштаб добычи и, как следствие, малый относительно масштаб их промышленного использования. Они все являются преимущественно вспомогательным материалом, не занимая в промышленности и технике какого-либо самостоятельного положения, как это имеет место для распространенных элементов в чистом виде или в форме некоторых их природных или искусственных соединений. Все рассмотренные элементы служат тем специальным целям и задачам, какие стоят перед современной техникой и какие, наряду с увеличением эксплуатационного масштаба для распространенных элементов, в условиях современного технического прогресса непрерывно растут и усложняются. В очень многих случаях они служат для экономии основных, ведущих элементов, и, следовательно, будучи потребляемы в очень небольших количествах, выполняют в то же время очень большую и ответственную роль. В других случаях они позволяют применять для переработки сырья низшего качества без понижения качества готовых изделий. Отсюда следует, что у всей перечисленной нами группы элементов, действительно, имеется общая и характерная промышленно-техническая значимость, которая сравнивает, ставит в одну линию и литий, и никель с кобальтом, и вольфрам, и даже титан и т. п.

И если внутри этой группы имеются в промышленно-техническом отношении глубоко различные между собою элементы вроде кобальта, например, и индия или цезия, то это обстоятельство является, бесспорно, временным, проистекающим вследствие малого знакомства нашего с этими элементами и способами их извлечения. С этими элементами, которые мы ранее выделили в особую подгруппу рассеянных элементов, должна повториться история кадмия, селена, таллия и теллура, которые также совсем недавно не имели практического применения, но постепенно стали во многих случаях незаменимыми элементами в некоторых отраслях техники и промышленности.

В связи с этим при обработке руд, содержащих все эти элементы, надлежит обращать внимание на возможность их попутного извлечения. Эта работа и те затраты, которые связаны вместе с нею, по аналогии с предыдущими фактами, относящимися к упомянутым также рассеянным, но уже упрочившимся в промышленности элементам, не могут оказаться бесплодными и не дать новых эффектов в отношении приложения этих элементов на практике. Здесь нужна, следовательно, исследовательская работа, нужно изучение этих элементов в отдельности и в связи с другими, базируясь на свойствах этих элементов, поскольку они выявляются их расположением в Периодической системе.

Предыдущий обзор практического применения элементов, объединенных нами в одну группу с редкими элементами, позволяет нам точно также сделать и еще вывод, касающийся связи практического использования элементов с их положением в Периодической системе. Именно, характер применения элементов, в особенности в главных своих чертах, очень отчетливо увязывается с Периодическим законом. Это, конечно, является следствием периодичности свойств элементов, а практическое значение этого обстоятельства заключается в том, что исследователь имеет в Периодическом законе руководящее указание на возможность применения элемента в той или другой отрасли техники и промышленности.

С другой стороны, это же обстоятельство говорит о возможности некоторой взаимной замены элементов в деле их практического приложения.

Это сходство и возможность этой взаимной замены особенно ярко, например, выражается для элементов четных рядов VI-ой группы—Периодической системы, в которую входят хром,

молибден, вольфрам и уран, и где три важнейшие области применения являются одинаковыми для всех этих элементов—металлургия специальных сталей, красочное дело и фотография. Причем для хрома мы имеем превалирующее значение в металлургии, а для урана—в области специальных красителей и фотографии.

Также близки между собою элементы IV-ой группы—титан, цирконий и торий, которые, с одной стороны, обладают, что наиболее ярко выражено для титана, способностью облагораживать металл в качестве раскислителей, а с другой, что ярче всего сказывается у тория, лучеиспускательной способностью в накаленном состоянии. Не менее сходны, пожалуй, также элементы группы фосфора—мышьяк, сурьма и висмут, применяемые в виде специальных сплавов и солей. Очень интересна способность вулканизировать каучук у селена и его положительное отличие в этом отношении от своего аналога—серы—в том, что он сообщает каучуку одновременно известную огнестойкость.

Наконец, сравнивая между собой диаграммы добычи отдельных элементов рассмотренной нами группы, мы видим, что за очень малыми исключениями все перечисленные выше элементы дают интенсивный подъем кривых добычи во время войны. В то же время кривая добычи железа, как показывает рис. 1, идет резко вниз. Также падает кривая добычи марганца, угля и других распространенных и особенно употребительных на практике элементов. Подъем кривой для интересующих нас элементов, кроме того, приходится преимущественно на последние годы войны, именно на те годы, когда особенно выявилась ставка на технику, на усовершенствованные орудия истребления. Это говорит именно за то, что рассмотренные нами выше элементы являются очень важными и нужными, именно в моменты возникновения новых технических проблем, вопросов и т. п. Это очень важное обстоятельство, которое своеобразно и достаточно вышукло характеризует перечисленную нами выше группу элементов. Спрос на эти элементы повышается, как только повышаются требования к материалу, как только возникают совершенно специальные задания и так только интенсифицируется до максимума техническая конкуренция у современных промышленных стран.

