

— ИСТОРИЯ ХИМИИ. ПЕРСОНАЛИИ —

Научная статья

УДК 54.092

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-105-113>

Химические элементы, которые могли быть открыты в России

Сергей Иванович Рогожников

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. В статье говорится об открытии рутения – единственного химического элемента, который был открыт в России К.К. Клаусом, а также рассматриваются исследования российских химиков – М.В. Ломоносова, Т.Е. Ловица и С.Ф. Керна, которые могли привести к открытию в России новых химических элементов, в частности водорода, стронция, хрома и рения.

Ключевые слова: история открытия химических элементов, рутений, К.К.Клаус, М.В. Ломоносов, Т.Е. Ловиц, С.Ф. Керн

Для цитирования: Рогожников С.И. Химические элементы, которые могли быть открыты в России // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 3. С. 105–113. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-105-113>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-105-113>

Chemical elements that could be discovered in Russia

Sergey I. Rogozhnikov

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The article talks about the discovery of ruthenium – the only chemical element that was discovered in Russia by Karl K. Klaus, and also considers the research of Russian chemists –Mikhail V. Lomonosov, Toviy E. Lowitz and Sergey F. Kern that could lead to the discovery in Russia of new chemical elements, in particular hydrogen, strontium, chromium and rhenium

Keywords: history of discovery of chemical elements, ruthenium, Karl K. Klaus, Mikhail V. Lomonosov, Toviy E. Lowitz, Sergey F. Kern

For citation: Rogozhnikov, S.I. (2024) “Chemical elements that could be discovered in Russia”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 105–113. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-105-113>.

В открытии девяноста с небольшим элементов Периодической системы, которые встречаются в природе и имеют точно установленных авторов открытия, принимали участие представители лишь 9 стран. Больше всего элементов (22) открыли шведские химики, второе место занимают англичане (19 элементов), третье – французы (15). На долю России приходится всего один химический элемент, существующий в земной коре, – рутений. Его открыл в 1844 г. российский химик и фармацевт, по происхождению балтийский немец, профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус (1796–1864) [1].

Первоначально интерес Клауса к изучению платиновых металлов заключался в разработке метода выделения платины из скопившихся на Монетном дворе Петербурга больших остатков платиновой руды, после того как в 1828 г. там была начата чеканка платиновых монет. В процессе работы над анализом платиновых остатков ученый обнаружил в них присутствие нового элемента. Его название он произвел от позднелатинского слова *Ruthenia* – Россия. Тем самым движимый патриотическими чувствами Клаус хотел подчеркнуть, что все работы по открытию нового элемента были произведены в нашей стране [2].

Карл Карлович послал образцы соли рутения и описание нового элемента в Петербург академику Г.И. Гессу. 25 октября 1844 г. в Петербургской Академии наук было торжественно объявлено об открытии нового элемента. Высоко оценив труд Клауса, академики Г.Г. Гесс и Ю.Ф. Фрицше писали: «...Россия вследствие этого открытия в первый раз пользуется честью возведения в химию нового простого тела». В 1844 г. Клаус подробно описал полу-

ченные результаты в статье «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения», опубликованной в «Ученых записках Казанского университета», а через год вышедшей отдельной книгой.

Знаменитый шведский химик Берцелиус, которого называли «некоронованным королем» химиков Европы в письме к Клаусу от 24 января 1845 г. писал: «Примите мои искренние поздравления с превосходными открытиями и изящной их обработкой. Благодаря им Ваше имя будет неизгладимо начертано в истории химии...» [3].

Итак, в России был открыт всего один элемент, существующий в природе. Однако задолго до Клауса шансы открыть новые элементы были и у М.В. Ломоносова, и у Т.Е. Ловица, которые, при более удачном стечении обстоятельств, могли подарить России авторство в открытии трех новых химических элементов – водорода, стронция и хрома.

