

*С.И. ВЕНЕЦКИЙ*

# **О РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ**

**РАССКАЗЫ  
О МЕТАЛЛАХ**



*С.И. ВЕНЕЦКИЙ*

# **О РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ**

---

**РАССКАЗЫ О МЕТАЛЛАХ**

*2-е издание,  
переработанное  
и дополненное*



МОСКВА  
"МЕТАЛЛУРГИЯ"  
1987



## ТРИУМФ ВЕЛИКОГО ЗАКОНА (ГАЛЛИЙ)

Не торопитесь с выводами! — Первая ласточка. — Ирония судьбы. — Фиолетовая незнакомка. — Франция или петух? — Спор ученых. — Разные судьбы. — Дискриминации не место — Бедный родственник. — Богатства хранятся в . . . отходах. — Галлий на ладони. — Пожар не состоится. — Большой оригинал. — Вне всякой конкуренции. — Не по-товарищески. — Незаурядные способности. — Не лыком шиты. — По законам невесомости. — Почему светит Солнце?

Когда в марте 1869 года Д.И. Менделеев поведал миру о том, что им открыт периодический закон, которому неукоснительно подчиняются все химические элементы, кое-кто из ученых встретил это сообщение в штыки. Даже признанный корифей науки, каким по праву считался один из создателей спектрального анализа немецкий химик Роберт Бунзен, поспешил язвительно заметить: "Такого рода обобщений можно составить сколько угодно из цифровых данных, помещенных в биржевом листке".

Впоследствии Бунзен не раз, видимо, жалел о своем скором суждении, но в то время Менделееву еще предстояло доказать свою правоту, и ученый с триумфом сумел это сделать. Величие периодического закона заключалось в том, что он не только обобщал уже известные науке сведения о химических элементах и устанавливал для них строгий порядок, но и служил своеобразным компасом для многотысячной армии экспериментаторов, пытавшихся отыскать в безбрежном море химии неизвестные острова — новые элементы,

новые кирпичи мироздания. Гений Менделеева сумел предвидеть открытие более чем десятка элементов.

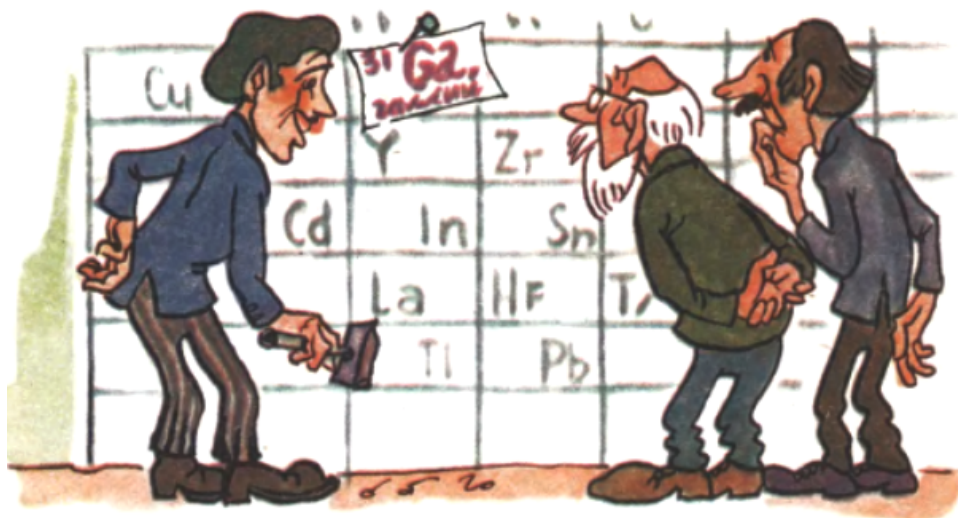
Первой ласточкой, принесшей весть о правоте великого химика, суждено было стать галлию.

В конце 1870 года, выступая на заседании Русского физико-химического общества, Д.И.Менделеев сказал, в частности, что в пятом ряду третьей группы должен находиться пока еще не открытый, но безусловно существующий в природе элемент. При этом Менделеев очень подробно описал свойства эка-алюминия (так ученый условно назвал этот элемент, поскольку в таблице ему отводилось место под алюминием) и даже высказал уверенность, "что он будет открыт спектральным исследованием". (Ирония судьбы: мог ли Бунзен предположить, что разработанный им спектральный анализ сыграет с ним горькую шутку — неопровержимо докажет ошибочность его скоропалительной оценки периодического закона?)

