

Элемент №44.

«Всем что известно о рутении

и его соединениях, мы обязаны Клаусу»

В 1844 г. Фридрих Бессель обнаружил, что Сириус, ярчайшая звезда неба. Сэмюелем Финли Бриз Морзе 24 мая 1844 года была послана первая депеша между Вашингтоном и Балтимором по способу Морзе с текстом «Дивны дела Твои, Господи». Чарльз Гудьир 15 июня 1844 года запатентовал способ вулканизации резины.

А в стенах химической лаборатории Императорского Казанского университета профессор Карл Карлович Клаус в 1844 г. открыл новый химический элемент – рутений.

Рутений – один из аналогов платины. Он самый легкий и, если можно так выразиться, самый «неблагородный» из платиновых металлов. Он самый «многовалентный» элемент: может существовать, по крайней мере, в девяти валентных состояниях. Рутений - первый элемент, который позволял связать азот воздуха в химическое соединение (комплексное соединение рутения), подобно тому, как это делают некоторые бактерии.

Его атомный номером 44 в периодической системе, обозначается символом Ru (лат. Ruthenium), Серебристо-серый хрупкий переходный металл, благородный металл [3].

Что характеризовало проблему платиновых металлов, когда К.Клаус обратился к ней?

При исследовании зерен самородной платины, ввозившейся в Европу из Южной Америки, в 1804 г. У.Х. Волластоном были открыты два новых

металла – родий и палладий; в том же году С. Теннантом открыты осмий и иридий. Не была исключена и возможность нахождения в сырой платине еще неизвестных элементов. Когда в 1821 г. была открыта платина на Урале, интерес к ее исследованию со стороны российских и зарубежных ученых возрос.

В 1826-1828 гг. Готфрид Озанн (1797-1866), получив из Петербурга образцы платиновой руды, занялся изучением ее состава. Используя известный сухой метод анализа минералов Берцелиуса, Озанн обнаружил, как полагал, наличие трех еще неизвестных элементов - плурана, полина и рутения. Их идентификацию он проводил с помощью паяльной трубки (получение перлов с фосфатом натрия, исследование действия восстановительного пламени и т.д.). Он отправил препараты этих трех «элементов» на суд Берцелиусу, тоже занимавшемуся в те годы русской платиновой рудой, но Берцелиус его разочаровал: два из новооткрытых элементов, полин и рутений, представляли смесь окислов кремния, титана, циркония и иридия. Лишь плуран обнаружил свойства, не присущие известным элементам; на нем Берцелиус и посоветовал Озанну сосредоточить внимание. Проведя повторные анализы с полином и рутением, Озанн убедился в справедливости суждения Берцелиуса, и от рутения как нового химического элемента публично отказался в печати [1].

Вопрос о нахождении в сырой платине новых химических элементов был разрешен профессором химии Казанского университета Карлом Карловичем Клаусом.

Карл Клаус родился в семье художника. Когда Карлу было четыре года, умер его отец, ещё через два года - его мать. Мальчик жил в семье своего отчима, тоже художника. Впоследствии К.К. Клаус писал своему другу Бунге: «На пятом году осиротев, попал я в дом ненавидящего меня отчима, который дал мне очень скудное воспитание». Поступив в гимназию, Карл вынужден был вскоре ее оставить, чтобы, наконец, полностью

освободить семью от забот о себе. С 14 лет начал трудовую жизнь. В 1810 году он переехал в Санкт-Петербург и стал работать помощником в аптеке. Желая продолжить образование, возвратился в Дерпт и поступил на медицинский факультет университета». «Однако, - пишет Клаус, - обидное оскорбление, которое нанес мне близкий родственник публично, побудило меня отказаться от зависимого от него положения, оставить университет». Клаус сдал экзамен на аптекаря и стал владельцем аптеки сначала в Саратове, а позднее в Казани, где получил навыки по выполнению самых различных химических операций. Можно предполагать, что именно в эти годы у него возник сохранившийся на всю жизнь интерес к фармации, лекарственными растениями и к ботанике вообще.

В Казани Клаус поселился в 1821 г. Молодой аптекарь, жизнерадостный, общительный и доброжелательный.

В 1827 году Клаус участвовал в качестве помощника профессора Казанского университета Э.А. Эверсмана (Эдуарда Фридриха Эверсманна) (1794—1860) в ботанических исследованиях степей между реками Уралом и Волгой. Собранные материалы Клаус использовал в изданной им позже работе «*Flora der Wolgagegenden*».