В 1745 г. М.В. Ломоносов в своей диссертации под названием «О металлическом блеске» писал: «При растворении какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах из отверстия склянки вырывается горючий пар...» (как известно кислотными спиртами в то время назывались кислоты). Таким образом, М.В. Ломоносов наблюдал ничто иное как выделение водорода. Однако при продолжении оборванной фразы читаем: «...который представляет собой ... флогистон». Теория флогистона, разработанная немецким химиком Г. Шталем (1660–1734), господствовала в химии в то время и была широко распространена почти до конца XVIII века, и Ломоносов не избежал её влияния [4].

Данная теория предполагала существование

некоего невесомого флюида – флогистона (в переводе с греческого – горючий, воспламеняющийся), якобы содержащегося во всех горючих веществах и высвобождающегося из них при горении. Термин был введён в 1667 г. И. Бехером и в 1703 г. использован Г.Шталем для объяснения процессов горения [5].

Надо отметить, что М.В. Ломоносов пользовался флогистической теорией при объяснении разнообразных явлений в ряде работ на протяжении всего периода своей научной деятельности, однако он не являлся слепым последователем взглядов Штала. В отличие от него Ломоносов не считал флогистон невещественным, неосызаемым флюидом, а рассматривал его как материальное тело, а именно «горючий пар». Кроме того, употребление понятия о флогистоне во многом было вызвано со стремлением Ломоносова быть понятным другим естествоиспытателям, так как теория флогистона в то время была широко распространена среди ученых, изучающих процессы обжига и горения [6].

Таким образом, еще в 1745 г. за 21 год до английского ученого Г.Кавендиша, который первым собрал и исследовал новый газ, выделение водорода наблюдал М.В. Ломоносов и при более глубоком и нефлогистонном взгляде на процесс выделения «горючего пара» именно он мог стать автором открытия этого элемента. Надо отметить, что Кавендиш, являясь сторонником теории флогистона, также в начале полагал, что новый газ и есть чистый флогистон, однако впоследствии отказался от этой идеи.

Мог стать автором открытия двух новых химических элементов и российский ученый, химик и фармацевт, академик Петербургской академии наук Товий Егорович Ловиц (1757–

1804), который за свою относительно недолгую жизнь сделал несколько важных практических открытий в области аналитической, физической, органической, фармацевтической и технической химии.

Академик Петербургской Академии наук, химик и историк химии П.И. Вальдентак писал о Ловице: «По оригинальности своих научных работ, по образцовому экспериментальному выполнению их и по научному значению добывших им новых данных Т. Ловиц должен быть признан наилучшим химиком-экспериментатором XVIII века в России» [7].

Первым элементом, а втором открытия которого мог стать Ловиц, был стронций. В 1790 г. англичанин А. Кроуфорд установил, что минерал стронцианит отличается от минералов на основе бария и высказал предположение о существовании особой «стронцианитовой земли». В 1792 г. немецкий химик М. Клапрот выделил «стронциановую землю» и изучил некоторые ее соли. В том же году английский ученый Т. Хоп убедительно доказал существование нового элемента, назвав его «стронцием».

Ловиц начал анализировать «стронциановую землю» также в 1792 г. Изучая состав тяжелого шпата и других минералов, полученных из Сибири и содержащих барий, он обнаружил неизвестную примесь – «среднюю соль земли особой природы и особых свойств». Ловиц писал: «Все предварительно проведенные опыты с этой, казавшейся необычной солью дали мне возможность предположить существование замечательной и еще неизведанной земли».

Однако из-за высокой требовательности к полученным результатам, Товий Егорович не спешил с публикацией полученных данных, планируя провести ряд дополнительных анали-

зов. В частности, он писал: «Чтобы не поступить опрометчиво, я откладывал обнародование своих наблюдений до тех пор, пока не собрал достаточного количества новой земли и не исследовал её с наибольшей точностью». Только полностью убедившись в достоверности полученных результатов Ловиц в январе 1795 г. выступил с докладом в Академии наук, а также опубликовав статью, однако было уже поздно – в Петербург пришли журналы с сообщениями об открытии стронция европейскими химиками, в частности с публикациями М. Клапрота [7].