Ждать пришлось сравнительно недолго. В 1875 году французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран, исследуя спектроскопическим путем цинковую обманку — хорошо известный минерал, привезенный из местечка Пьерфитт в Пиренеях, обнаружил фиолетовую незнакомку — новую спектральную линию, свидетельствовавшую о том, что в минерале присутствует неизвестный химический элемент.

Но увидеть новую линию — это лишь полдела, теперь предстояло выделить из минерала виновника ее появления в спектре. Задача была не из легких, так как содержание искомого элемента в цинковой обманке оказалось крайне незначительным. Все же химику сопутствовал успех: после многочисленных опытов ему удалось получить крупицу нового металла — всего 0,1 грамма.

Итак, трудности позади, а на повестке дня стоял уже следующий вопрос: пользуясь почетным правом первооткрывателя, Лекок де Буабодран должен был дать новорожденному имя. В честь своей родины ученый решил назвать его галлием (Галлия — латинское название Франции). Правда, злые языки вскоре стали поговаривать, что в этом слове химик хитро



зашифровал намек на свою фамилию: ведь "галлус" — полтавыни "петух", по-французски же петух — "ле кок", ну, а отсюда до Лекока де Буабодрана, как говорится, рукой подать.

Вскоре сообщение об открытии галлия было опубликовано в докладе французской Академии наук. Когда Д.И. Менделеев ознакомился с ним, он сразу понял, что речь идет о том самом эка-алюминии, которому уже было уготовано место в его таблице элементов. В письме, адресованном французской Академии наук, Менделеев сообщал: ". . . способ открытия и выделения, а также немногие описанные свойства заставляют предполагать, что металл — не что иное, как эка-алюминий".

В самом деле, свойства теоретического эка-алюминия и реального галлия удивительно совпадали. Расхождение оказалось лишь в плотности: по мнению Менделеева, она должна была составлять около  $6 \text{ г/см}^3$ , а Лекок де Буабодран указывал другое значение — 4,7. Так кто же прав? Тот, кто никогда даже не видел этот металл, или тот, кто не только держал его в руках, но и проводил с ним различные исследова-

ния? Не впервые в истории науки теория сталкивалась с практикой, мысль спорила с экспериментом.

Чтобы доказать точность своих первоначальных данных, Лекок де Буабодран снова выделил крупицы галлия, тщательно очистил их и подверг скрупулезному исследованию. И что же выяснилось? Плотность галлия действительно была близка к 6. Французский химик публично признал правоту своего русского коллеги. "Не нужно, я думаю, указывать на исключительное значение, которое имеет плотность нового элемента для подтверждения теоретических выводов Менделеева", — писал тогда первооткрыватель галлия.

Судьбы многих металлов довольно сходны. Но ведь и среди сотни знакомых вы не найдете двух людей, чьи жизненные пути полностью бы совпадали, не правда ли? То же самое можно сказать и о металлах. Даже у таких близнецов, как, например, цирконий и гафний или тантал и ниобий, биографии оказались совершенно разными. Однако начальная пора в жизни большинства металлов протекала одинаково скучно: они терпеливо ждали того часа, когда для них найдется, наконец, хоть какая-нибудь работа. Некоторым элементам



повезло, и спустя несколько лет после открытия они уже вели бурную деятельность; для других период ожидания затянулся надолго. Одним из неудачников оказался галлий.

Прошло более полувека после того, как Лекок де Буабодран известил коллег, что обнаружил новый металл, но промышленный мир не обращал на него ни малейшего внимания. В 1929 году вышел 14-й том Большой Советской Энциклопедии (1-е издание), в котором "использованию" галлия отведено всего четыре слова: "В технике не применяется". И точка.

Чем же объяснялась такая дискриминация? Неужели металл, сыгравший столь блистательную роль в утверждении периодического закона, оказался больше ни на что не пригодным? Неужели его миссия заключается только в том, чтобы бесполезно заполнять 31-ю клетку таблицы элементов? Неужели он не обладает ни одним свойством, способным заинтересовать конструкторов, изобретателей, ученых?