Второе путешествие Клауса осенью 1828 г. совместно с профессором физики и химии Казанского университета А.Я.Купфером имело решающее значение для его жизни. Цель поездки заключалась в проведении метеорологических и геофизических наблюдений на Урале; Клаус был приглашен, по-видимому, благодаря хорошей аттестации Эверсмана. Немаловажную роль сыграл и его талант художника: «Меня сопровождал г-н Клаус, казанский фармацевт, выдающийся художник, рисунки которого так украсили внешний вид работы», - писал Купфер.

Новые впечатления, интересные встречи, сближение с учеными натуралистами, по-видимому, существенно изменили взгляды Клауса на

будущее. «9 лет я держал...аптеку и делал очень хорошие дела. Я мог бы стать очень богатым, однако мое стремление к научному образованию побудило меня оставить мое блестящее положение и принять место лаборанта при Дерптском университете, - писал Клаус. В 1835 г. Клаус закончил там университетский курс и сдал экзамен на степень кандидата философии. Было очевидно, главное место в занятиях Клауса занимала химия, хотя не меньшей его симпатией все еще пользовались фармация и ботаника. По всей вероятности, этому способствовали его положение инспектора химического кабинета Дерптского университета. С 1831 года по 1837 год Клаус состоял в должности ассистента при химической лаборатории Дерптского университета. В 1837 году Клаус защитил магистерскую диссертацию, а затем, после успешного прочтения пробной лекции в Санкт-Петербургской Медицинско-хирургической академии, занял должность адъюнкта по кафедре химии Казанского университета, а также возглавил химическую лабораторию. С 1839 года Клаус — экстраординарный профессор, а с 1844 года — ординарный профессор кафедры химии [1].

В 1841 г. он получил от П.Г. Соболевского, занимавшегося аффинажем платины в Петербургском Горном Корпусе (Горном институте), 2 фунта «платиновых остатков» (нерастворившуюся в царской водке часть самородной платины, а так же продукт цементации железом маточных растворов после осаждения из них платины хлоридом аммония). Кроме интереса для государственной казны, для Клауса была очевидна чрезвычайная ценность платиновых остатков как материала для изучения химии элементов платиновой группы, выделения их в чистом виде для создания коллекции химической лаборатории Казанского университета. И эта уникальная коллекция была им создана.

Для того, чтобы растворить остатки, К.К. Клаус подействовал на них «царской водкой» и получил раствор и нерастворимый остаток. Анализируя полученный раствор, Клаус обнаружил, что в нем содержится значительное

количество около 10%-платины, а так же другие платиновые металлы. Поэтому Клаус назвал материал «богатым остатком»[4].

Перейдя к изучению нерастворимого остатка, К.К. Клаус для перевода его в раствор воспользовался методом высокотемпературного хлорирования, предложенного Ф.Велером. С помощью этого метода Клаусу удалось почти полностью растворить нерастворимый остаток. После того как был отогнан осмий и выделены остальные платиновые металлы вначале хлористым калием, а затем муравьинокислым натрием, остался раствор, содержащий медь и железо. Медь была выделена из него в виде сульфида действием сероводорода, а железо-виде гидроокиси раствором аммиака. Прокалив гидроокись железа, Клаус обнаружил, что «она содержала в себе особенную примесь, которая сообщила ей «...особенные свойства...мне не удалось тогда,-писал Клаус в «Химическом исследовании остатков Уральской платиновой руды»,-отделить эту примесь; она была по всем признакам окись металла, отличного совершенно от всех донныне известных металлов».

Так в конце 1841 или начале 1842 г. К. Клаус впервые заметил присутствие в «богатом остатке» нового, до этого неизвестного металла. Заниматься его исследованием ученый не стал. Произошло это потому, что «богатый остаток» содержал значительное количество платины и Клаус решил, что более важным в тот момент было нахождение способа выделения платины из указанного материала. Итогом работы с «богатым остатком» была методика, позволявшая выделять в чистом виде пять известных в то время платиновых металлов. « Неожиданное богатство остатков,-писал Клаус,-находящихся без употребления в значительном количестве в лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора, мне показалось таким важным, что я сообщил мои результаты горному начальству и в 1842 г. отправился в столицу».

В июле 1842 г. К. Клаус в Петербурге «представил новейшее открытие о платине министру финансов». 25 июля после успешного доклада результатов он получил нужные для дальнейших опытов 1/2 фунта платиновых остатков, 1/4 фунта сырой платины и 300 руб. серебром. В «подписанном контракте» было предписано «Клаусу помянутое изыскание окончить по возможности в течение одного года и затем доставить Горному ведомству как результаты своих исследований, так и полученные при том металлы». Так началось дело «о снабжении профессора Казанского университета Клауса средствами для опытов над платиною». Окончилось оно не через год, как предполагали его участники, а через 13 лет, и вместило в себя интереснейшие документы из истории химии платиновых металлов.