В последствии Ловиц писал: «Я был приятно поражен, когда прочел... прекрасную статью г-на профессора Клапрота о стронциановой земле, о которой до этого имелось очень неясное представление... Все указанные им свойства солекислых и селитрокислых средних солей во всех пунктах совершеннейшим образом совпадают со свойствами моих таких же солей... Мне оставалось только проверить... замечательное свойство стронциановой земли – окрашивать спиртовое пламя в карминово-красный цвет, и, действительно, моя соль... обладала в полной мере этим свойством».

Неудача огорчила Ловица, однако не застала его прекратить исследования стронция. Продолжением работы в этом направлении стала вторая статья ученого «Определение стронциановой земли в тяжелом шпатае», которая была опубликована в 1797 г. В ней Ловиц подробно описал свойства нового металла, показал различие солей стронция, бария и кальция, предложил способ разделения металлов, основанный на различной растворимости хлоридов бария, стронция и кальция в безводном спирте, который сам впервые и получил. Всего Ловиц

изучил более 20 видов тяжелого шпата из разных месторождений и везде обнаружил около 2% новой «земли».

Современники высоко оценили вклад Ловица в изучение свойств стронция и его соединений, считая русского ученого полноправным соавтором открытия. Независимо от других исследователей он обнаружил новый элемент, причем собственным методом и в других природных объектах. Однако впоследствии вклад русского ученого в обнаружение стронция был забыт, и его фамилия в связи с открытием данного элемента больше не упоминалась.

Ловиц мог стать первооткрывателем и еще одного химического элемента – хрома. Интересно, что этот металл с самого начала своего изучения оказался связан с Россией. В XVIII веке на Урале был найден минерал крокоит, который тогда называли красной свинцовой рудой. Первый его анализ провел в 1766 г. немецкий химик Йоган Готлоб Леман, живший в то время в Петербурге. Он описал свойства нового минерала в отдельной брошюре (переведенной на немецкий и французский языки), однако установить истинный состав руды не смог [7].

При растворении образца руды в соляной кислоте Леман наблюдал красивый изумрудный цвет раствора, но ошибочно посчитал, что такую окраску раствору придают примеси, содержащиеся в руде. То, что ученый принял за примеси и было новым элементом, ведь крокоит представляет собой хромат свинца.

Следующим, кто столкнулся с красной свинцовой рудой, был петербургский академик Петр Симон Паллас (1741–1811). Именно благодаря Палласу, описавшему месторождение крокоита на Урале, минерал стал доступен ев-

ропейским химикам и, в частности, попал в лабораторию одного из крупнейших аналитиков того времени француза Л. Воклена [8, 9].

В 1797 г. французский ученый открыл в крокоите новый элемент, названный впоследствии хромом. Ловиц вновь немного опоздал. В 1798 г., анализируя крокоит, он также обнаружил в нем неизвестный элемент, однако к тому времени уже была опубликована статья Воклена. На долю российского ученого осталось лишь отметить наличие хрома и в других минералах, залегающих на Урале, сообщить о некоторых реакциях обнаружения хрома, а также установить наличие этого элемента в Харьковском и Дорошенском железных метеоритах.

Не прошло мимо внимания Ловица и открытие Вокленом в 1798 г. еще одного элемента – бериллия. В 1799 г. ученый доложил Академическому собранию о своих опытах по изучению нового вида «земли». Внес свой вклад Ловиц и в исследование малоизученного в то время титана. В частности, он разработал аналитические реакции этого элемента, изучил оксиды титана, нашел способ его отделения от железа, указал на некоторые неточности, допущенные Клапротом при изучении данного элемента.

