

Ч, 4363.

45

МИКОЛА ГАЛАГАН

318

ХЕМІЧНІ ЕЛСМЕНТИ

МАЗУРІЙ і РЕНІЙ

ЕКАМАНГАН і ДВІМАНГАН

ПРАГА

Видавництво "Природа"

Після того, як 1923 р. Костер і Гевелі відкрили елемент гафній/пор. ч. 72/, в періодичній системі з'ясилося ще сім незайнятих місць /пор. ч. 43, 61, 75, 85, 87/, коли, звичайно, прийняти, що натуральна система хімічних елементів закінчується на урані /пор. ч. 92/. Наявання дослідників знайти ті сім недостачих елементів довго лишались безвіслідними, так що зрештою виникло навіть питання, чи вони взагалі існують на землі. Кожному разі було зовсім очевидно, що все це 6 елементи надзвичайно рідкі. З другого боку, коли виходило з припущення, що вони мусить бути на землі, хочаб і надзвичайно малій кількості, то виникало знов питання, де ті елементи треба шукати.

У природі споріднені елементи дуже часто знаходяться разом, напр. ітрій - лантан, циркон - гафній, іобій - тантал, молібден - вольфрам, губідій - осмій т. д. Одже, можна було сподіватись, що й елементи ч. 43 а ч. 75, як вищі гомолььоги мангану, слівоводитимуть цей станній. За термінольгією Д. Менделєєва їм вгори даю було назви: ека-манган і дві-манган. В кінці 1925 р. німецькі дослідники В. Ноддак, Іда Такке й О. Берг опублікували зрештою про відкриття цих двох елементів у пінералі колумбіті.

Коли придивитись до пор. чисел елементів, які після відкриття гафнія лишилися невідкритими, то звичас на себе увагу обставина, що всі ті числа суть не-паристі. Треба сказати, що вже давніше емпірично було встановлено, що елементи, які в натуральній класифікації займають не-паристі місця, зустрічаються в природі в кількості 10-20 разів меншій у погівненні до кількості слідуючих за ними паристих елементів/див. табл./ якщо концентрація слідуючого за ч. 43 губідія є 10^{-3} , а слідуючого за ч. 75 осмія є 10^{-4} , то концентрація ека-мангану маєби бути приблизно 10^{-5} , а дві-мангану 10^{-6} .

За винятком алкалічних та земельно-алкалічних металів інші від скандія починаючи й на урані кі-

МЕДИА ПЛАТФОРМА **СЕМІЙНІ КОПІ**

Se	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
$2 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Mo_o	43	R_u	R_k	S_d	C_d	In	S_g
$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	15	0_s	J_z	Pt	Ag	Bi
$7 \cdot 10^{-8}$					$\sim 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-7}$

нчуючи, загально бегучі, очів
існують у двох великих гру-
пах. Головним представником
першої є плятинова руда, дру-
гої - колюмбіти й танталіти.
Але манган зустрічається у
обох цих групах. Теoretично,
одоже можна було думати, що й
еня - та дві - манган також мо-
жуть бути в обох групах, чим
ще більше утруднювалось зна-
йдення їх.

Беручи під увагу концентрацію плятини у верхніх верствах земної кори $\approx 10^{-9}$, обчислюють концентрацію елементів мангану та ніобію в плятинових рудах на 10^{-5} - 10^{-6} ; так само й у колумбіті /при концентрації ніобія $\approx 10^{-7}$ / її обчислюють на 10^{-5} - 10^{-6} . У порівнянні із недавно відкритим гафнієм ці два елементи знаходяться, однак, в земній корі в такій значній кількості, що чеські дослідники Долейшек і Гейровський висловили навіть таку думку: якщо гафній був першим елементом, що його відкрито рентгеноскопічно, то він був, мабуть, також і останнім, відкритим без попередньої хемічної концентрації. Велику рідкість невідкритих елементів пояснюють тим, що їх ядра, маючи непаристе число зарядів, не мають стабільної будови.