Нет, дело тут не в свойствах галлия, которые, кстати сказать, весьма любопытны и оригинальны (вы в этом вскоре убедитесь). Так, может быть, в природе слишком мало этого элемента и отсюда все его беды? Но и на природу жаловаться грех: галлия в земной коре содержится в десятки раз больше, чем, например, тантала или вольфрама, в сотни раз больше, чем ртути или серебра.

Все дело в том, что, подобно некоторым другим так называемым рассеянными элементам, галлий не позаботился о создании собственных месторождений. Более того, он практически не имеет "персональных" минералов. Лишь сравнительно недавно в юго-восточной части Африки был обнаружен первый галлиевый минерал, который и получил название галлит. В нем содержится почти 37 % галлия. Обычно же этот элемент в едва заметных количествах (сотые доли процента) пристраивается как бедный родственник главным образом к алюминию, реже — к железу, цинку, меди и другим металлам. Как выяснилось, сравнительно богата галлием зола каменных углей. Английские ученые подсчитали, что каждая тонна уг-

ля, добытого на Британских островах, содержит в среднем 5 граммов галлия. Всего-то? Но даже такая, казалось бы, ничтожная концентрация этого элемента считается вполне достаточной для его промышленного извлечения. (Все в мире относительно: железную руду, на тонну которой приходится 300–400 килограммов железа, принято называть бедной). Зато и масштабы производства галлия, прямо скажем, невелики. Первые 50 килограммов этого металла получили в Германии в 1932 году. Спустя примерно четверть века производство галлия возросло лишь до 350 килограммов. И хотя сегодня счет идет на тонны, даже такой редчайший металл, как рений, которого в земной коре содержится в десятки тысяч раз меньше, чем галлия, по объему производства оставил его далеко позади.

Главным источником получения галлия служат. . . отходы алюминиевого производства. Но не торопитесь делать вывод, что галлий — дешевый металл. Хоть на сырье и не приходится тратиться, сам процесс извлечения галлия настолько сложен (чего стоит, например, хотя бы отделение его от алюминия!), что он оказывается одним из самых дорогих металлов на мировом рынке. В середине 50-х годов 1 килограмм галлия стоил 3000 долларов — почти в три раза дороже золота! Подумать только: небольшой слиточек металла, вполне уместяющийся на ладони, — а такая солидная сумма!..

Впрочем, как раз на ладони-то мы бы не советовали держать галлий, и вовсе не потому, что ладонь — не очень надежное хранилище для ценнейшего металла. Есть другая причина: тепла человеческого тела достаточно, чтобы этот серебристый мягкий (его можно резать ножом) металл превратился в жидкость. Температура плавления его необычайно низка — всего 29,8 °С. В этом отношении он уступает только игривой ртути, которую способен утихомирить лишь сорокаградусный мороз, и чуть-чуть — цезию, плавящемуся при 28,5 °С. Галлий не стоит брать в руки еще и потому, что он довольно токсичен (токсичнее ртути) и общение с ним может привести к не очень приятным последствиям.



Благодаря низкой температуре плавления галлий — основной компонент большой группы легкоплавких сплавов. Многие из них плавятся в горячей воде, а некоторые даже в холодной — при температурах, близких к точке таяния льда. Создан, например, сплав галлия (61 %) с индием (25 %), оловом (13 %) и цинком (1 %), который даже в прохладном помещении не может оставаться твердым: он плавится при 3 °С. Легкоплавкие сплавы широко используют в технике, в частности в устройствах пожарной сигнализации. Стоит воздуху в помещении слегка нагреться, как столбик галлиевого сплава, вмонтированный в реле, начинает таять — жидкий металл замыкает электрические контакты и звуковой или световой сигнал возвещает об опасности. Такой прибор надежнее любого сторожа.

Легкоплавкие галлиевые сплавы (как и сам галлий) обладают еще и способностью хорошо смачивать твердые материалы, благодаря чему их успешно применяют вместо ртути для создания жидких затворов в вакуумной аппаратуре. Галлиевые затворы лучше сохраняют вакуум, чем ртутные.

Сплавы галлия с индием и оловом служат в качестве смазок и прокладок при соединении деталей из кварца, стекла и керамики, для склеивания этих материалов под давлением.