Ловиц также стал первым ученым, доказавшим факт наличия титановых руд в России. Его статья, в которой содержались новые сведения о свойствах титана и его соединений, привлекла внимание крупнейших химиков того времени, ее реферат появился во французском журнале, упоминалась она и в некоторых справочных изданиях [7].

С Россией могла быть связана история и открытия одного из наименее распространенных металлов земной коры – рения. Возможность существования этого элемента предсказал еще

Д.И.Менделеев в 1871 г. в статье «Периодическая законность химических элементов». Там ученый, в частности, писал: «Наиболее интересным было бы открытие следующих из них: эка- и двицезия $E_{\text{c}}=175$, $D_{\text{c}}=220$, эканиобия $E_{\text{n}}=146$ и экатантала $E_{\text{t}}=235$ и аналогов марганца, например, экамарганца $E_{\text{m}}=100$, тримарганца $T_{\text{m}}=190$ » [10]. Дмитрий Иванович хотя и не описал подробно свойства, указанного последним элемента, зато точно обозначил его положение в Периодической, поместив в клеточку № 75. В 1905 г. Менделеев заменил название элемента с «тримарганца» на «двоимарганец»[11].

Многие ученые предпринимали попытки отыскать новый элемент. Одним из них был русский ученый Сергей Федорович Керн, который в июне 1877 г. сообщил, что в растворе отходов платиновой руды, привезенной с практически уже выработанных месторождений острова Борнео, после удаления платины, иридия, родия и упаривания раствора, обнаружил признаки присутствия неизвестного элемента. Изучив его свойства Керн предположил, что новый элемент как раз должен занять пустующую клетку № 75 Периодической системы и даже нарек его дэвием (Da) в честь великого английского химика Г. Дэви.

Торопясь сообщить о своем исследовании Керн в июне 1877 г., публикует полученные результаты сначала за рубежом [12] и лишь потом появляется его статья в Журнале Русского физико-химического общества под названием «О новом металле дэвии»[13].

Объясняя такую ситуацию Керн пишет, что «к сожалению наше химическое общество было на летнее время закрыто, поэтому я не мог своевременно сообщить о своем открытии за

исключением небольшой заметки в газете «Голос» №128». Далее он сообщает, что новый металл был осажден в виде двойной аммониевой соли, при прокаливании которой тот выделялся в виде губчатой массы. При дальнейшем сплавлении в пламени гремучего газа был получен королек серебристого металла дэвия массой 0,27 г. Далее ученый указывает, что металл является твердым, но ковким при красном калении, что его содержание в платиновых рудах весьма различно и меняется от следовых количеств до тысячных долей процента.

Кроме того, Керн также изучил некоторые реакции дэвия, в частности, взаимодействие его с кислотами, описал свойства солей, сообщил и об открытии для нового элемента качественной реакции – образования окрашенного роданидного комплекса. Также ученый сообщает, что небольшое количество нового металла отправил во Французскую Академию наук [13].

Первоначально ученый предположил, что в связи с тем, что новый элемент был выделен из маточных растворов, полученных при обработке платиновой руды, то по химическим свойствам он может быть соседом металла платиновой группы рутения, иметь атомный вес около 100 и находиться в Периодической системе между молибденом и рутением. Однако предварительное определение атомного веса дало величину около 154. Отсюда ученый сделал вывод, что «дэвий» не является эка-марганцем, а должен занять место дви-марганца, то есть будущего рения. В своих опытах С.Керн также установил, что «дэвий» крайне редкий элемент, его содержание в платиновых рудах не превышает 0,0001–0,0008 % [10]. Впоследствии Керн опубликовал за рубежом еще 3 статьи о дэвии [14, 15, 16].

Исследования Керна вызвало большой интерес у химиков. Д.И. Менделеев даже предлагал пригласить его выступить на заседании Русского химического общества. В лаборатории Бунзена в Гейдельберге проводили проверку выводов Керна. Воспроизведением опытов русского ученого занимался также английский химик В.Р. Ходжкинсон и некоторые химики в Германии, а немецкий химик А. Ранг даже поместил Dv между молибденом и рутением в своем варианте периодической таблицы [9, 17, 18].