Следя за характером тех же кривых в послевоенные годы, мы наблюдаем, вслед за всеобщим падением их в годы 1921/22, годы послевоенной промышленной депрессии в мировом масштабе, их по большей части быстрый подъем, в конце концов догоняющий в ряде

случаев военный максимальный уровень добычи. Это определенно говорит об упрочившемся значении этих элементов в промышленно-технической жизни в послевоенный период и о наступлении на смену веку железа и стали века новых элементов и сложных высоколегированных составов и сплавов.

С другой стороны, обзор добычи отдельных из рассматриваемых выше элементов говорит определенно, что в этом разрезе положение не остается стабильным. Добыча отдельных элементов хотя бы во время войны (молибден, вольфрам) увеличивалась настолько, что почти догоняла ряд элементов более старых, более давно известных промышленности. Чрезвычайно редкий газ гелий добывается в настоящее время, несмотря на то, что относится к IX декаде по распространению, в таких количествах, что на него начинает опираться столь крупная и важная отрасль промышленности, как авиация в части летательных аппаратов легче воздуха. В то же время добыча некоторых старых „обычных“ элементов остается по ряду причин без значительного роста и отстает от добычи „редких“ элементов. Таковы, например, сурьма, ртуть и отчасти серебро и другие драгоценные металлы.

Это указывает на известную относительность всякого рода делений элементов земной коры в отношении их промышленно-технических возможностей, а одновременно подтверждает правильность ранее взятой нами установки в отношении классификации элементов.

Вся группа элементов, данная в перечне в таблице № 6 и обозначенная в таблице № 7, как группа элементов с ограниченным и с сильно ограниченным потреблением, представляет собой особую группу элементов, из которых каждый в отдельности не может стать основой для технического прогресса, как сталь, железо и, может быть, будут также несколько позже алюминий и магний, но совокупность которых является источником чрезвычайно больших возможностей в развитии материальной культуры. И технический прогресс, безусловно, будет стимулировать развитие добычи даже наиболее отсталых элементов в этом отношении, качественно уравнивая составляющие всей обширной группы новых и вспомогательных элементов.

Повторяю — элементы эти уже много дали человечеству и они дадут еще больше, если будет усилено внимательное изучение и исследование их свойств и возможных практических приложений.

Таким образом понятие „редкие элементы“ так, как оно определяется или применяется на практике, не отвечает действительному положению вещей. За „редкостью“ элемента, как мы видели, часто скрывается просто недостаточное знакомство с ним или неумение со стороны современной техники достаточно рационально выделить его из руд, в целях промышленного использования. И обратно—многие из считающихся обычными и распространенными элементами на самом деле при надлежащем анализе оказываются элементами, запасы, характер и возможность использования которых оказываются очень ограниченными и явно недостаточными для регулярного и надежного снабжения промышленности. В силу этого, с одной стороны, можно понятие „редкие элементы“ сузить до пределов, охватывающих только чрезвычайно рассеянные элементы трех последних декад. Но тогда от него фактически почти отнимется сколько-нибудь значительное промышленно-техническое содержание и для большого ряда элементов, которые подводятся под это понятие теперь, надо будет находить какой-то новый классификационный термин. Этот термин найти придется, так как наличие, с другой стороны, определенных единых групповых признаков у этого ряда элементов земной коры, безусловно, имеется, что мы и видели в предыдущем изложении; и эти признаки таковы, что как-нибудь слить их в одну группу с распространенными элементами нет возможности.

В силу этого нам и представляется более правильным, оставив название „редкие элементы,“ включить в группу, объединяемую этим понятием, также ряд элементов спорных, которых привычные воззрения и взгляды не склонны считать редкими. В пользу этого говорит, во-первых, как мы видели, их сравнительно невысокий эксплуатационный запас в земной коре, а, во-вторых, их одинаковая промышленно-техническая роль,—роль подсобных, вспомогательных элементов, обслуживающих преимущественно специальные стороны современной техники.