Галлийиндиевый сплав, нанесенный на поверхность подшипников, заметно продлевает срок их службы. Мы уже говорили, что галлий весьма токсичен, однако в компании с никелем и кобальтом он не проявляет свой ядовитый характер; из сплава этих элементов зубные врачи изготавливают пломбы высокого качества.

В медицине широко применяют лампы ультрафиолетового излучения, катоды которых раньше обычно делали из ртути. Сплав алюминия с галлием лучше ртути справляется с этой работой: излучаемый лампами свет богаче целебными лучами.

Большинство металлов плавится и застывает при одной и той же температуре. Уникальное свойство галлия — “умение” длительное время (многие месяцы!) не затвердевать в переохлажденном состоянии. Так, если капельку его вылить на лед, галлий еще долго будет оставаться в расплавленном виде. Зато, когда он все же затвердеет, объем металла возрастет, поэтому нельзя заполнять жидким галлием металлические или керамические сосуды — они разорвутся при затвердевании металла. Обычно его хранят либо в небольших желатиновых капсулах, либо в резиновых баллончиках. Эту характерную черту галлия (все прочие металлы, кроме сурьмы и висмута, как известно, при переходе из жидкого состояния в твердое “худеют”) предложено использовать в установках для получения сверхвысоких давлений.

Главное же достоинство галлия в том, что он остается жидким в огромном интервале температур, значительно большем, чем у любого другого легкоплавкого металла. Расплавленный галлий начинает кипеть лишь при температуре  $2230^{\circ}\text{C}$ . Именно эта поистине удивительная способность галлия предопределила его важнейшее амплуа в технике — изготовление высокотемпературных термометров и манометров. Галлиевые термометры позволяют измерять такую высокую температуру (более  $1000^{\circ}\text{C}$ ), при которой ртутным термометрам, как говорится, нечего делать: ведь ртуть закипает уже при  $357^{\circ}\text{C}$ .

Легкоплавкость в сочетании с широким интервалом су-

существования расплава делают галлий потенциальным теплоносителем для атомных реакторов. Однако жидкий галлий ведет себя явно не по-товарищески по отношению к тем конструкционным материалам, которые могли бы окружать его в реакторе: при повышенных температурах он растворяет и тем самым разрушает большинство металлов и сплавов. Агрессивность мешает галлию занять ответственный пост теплоносителя (в этой роли сейчас обычно выступают натрий и калий). Но, возможно, ученым удастся найти на него управу: так, уже установлено, что тантал и вольфрам легко переносят контакт с галлием даже при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Любопытно, что небольшие (до 5 %) добавки "едкого" галлия к магнию повышают его антикоррозионные свойства, а заодно и прочность.



Интересна еще одна особенность галлия: величина электрического сопротивления его кристаллов сильно зависит от того, вдоль какой их оси (то есть в продольном или поперечном направлении) проходит ток; отношение максимума сопротивления к минимуму равно 7 — больше, чем у любого другого металла. То же самое можно сказать и о коэффициенте теплового расширения, который изменяется в зависимости от направления тока почти втрое.

Незаурядные способности галлия хорошо отражать световые лучи позволили ему не без успеха попробовать свои силы в производстве зеркал, причем галлиевые зеркала не тускнеют даже при повышенных температурах. Оксид этого металла необходим для получения специальных стекол, об-

ладающих большим коэффициентом преломления, хорошо пропускающих инфракрасные лучи.

Сверхчистый галлий (не менее 99,999 %) применяют как легирующую присадку к германию и кремнию для повышения их полупроводниковых свойств. А не так давно галлий доказал, что он и сам в этом отношении не лыком шит: у некоторых его соединений — с сурьмой, фосфором и особенно с мышьяком — обнаружались явные полупроводниковые наклонности.

Особенно ярко они проявились при создании так называемых гетерпереходов, обеспечивающих высокие рабочие характеристики полупроводниковых приборов. Гетерпереход — это содружество двух различных по химическому составу полупроводников, которые сращены в монокристалле. Теоретически ученые уже давно сумели доказать, что такое совместное проживание под одной крышей сулит полупроводниковой технике интересные перспективы. Однако подобрать подходящую пару оказалось архитрудной задачей. Исследователи перепробовали десятки различных сочетаний, но все они были далеки от идеала, а зачастую вещества откровенно демонстрировали свою несовместимость. Ученым пришла в голову мысль испытать в качестве партнеров арсенид галлия и арсенид алюминия: их кристаллические решетки похожи, как две капли воды, а это не могло не обнадеживать. Но неожиданно на пути вырос новый барьер — арсенид алюминия был настолько неустойчив, что во влажной атмосфере разлагался буквально на глазах.