Однако по неизвестным причинам С.Ф. Керн перестал бороться за приоритет своего открытия и после 1878 г. новым элементом больше не занимался. Но самое интересное заключается в том, что дэвий давал с роданид-ионом точно такую же качественную реакцию, которую впоследствии стали использовать для обнаружения рения.

В 1898 г. американский химик Ж. Мале, повторив работу Керна, получил схожие результаты [19]. В начале XX в. работавший на Борнео русский химик и минералог, генерал-майор Г.П. Черник (1864–1942) во всех проведенных анализах платиновых руд обнаруживал постоянную потерю в массе. Это факт он пытался объяснить присутствием в рудах неизвестного элемента, который возможно и был элементом, об открытии которого сообщал С.Ф. Керн.

Только в 1925 г. немецкие химики В. Ноддак, И. Такке (Ноддак) и О.Берг, проанализировав более 1600 минералов земной коры и свыше 60 метеоритов, открыли элемент № 75, который в честь родной для И. Ноддак Рейнской области был назван рением.

Мог ли быть открыт элемент №75 С.Ф. Керном сейчас установить, по-видимому, невозможно. Дело в том, что платиновые руды

сложны и изменчивы по составу, но присутствие его в виде следов в рудах ряда месторождений является установленным фактом. С.Ф. Керн исследовал очень редкий образец платиновой руды с острова Борнео, где к тому времени месторождения практически были выработаны [9]. В 1950 г. в работе Френда и Друце «Дэвий – возможный предшественник рения (элемент 75)» было высказано предположение, что дэвий все же мог содержать рений, но который в то время не был достаточ-

но точно идентифицирован [20].

Недостаток открытых в прошлом в России элементов был компенсирован во второй половине XX и начале XXI века. Российские ученые стали авторами открытия таких синтезированных элементов как нобелий, лоуренсий, резерфордий, дубний, флеровий, никоний, московий, ливерморий, теннессин, оганесон.Правда, приоритет открытия некоторых изуказанных элементов наши ученые разделили с иностранными партнерами.

Список источников

1. Рогожников С.И. История и методология химии. Авторы открытия химических элементов. Их жизнь и достижения в науке. Пермь, 2013. 231 с.
2. Рогожников С.И. "Я... новое тело назвал в честь моего отечества" К 170-летию открытия рутения // Химия. 2014. №5–6. С. 3–8.
3. Ушакова Н.Н. Карл Карлович Клаус. М.: Наука, 1972. 150 с.
4. Ломоносов М.В. Избранные произведения. М.: Издательство МГУ, 2011. 344 с.
5. Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. От древнейших времён до начала XIX века. М.: Наука, 1969. 455 с.
6. Русский биографический словарь. т.10. СПб, 1914. С. 619.
7. Фигуровский Н. А., Ушакова Н.Н. Товий Егорович Ловиц. М.: Наука, 1988. 151 с.
8. Фигуровский Н.А. Открытие элементов и происхождение их названий. М.: Наука, 1970. 208 с.
9. Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д. Как были открыты химические элементы. М.: Просвещение, 1980. 224 с.
10. Ключарёв Д.С., Волкова Н.М. Кольцо Нибелунга. М.: ИМГРЭ. 2023. 149 с.
11. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
12. Kern S. Sur un nouveau metal, le davyum // Comptes rendus de l'Académie des Sciences. 1877. V. 85. P. 72–73.
13. Керн С. О новом металле дэвий // Журнал Русского физико-химического общества. 1877. Т. 9. С. 295–298.
14. Kern S. Uniformity of the precipitate in which davyum was found // Chemical News. 1877. V. 36. P. 155–156.
15. Kern S. Some remarks on the metal davyum // Chemical News. 1878. V. 37. P. 65.