Вернувшись в Казань, весь жаркий август Клаус провел в лаборатории, но по-настоящему развернуть работу не успел, так как 24 августа на Казань обрушился один из тех страшных пожаров, которыми печально славился деревянный XIX век. С трудом отстояли здания университета, полностью сгорела только обсерватория. «Химическая лаборатория, - писал Клаус в Петербург, - пришла в такой беспорядок, что работы в ней могли быть снова начаты не прежде как по истечении полугода». Много времени пришлось потратить на восстановление всех кабинетов, в том числе и «химического имущества, которое принуждены были спасать, сколько то краткость времени и близость пожара позволяли».

Весной 1843 г. Клаус возобновил систематические опыты по разложению сырой платиновой руды и платиновых остатков. Однако на этот раз остатки оказались «бедными», т.е. много платины из них быстро получить невозможно. Встала дилемма: либо провести с этой рудой и остатками чрезвычайно обстоятельное и интересное исследование по химии платиновых металлов, либо возратить их на Монетный двор. Клаус выбрал первое: «Исследование мое не столько составляет предмет материальных выгод, - писал он петербургскому начальству, - сколько ученые интересы, а

потому главной задачей остается для меня точное исследование редких платиновых металлов». Клаус просил отпустить ему с Монетного двора «совершенно нестоящие и бесполезные материалы», т.н. «гипсовые и металлические» осадки - отходы переработки платиновых руд, и продлить срок работы [2].

«Уже при первой работе, - писал Клаус, - я заметил присутствие нового тела, но сначала не нашел способа отделения его от примесей. Более года трудился я над этим предметом, но, наконец, открыл легкий и верный способ добывания его в чистом состоянии. Этот новый металл, который мною назван рутением (Ruthenium) в честь нашего отечества, принадлежит без сомнения к телам весьма любопытным». Клаус спешил с работой: с одной стороны, его подгонял долг перед Горным ведомством, а с другой - соображения приоритета, ибо над этой же проблемой работал во Франции Фреми и, как считал Клаус, «был близок к открытию рутения в бразильской платиновой руде». В его распоряжении были только собственные руки, вера в успех и необычайное трудолюбие.

Клаусу предстояла напряженная трудоемкая работа, требующая тщательности, близкой к скупуплезности, т.к. приходилось давать отчет за каждый грамм руды. Клаус работал с большими объемами воды и концентрированных минеральных кислот в отсутствии вентиляции, а некоторые соединения были очень летучи и токсичны. Несомненно, Клаусу в этой работе помогли аптекарские навыки, приобретенные в юности.

Первые пробы соединений нового элемента Клаус отправил на суд Берцелиусу в Стокгольм и академику Гессу - в Петербург. «Бог аналитической химии первой половины XIX в.» Берцелиус не сразу поверил в открытие рутения: он хорошо знал, насколько трудно химическое исследование платиновой руды, и уже не раз сталкивался в последние годы с неверными выводами химиков по этому вопросу. Без особого интереса подверг он анализу полученный от неизвестного ему Клауса препарат,

нашел, что его свойства напоминают свойства иридия, и сделал поспешный вывод: препарат представляет собой плохо очищенное соединение иридия. Это мнение он и высказал в письме Клаусу, а также в коротком сообщении, напечатанном в *Jahresbericht* (1845).

Для многих химиков такое суждение Берцелиуса могло стать горьким и окончательным приговором, но Клаус был убежден, что держит в руках новый химический элемент. Он еще и еще раз многократно и тщательно повторял опыты по разложению платиновых остатков и ...не находил ошибки. В азарте он пренебрегал самыми элементарными предохранительными мерами против ядовитых веществ, не говоря уже о парах концентрированных кислот. В казанской лаборатории, оснащенной крайне плохими тягами, ему приходилось иметь дело еще и с очень ядовитой летучей осмиевой кислотой. Правда, в то время о токсичности этой кислоты еще не знали, но позже Клаус давал другим правильный совет: «При работе с осмиевым иридием надобно остерегаться от паров осмиевой кислоты. Это весьма летучее вещество принадлежит к самым вредным телам и действует преимущественно на легкие и на глаза, производя сильные воспаления. Я много терпел от нее» (сам Клаус предохранялся тем, что привязывал ко рту мокрую губку!). Ему было не до того – раз не поверил Берцелиус, не поверят и другие.

Работа в таких тяжелых условиях не могла не сказаться на здоровье Клауса, к чему вначале он относился довольно легкомысленно: «Брауэль, - шутливо писал Карл Карлович, заметив губительное влияние испарений осмия на мое здоровье, произвел ряд весьма любопытных физиологических опытов о действии осмиевой кислоты на животный организм». Но когда напряженность работы спала, Клаус понял, что он болен. Раздражение дыхательных путей перешло в хроническое; очевидно, были задеты бронхи. Через год он уже вынужден был ехать лечиться на юг, и позже не раз жаловался на неважное, иногда резко ухудшающееся самочувствие [1].