Неужели снова неудача? Спас положение галлий. Его атомы, введенные в арсенид алюминия, придавали тому нужную устойчивость. Проблема была решена — техника обогатилась множеством новых совершенных приборов. Коллективу ученых, создавших чудо-кристаллы, в 1972 году была присуждена Ленинская премия.

Сфера деятельности химических соединений галлия постоянно расширяется. Их можно встретить сегодня в вычислительных устройствах и радарных установках, термозлементах

для солнечных батарей и полупроводниковых приборах ракетной техники. Они участвуют в изготовлении лазеров, создании люминесцентных (светящихся) веществ, оказывают сильное каталитическое воздействие на многие важные процессы органической химии.

Еще недавно "гиперболоид инженера Гарина" (а точнее, писателя Алексея Толстого) казался несбыточной фантазией, а сегодня современные "гиперболоиды" — лазеры — прочно вошли в жизнь. Одним из первых лазерных материалов стал арсенид галлия. По зарубежным данным, лазеры на арсениде галлия — простые, эффективные, компактные — предполагалось использовать в космической технике, в частности для связи между космонавтом, вышедшим в открытое пространство, и космическим кораблем или между двумя станциями, находящимися на околоземных орбитах.

Космическая невесомость создает неповторимые условия для проведения различных технологических операций. Интересные опыты по выращиванию полупроводникового кристалла арсенида галлия проведены на американской космической станции "Скайлэб". Если в земных условиях не удастся вырастить кристаллы этого вещества размером более 2—3 миллиметров, то в невесомости получен отличный кристалл-великан длиной около 25 миллиметров. Подобные эксперименты в космосе успешно прошли и на борту советской научно-исследовательской станции "Салют-6". Кроме того, наши космонавты провели на установке "Сплав" опыты по получению слитка, состоящего из молибдена и галлия. Дело в том, что молибден почти вдвое тяжелее галлия и в обычных условиях эти металлы не могут равномерно перемешиваться: при застывании слитка верхние его слои оказываются богатыми галлием, а нижние — молибденом. В космосе же царит невесомость, и перед ее законами молибден и галлий равны, поэтому слиток получается равномерным по составу.

Вполне вероятно, что именно галлий поможет ученым ответить на вопрос, почему. . . светит Солнце. Да-да, не удивляйтесь: ведь до сих пор наука располагает лишь гипотезами



о природе колоссальной энергии, миллиарды лет непрерывно излучаемой Солнцем. Одна из самых распространенных и авторитетных гипотез утверждает, что в недрах небесного светила постоянно идут процессы термоядерного синтеза. Но как это доказать?

Самыми убедительными, хотя и косвенными уликами могли бы стать нейтрино — частицы, которые образуются при термоядерных реакциях. Но вот беда: приобщить к делу эти улики необычайно трудно. Даже сам Вольфганг Паули — швейцарский физик, еще в 1930 году теоретически предсказавший существование нейтрино, полагал, что никто не сможет экспериментально подтвердить наличие этих частиц, так как они не имеют ни массы, ни электрического заряда. В то же время нейтрино обладают определенной энергией и огромной проникающей способностью. Высвобождаясь в ядре Солнца, они беспрепятственно проходят через толщу солнечного вещества и колоссальным потоком низвергаются на Землю (как, разумеется, и на другие небесные тела). Ученые считают, что на каждый квадратный сантиметр поверхности нашей планеты каждую секунду обрушивается свыше 60 миллиардов нейтрино.



Несмотря на поистине астрономические числа обрушивающихся на Землю нейтрино, зарегистрировать их крайне сложно: через любое вещество они проходят, словно сквозь пустоту. Даже непробиваемый для радиоактивных лучей свинец бессилен остановить нейтрино: как показал расчет, нейтрино могут задержаться в свинце лишь в том случае, если его слой будет иметь фантастическую толщину — в 30 тысяч световых лет.