16. Davyum¹ // Nature. 1878. V. 17. P. 245–246.
17. Харитонова А.Н. История поисков элемента № 43 в природных объектах // Годичная научная конференция. Т. 2. М.: Ленанд, 2013. С. 37–40.
18. Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения. М.: Химия, 1994. 400 с.
19. Mallet J. W. Claims of davyum to recognition as an element // American Chemical Journal. 1898. V. 20. P. 776–783.
20. Newton Friend J., Druce J.G.F. Davyum, a Possible Precursor of Rhenium (Element 75) // Nature. 1950. V. 165. P. 819

Информация об авторах

Рогожников Сергей Иванович, кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), sir_rog@mail.ru

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 18 декабря 2024 г; принята к публикации 19 декабря 2024 г.

References

1. Rogozhnikov, S.I. (2013) *History and Methodology of Chemistry. Authors of the Discovery of Chemical Elements. Their Lives and Achievements in Science*. Perm, Perm State University. (in Russian).
2. Rogozhnikov, S.I. (2024) "I... named the new body in honor of my fatherland" On the 170th Anniversary of the Discovery of Ruthenium, *Khimiya*, no. 5–6, pp. 3–8. (in Russian).
3. Ushakova, N.N. (1972) Karl Karlovich Klaus, Moscow, Nauka. (in Russian).
4. Lomonosov, M.V. (2011) *Selected Works*, Moscow, Moscow State University Publishing House. (in Russian).
5. Figurovsky, N.A. (1969) *Outline of the General History of Chemistry. From Ancient Times to the Beginning of the 19th Century*, Moscow, Nauka. (in Russian).
6. *Russian Biographical Dictionary*, vol.10. (1914) St. Petersburg. (in Russian).
7. Figurovsky, N.A. and Ushakova, N.N. (1988) *Toviy Egorovich Lovitz*, Moscow, Nauka. (in Russian).
8. Figurovsky N.A. (1970) *Discovery of elements and origin of their names*, Moscow, Nauka. (in Russian).
9. Trifonov, D.N. and Trifonov, V.D. (1980) *How the chemical elements were discovered*, Moscow, Prosveschenie. (in Russian).
10. Klyucharyov D.S. and Volkova N.M. (2023) *Ring of the Nibelung*, Moscow. (in Russian).
11. Palant, A.A., Troshkina, I.D. and Chekmarev, A.M. (2007) *Metallurgy of rhenium*, Moscow, Nauka. (in Russian).

12. Kern, S. (1877) On a new metal, davyum, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 85, pp. 72–73.
13. Kern, S. (1877) On the new metal davyum, *Journal of the Russian Physical-Chemical Society*, vol. 9, pp. 295–298.
14. Kern, S. (1877) Uniformity of the precipitate in which davyum was found, *Chemical News*, vol. 36, pp. 155–156.
15. Kern S. (1878) Some remarks on the metal davyum, *Chemical News*, vol. 37, pp. 65.
16. (1878) Davyum¹, *Nature*, vol. 17, pp. 245–246.
17. Kharitonova, A.N. (2013) History of the Search for Element No. 43 in Natural Objects. In *Annual Scientific Conference*. Vol. 2. Moscow, Lenand, pp. 37–40. (in Russian).
18. Stepin, B.D. and Alikberova, L.Yu. (1994) *A Book on Chemistry for Home Reading*, Moscow, Chemistry. (in Russian).
19. Mallet, J. W. (1898) Claims of davyum to recognition as an element, *American Chemical Journal*, vol. 20, pp. 776–783.
20. Newton Friend, J. and Druce, J.G.F. (1950) Davyum, a Possible Precursor of Rhenium (Element 75), *Nature*, vol. 165, pp. 819

Information about the authors

Sergey I. Rogozhnikov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of Analytical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), sir_rog@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 18 December 2024; accepted 19 December 2024