Попукувані елементи ч.
43 і ч. '5 могли бути або в
якихось зовсім нових мінера-
лах, або в уже відомих разом
із іншими елементами. Німець-
кі дослідники Ноддак, Такке
Берг' уважали останнє припуще-
ння за сільш правдоподібне,

тому стали досліджувати спочатку платинові руди ріжного походження, осмігідій і спериліт, а потім аналізували колумбіт і танталіт чи мінерали, де головним компонентом є колумбіт /колюмбіт, танталіт, вольфраміт, титанове залізо, рутіл, ванадіт, гадолініт, фергусоніт і ін./ та зрештою й мінерали більш гетерогенні /як хромозалізний камінь, цирконіт, манганова і цинкова обмінка та ін./.

Шукуючи нові елементи, щойно згадані дослідники старалися досягти можливо більшого їх скупчення, при чому вони при своїй праці брали під увагу деякі наперед передбачувані їх фізико-хемічні властивості. Так, шляхом інтерполяції, визначено було приблизно атомову й спец. вагу ема-й дві-мангану:

атом. в. Mo = 96,0; атом. в. Ru = 101,7; атом. в. ч. 43 = 98,0

" " W = 184,0; " " Os = 190,9; " " ч. 75 = 187.

спец. " Mo = 10,2; спец. " Ru = 12,26; спец. " ч. 43 = 11,5

" " W = 19,1; " " Os = 22,48; " " ч. 75 = 21.

Точка топлення ч. 43 /ема-мангану/ коло 2000°С, а ч. 75 /дві-мангану/ коло 3000°С.

Щодо хемічних властивостей обох цих елементів, то їх визначалося на підставі властивостей довкільних /у періодичній системі/ елементів: Cr, Mn, Fe, Mo, Ru, W, Os, U. Можна було передбачати, що низчі оксиди XO , X_2O_3 , XO_2 малиби бути темної барви, в кислотах нерозчинні; навпаки оксиди XO , /відповідно до CrO_3 і MoO_3 / малиби бути світлої барви і розчинні у воді. Щодо вищих оксидів типу X_2O_7 , /аналогічних Mn_2O_7 /, то для оксиду ема-мангану інтерполюється такі дані: точка топлення 350-400°, точка варення лежить близько над нею, світлої / рожевої чи жовтої/ барви; для оксиду дві-мангану - точка топл. 400-500° і близька до неї точка сублімації, світло-жовтої барви чи білий. За молекулярною структурою малиб вони належати до монокліничної чи трипліничної системи.

Солі ема-й дві-мангану типу Me_2XO_4 малиб бути білі; по аналогії із хромом при окисненні малиб давати солі типу Me_2O/XO_4 , /н/ відповідно до $KMnO_4$, мусілиб мати й солі типу $MeXO_4$. Ці останні аналогічно до сполук RuO_4 та OsO_4 з алькаліями, які мають слабо виражений характер солей, малиб бути малостабільними. Солі тяжких металів /кислот H_2XO_4 / малиб бути трудно розчинні; щодо таких солей кислот HXO_4 , то невідомо, які малиб бути їх розчинність.

Припускається, що наслідком певного здвигу яко-

стей екз-й дві-манган малиб наслідувати хтом а не манган/ щодо утворення сульфідів.Хоч хром стоїть між двома елементами / U і Mn /, які утворють сульфіди, але сам він їх не дає /тільки за підвищеного тиску перегадово дає CuS /; правдоподібно й екз-та двіманган у зваженому розчині тяжко чи й зовсім не утворює сульфідів. Такими міркуваннями керувалися німецькі дослідники, працюючи над концентрацією цих елементів.