И все же физики нашли некоторые материалы, в которых нейтрино оставляют следы. Так, ядро атома хлора с атомной массой 37, поглощая нейтрино, испускает электрон и превращается в атом аргона с той же атомной массой. Эта реакция эффективно протекает лишь с участием нейтрино, обладающих большой энергией. Но доля таких частиц в нейтринном солнечном потоке чрезвычайно мала (менее одной десятичной). Вот почему для экспериментов, связанных с поисками неуловимых, нужны поистине стерильные условия: ведь обнаружить нейтрино столь же сложно, как, например, услышать шелест травы во время оглушительной канонады или увидеть мерцание далекой звезды на фоне ослепительного фейерверка.

Попытка создать требуемые условия была предпринята в США. Чтобы по возможности устранить влияние других космических частиц, громадную цистерну с перхлорэтиленом (эту жидкость обычно применяют при химчистке) физики упрятали под землю на глубину около полутора километров, воспользовавшись для этого заброшенным золотым рудником в штате Южная Дакота. Согласно теоретическим расчетам, каждые двое суток в цистерне три атома хлора-37 должны были превращаться в атомы аргона-37, причем считалось, что два таких превращения произойдут "по вине" нейтрино, а третье — под действием других излучений, ухитряющихся проникнуть даже через полуторакилометровую толщу земли. Увы, обнаружить удавалось лишь один из трех атомов аргона-37, а это скорее всего означало, что посланники Солнца тут ни при чем.

Так что же: нейтрино не поступают на Землю и, следовательно гипотеза о термоядерном происхождении солнечной энергии неверна? Советские физики полагают, что указанные эксперименты еще не дают основания отказываться от сложившихся представлений о Солнце как о гигантском термоядерном реакторе. Видимо, подобные опыты требуют еще большей точности. Кроме того, теория говорит о том, что Солнце посылает на Землю большие потоки нейтрино с относительно низкой энергией, для фиксации которых хлор-аргоновый метод попросту непригоден. Вот тут на помощь и должен прийти герой нашего повествования — галлий. Оказалось, что он может служить отличной мишенью (или, как говорят физики, детектором) для нейтрино с малой энергией: ядра изотопа галлия-71 охотно поглощают эти частицы и превращаются в ядра германия-71. Определив число образовавшихся в мишени атомов германия-71, ученые смогут измерить поток солнечных нейтрино. В нашей стране уже создана галлий-германиевая установка.

В горах северного Кавказа, в Баксанском ущелье, пробита глубокая штольня, где под толщей скальных пород уже начала действовать огромная нейтринная обсерватория. Сам нейтринный телескоп, располагающийся на четырех этажах, состоит из множества — нескольких тысяч! — цилиндров. Именно в них и находится галлий, которому отведена главная роль в поимке нейтрино. Хотя для работы установки требуется не одна тонна галлия, в ходе экспериментов этот довольно дорогой металл практически остается целым и невредимым.

Пройдет несколько лет, и галлий, возможно, прольет свет на одну из важнейших проблем современной астрофизики. Пойманные с его помощью частицы поведают ученым о процессах, происходящих внутри Солнца, о температуре в его недрах, о тех аномалиях, которые замечены в его поведении. Быть может, солнечные нейтрино даже сумеют ответить на вопрос, сколько времени еще суждено гореть нашему небесному светилу.



Научно-популярное издание

**Сергей Иосифович Венецкий**

**О РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ**

Редактор издательства **С.А. Чистякова**  
Художественный редактор **А.А. Якубенко**  
Технический редактор **Е.К. Астафьева**  
Корректор **В.С. Колганова**  
Обложка художника **А.А. Астрецова**

ИБ № 3360  
Подписано в печать 23.02.87 Т — 08833 Формат  
бумаги 70 x 100 1/32 Бумага офсетная №2 Печать  
офсетная Усл. печ. л. 15,0 Усл.-кр.-отт. 39,04  
Уч.-изд. л. 11,66 Тираж 50000 экз.  
Заказ 1071 Цена 55 к. Изд. № 1653

Набрано в издательстве "Металлургия"  
на НПТ операторами **В.Д.Торопковой, О.Н.Прохоровой**  
236000 г. Калининград обл. ул. Карла Маркса, д. 18  
Типография издательства "Калининградская правда"