Вернувшись в Казань, он продолжил свои исследования. В течение двух лет он изучал полученный материал и в 1844 г. сделал первое сообщение о результатах своих трудов в печати.

Результатом этого тяжелого многолетнего труда было получение 6-ти граммов нового, 57 по счету элемента, шестого в группе платины. Был вычислен атомный вес элемента (довольно близкий к современному), Клаус получил значительное число соединений рутения и описал их химические свойства. Клаус сохранил название нового элемента, предложенное Г.Озанном, -Ruthenium, что в переводе на русский означает Россия.

В 1844 г. в «Ученых записках Казанского университета» вышла большая статья К. Клауса «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды», в которой были обобщены результаты его исследований 1841-1844 гг. (в 1845 г. статья издан отдельной книгой под названием «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения»). Клаус установил, что рутений содержится в осмистом иридии, подробно описал его характерные аналитические реакции и свойства различных соединений, определил атомную массу нового элемента 104.2, что близко к принятой в настоящее время (101.7). Клаус определил состав оксидов рутения и известных ранее соединений других платиновых металлов.

Полученные им новые препараты Клаус вновь послал Берцелиусу и наконец, добился признания. Берцелиус писал ему: «Примите мои поздравления с превосходным открытием и изящной их обработкой; благодаря им Ваше имя будет неизгладимо начертано в истории химии»[1].

Он шлет в Петербургскую академию наук краткое, а затем и значительно более полное сообщение об открытии рутения. Они были зачитаны там академиком Г.И. Гессом 13 сентября и 25 октября 1844 г. и опубликованы в «Бюллетене» Академии в 1845 г, а в 1846 г.

Сам Клаус писал: «Наконец-то, после двухлетних непрерывных трудов мне удалось из платиновых остатков простым способом получить в чистом состоянии металл, о котором я уже прежде извещал...металл этот имеет столь резкие и отличительные свойства, что в самобытности его никак нельзя сомневаться»[1].

В 1846 году Петербургская Академия наук присуждает автору за выдающийся вклад в науку о платиновых металлах Демидовскую премию. В 1854 году монография Клауса была издана на немецком языке.

Скончался К.К. Клаус 12 марта 1864 г. в Дерпте. Вскоре после смерти К.К. Клауса его коллега, профессор Дерптского университета К. Шмидт писал Бутлерову, что Казанский университет «был научной родиной нашего покойного друга во время наиболее энергичной деятельности».

В честь 125-летия со дня открытия им рутения на стене старой химической лаборатории Казанского университета, где работал Клаус была торжественно открыта мемориальная доска со словами о научном подвиге ученого. Музей Казанской химической школы хранит препараты рутения и другие оригинальные препараты элементов платиновой группы, полученные К.К. Клаусом.

Казанский университет гордится научным подвигом великого химика К.К. Клауса и будет всегда помнить, что именно в стенах химической лаборатории Казанского университета в 1844 г., был открыт новый химический элемент рутений, 44 элемент в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

Применение рутения. Рутений является металлом, который входит в состав сплавов с платиной и иридием. Эти сплавы с успехом используются при получении вискозы и стекловолокна. Перья дорогих авторучек изготавливают из сплава рутения с иридием, осмием и вольфрамом.

Контакты в измерительных приборах изготавливают из сплавов рутения и платины, т.к. этот сплав отличается высокой коррозионной стойкостью.

Рутений и его сплавы также применяют как жаропрочных конструкционных материалов для аэрокосмической техники.

Металлический рутений и сплавы рутения с палладием используют в качестве катализаторов реакций гидрирования и дегидрирования. Рутениевая соль применяется в медицине при гистологических исследованиях в медицине. Рутениевая соль – это еще и вещество для окраски фарфора.

Из-за своей хрупкости рутений в ювелирной промышленности применяется редко и то лишь в незначительных количествах. Сплав с платиной – его основное применение в этой области. Небольшая добавка рутения (примерно 0,1 %) увеличивает коррозионную стойкость титана.

Литература

1. Казанский университет хронология становления химической лаборатории и Казанской химической школы Т.1./сост. **А.В.Захаров**.- Казань.:Казанский университет,2011.-846 с.
2. Русский элемент/сост.,**Т.М.Буслаева**.-М.:изда-во МИТХТ им.М.В.Ломоносова,2014.-192 с.
- 3.**Федоренко Н.В.** Развитие и исследований платиновых металлов в России/Н.В.Федоренко.-М.:Наука,1985.-264 с.
- 4.Химия рутения/ред.О.Е.**Звягинцев**.-М.:Наука,1965.-299 с.