С другой стороны, объединение в одну группу всех вышеописанных элементов, начиная с, действительно, очень редких и кончая элементами, уже давно известными человечеству и даже относительно достаточно распространенными, правильно и в силу того также, что в связи с общим техническим прогрессом многие из редких элементов становятся элементами привычными, „редкость“ которых уже оспаривается. К таким элементам может быть отнесен, например, вольфрам, добыча которого исчисляется десятками

тысяч тонн, титан, ванадий, становящийся обязательным элементом на всяком машиностроительном заводе и т. п. Обратное,—в связи с колоссальным ростом потребления металлов в последние годы, в отношении ряда элементов, считающихся обычными, начинает остро чувствоваться недостаточность их запасов в недрах земной коры. Таково положение с оловом, никелем, сурьмой, которые в настоящее время определенно расцениваются как редкие элементы и для которых ищутся заменители, более обеспеченные в смысле сырьевых ресурсов.

Таким образом, происходит как бы некоторая нивелировка внутри описанной нами группы элементов и взаимное уравнивание между отдельными элементами в отношении их роли и масштаба в области промышленного применения и использования. И этот процесс все больше выявляет уже отмеченное нами выше значение этой группы элементов земной коры, как очень ценного вспомогательного материала современной техники.

Из этой обширной группы можно выделить, обособить в тех или других целях отдельные группы родственных металлов вроде, например, драгоценных, или младших металлов, как сурьма, ртуть, никель, мышьяк, а иногда и висмут, но по существу эти выделения будут не чем иным, как дроблением единой и целостной группы элементов. С точки зрения промышленно-технической все эти отдельные подразделения по своей сущности совершенно одинаковы и разнятся лишь в пределах чисто химических отличий, определяемых периодическим законом Менделеева.

Наконец, приведенный обзор применения редких и малораспространенных элементов позволяет отметить еще одно существенное обстоятельство, касающееся частично производственно-технологической стороны дела. Именно, значительная доля практических приложений вышерассмотренных элементов падает на их соли и иные химические соединения, при чем в очень многих случаях эти соединения употребляются в химически чистом виде или же после специального, по особой рецептуре, изготовления, как это имеет место, например, у светящихся составов, температурных, художественных красок, фотоэлементов и т. п. Этим самым область охватываемая „редкими“ элементами, тесно переплетается с областью препаративной или „тонкой“ химии, которая является отраслью промышленности, также получившей особое развитие и крупнейшее значение с конца прошлого столетия.

Продукты „тонкой“ химической промышленности не являются предметами широкого потребления, как то имеет место в отношении товаров основной химической промышленности и т. п., но они представляют собою также чрезвычайно ценный вспомогательный материал для промышленности и техники. Многие препараты этой промышленности стали совершенно необходимыми и незаменимыми в современной практике. В таком положении находится, например, целый особый вид указанной продукции—химические реактивы и соли и соединения специального назначения.

Методы получения продукции тонкой химии даже в том случае, если они являются производными обычных, распространенных элементов, также очень близки к тем химическим методам, какие применяются для переработки руд и другого сырья, содержащих редкие и малораспространенные элементы.

Эта разносторонняя связь специально промышленности редких элементов с препаративной химией имеет значение в том отношении, что, очевидно, все исследовательские работы, касающиеся изучения редких и близких к ним элементов должны направляться также и по линии препаративной химии, по линии изучения свойств и возможных практических применений всякого рода чисто химических, самородных и иных соединений редких элементов. Таким образом, область редких элементов, являясь в промышленно-техническом отношении отраслью новой, в то же время очень широка и разнообразна по своим направлениям и задачам.

В СССР дело изучения и промышленного использования редких и малораспространенных элементов находится пока в стадии начального развертывания, а в некоторых случаях, может быть, находится даже в тени от растущих гигантов черной, цветной и основной химической отраслей промышленности.

Но простая логика подсказывает, что именно в наших условиях, в условиях планового построения социалистического хозяйства, элементы, краткому обзору которых посвящен настоящий очерк, могут быть использованы наиболее полно и рационально. В наших условиях не может быть каких-либо чисто коммерческих соображений и влияний, которые могут препятствовать расширению области применения того или иного нового элемента или изделия из него, если данные исследования и опыта подтверждают его преимущества перед старыми. В то же время за границей всякое новое должно прежде всего резко столкнуться с интересами фирм и капитала, связанных с эксплуатацией старых приемов и

старых орудий использования природных богатств. Так, нельзя поручиться, что фирмы, поставляющие хромистый железняк для набивки пода в металлургических печах, например, не борются с расширением области применения для той же цели окиса циркония, которая по всем данным лучше и эффективнее, чем хромистый железняк. По всей вероятности, такого же характера влияния имеют место и в замедленном развитии производства титановых красок и использования титана в металлургии, где он должен выдерживать конкуренцию со стороны более финансово мощных ванадиевых и алюминиевых коммерческих объединений. В капиталистических условиях тратятся очень большие суммы не только на то, чтобы развешивать новые предприятия и новые промышленные возможности, но также и на то иногда, чтобы задерживать развитие этих новых и молодых технопромышленных возможностей.

Поэтому можно быть уверенным в том, что если эффективно применение редких элементов за границей, то у нас в СССР эта эффективность должна быть еще выше, если широко поставить дело комплексного изучения, начиная от сырья и кончая прецизионными, малыми по весу, но большими по значению препаратами редких и малораспространенных элементов.

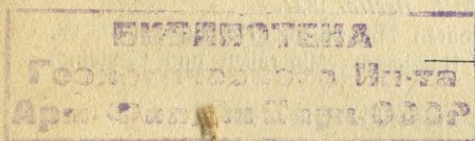
Надо иметь в виду, что рост современного промышленного использования природных ресурсов идет в двух направлениях—в сторону максимального охвата элементов и их соединений, широко распространенных в земной коре, и в сторону использования в качестве вспомогательных всех малых по нахождению в природе элементов и многочисленных и многообразных искусственных „тонких“ соединений препаративной химии.

ЛИТЕРАТУРА, ОТНОСЯЩАЯСЯ К НАСТОЯЩЕЙ РАБОТЕ.

- Естествен. Производ. Силы России.*—Полезные ископаемые. Издан. КЕПС'а. Петроград 1917—1919 год. Сборник.
- Нерудные Ископаемые* — Издан. Академии Наук СССР. Ленинград. 1926 — 1929 г.—Сборник, в IV томах.
- Минеральные ресурсы СССР.* — Изд. Геологического Комитета. Отдельные монографии по элементам земной коры.
- В. И. Вернадский.—Очерки Геохимии. Госиздат. 1927 г.
- Его же.—История минералов земной коры. Н. Х.—Т. Из-во Ленинград, 1925 г.
- Н. М. Федоровский.—Минералы в промышленности и сельском хозяйстве. Н. Х. Тех. Изд-во. Ленинград. 1927 г.
- А. Е. Ферсман.—Геохимия России. Н. Х.—Техн. Из-во. Ленинград 1922 г.
- В. С. Сырокомский.—Применение редких элементов в промышленности. Н. Хим. Техн. Изд-во. Ленинград. 1919 г.
- Ч. Лис.—Экономика и геология. Перевод с англ. под ред. Ф. Ю. Левинсона-Лессинга. Госиздат. 1926 г.
- The Mineral Industry.* За разные годы—Обзорный сборник.
- I. E. Spurr and F. E. Wormser.—The Marketing of Metals and Minerals N.—1925.
- R. B. Laddo—Non metallic Minerals 1925.
- The Mineral Industry of The Britich Empire and Foreign Contries.* (Ежегодные статистические сборники—сводки).
- Mineral Resourse of The United States* (то же).
- Bergwirtschaftlichen Tabellen zur Weltlagerstätten Karte. Herausgeg. von der Preussisch. Geolog. Landesanstalt. Berlin.* 1927.
- B. Dammer und O. Tietze. Die Nutzbaren Mineralien. 1913, 1914, 1916 гг.
- F. Beyschlag, P. Krust. I. H. Vogt. Die Nutzbaren Mineralien und Gesteine. 1922 г.
- B. Neumann.—Die Metalle (Geschichte und Statistik). Halle. 1904 г.
- M. Meisner—Weltmontanstatistik Bd. I u II. Stuttgart. 1925, 1929.
- Ullmann.—*Enzyklopedie der technischen Chemie.*
-

СОДЕРЖАНИЕ.

	Стр.
I. Введение	3
II. Классификация элементов земной коры	11
III. Практические применения редких и мало- распространенных элементов	35—142
Литий, 35.—Рубидий, 38.—Цезий, 38.—Золото и серебро, 38.— Стронций, 43.—Бериллий, 45.—Кадмий, 47.—Ртуть, 51.—Бор, 53. —Таллий, 56.—Элементы редких земель. 57.—Галлий, 61.—Ин- дий, 62.—Титан, 62.—Цирконий, 68.—Гафний, 73.—Торий, 74.— Германий, 76.—Олово, 76.—Ванадий, 79.—Тантал и Ниобий, 83. —Мышьяк, 85.—Сурьма, 88.—Висмут, 91.—Хром, 94.—Молиб- ден, 99.—Вольфрам, 105.—Уран, 111.—Селен, 115.—Теллур, 117. —Группа галлоидов, 118.—Фтор, 120.—Никель, 123.—Ко- бальт, 126.—Платина, 129.—Радий, 135.—Гелий, 140.	
IV. Заключение	143
Литература	151



2415