Свої досліди Ноддак, Такке й Берг почали з гостійською /з Уралу/ плятиною рудою, але через брак того матеріалу /мали його 80 гр./ перейшли на дослідження колумбіту. Загально метода праці полягала в тому, що коло 1 кг. досліджуваного мінералу стоплювано з KOH і $NaNO_3$, потім розчинялося у воді й фільтрувалося. Так видавалося у великий кількості присутнє в мінералі залізо; манган осаджувано H_2O_2 . Коли в розчині була значна кількість кислотворних елементів /хромове залізо чи ін./, то додавалося в надмірі HCl ; випарювалося; випавші кристали екстрагувалося кілька разів HCl і розчин доводилося випаровуванням до 10-50 к. см. Коли ж у розчині були тяжкі метали, то в цьому разі через розчин, на зміну кислому і алькалічному, погелювалося H_2S аж поки вже більше не впадали трудно-розчинні сульфіди. Розчин окислювано HCl і, при постійному екстрагуванні випавших солей сількою кислотою, випарюванням зменшувалося його обсяг. Розчин знова опрацювався H_2S ; всі осади аналізовано. При тому виниклося, що Ti , Zr , La , Nb , W , O_3 , Y , U при погашенні H_2S в зваженому розчині не впадали квантитативно. Зрештою із розчину, з якого /амоніямального/ кислого/ вже більше не впадали сульфіди, видавалося H_2S і NH_3 , та його опрацювано надміром $NaNO_3$. Осад, що випадав при тому, висушувано, нагрівався в струї водня й так видавалося H_2 . Всі сульфіди й цей осад аналізовано та, в залежності від їх складу, відповідними маніпуляціями старались видлити звідти якнайбільшу кількість металічних елементів, щоб так досягти зконцентрування пошукуваних нових елементів. Рівнобіжно коло 500 гр. мінералу, розгорченого на дрібний пороток, нагрівалося до 900° на зміну в струї водня та струї кисні. Сублімати, що при тому утворювались, аналізовано хемічно чи гентгеноскопічно в залежності від того, яка була їх кількість.

При аналізі колумбіту певну його кількість на протязі двох годин нагрівали з $NaOH$ і $NaNO_3$, а

потім розчиняли в холодній воді, щоб поруч із Fe з'явились в осаді також найбільші кількості № 6 і № 7а у виді натрій-ніобату й натрій-танталату. В дальньому поступалось так, як зазначено вгорі. При кількості вихідного матеріалу 1 кг, після зредукування осадів у водневій струї літалося їх коло 1 г. Одже, навіть і при ідеальному використанні матеріалу кількість пошукуваних нових елементів нікаким чином не могла бути більшою, як 1%. У рентгеновому спектрі в більшості випадків показувалася присутність ч. 43 і гідше ч. 75.

Редуковані осади нагрівались, як і раніше, із NaOH і NaNO_3 . При тому досягалось майже цілковитого виділення № 6 і № 7а, як рівною діленням H_2S на гоєчин осаджувалося $\text{As}, \text{Mo}, \text{W}, \text{In}, \text{Sn}$. Таким чином досягалось концентрації нових елементів у сульфідах приблизно коло 0,5% для ч. 43 і коло 5% для ч. 75. Так концентрованої субстанції було коло 20 мг. Коли її поміщали до струї кисні, то утворювалася певна біла субстанція, але було її так мало, що навіть неможна було її погенести на антикатод. А коли її змішувано з ніобієвою кислотою, то можна було спостерігати лінії ч. 43. Повторне стоплювання же за колумбіту, що при першому стоплюванні лишилась нерозчиненою, не давало вже жодних слідів нових елементів; одже, при першому стопленні вони цілком переходили до гоєчину.

При дослідженнях описаним способом деяких інших мінералів добуто було невелику кількість елементу ч. 43 в спериліті й гадолініті, а також сліди елементу ч. 75 в танталіті й вольфраміті.

Хемічну частину дослідів провадили В. Ноддак і Іда Такке, а рентгеноскопічну О. Берг і Такке. Вони прийшли до висновку, що обидва ці елементи на землі існують та, що їх концентрація в колумбіті є приблизно 10^{-6} - 10^{-7} , т. є, значно менша, ніж було обчислювано теоретично; рентгеноскопічні досліди доказують ідентичність одержаних субстанцій із елементами ч. 43 і ч. 75. Змірювання рентгенового спектру дали такі дані щодо довжини хвиль тих елементів в одиницях А/дм. таблиця/.

Здійснивши право пріоритету, німецькі дослідники запропонували такі назви нових елементів: для елементу ч. 43 - мазурій $\text{Ma}/$ і для елементу ч. 75 - реній $\text{Re}/$ на честь східної й західної частини своєї батьківщини. Про їх досліди реферував В. Нерист дnia 4 серпня 1925 р. на засіданні математ.-фізик. класи Друг-

ТАБЛИЦЯ ДОВИННИХ ХВИЛЬ ЕЛЕМЕНТІВ ч. 43 і ч. 75.

нр. чиєсн	43	λ_{α_1}	K_{α_1}	K_{β_1}	λ_{α_2}	λ_{β_1}	λ_{β_2}	λ_{β_3}
овинчання	0,672	0,675	0,601	1,4299	1,4407	1,235	1,2048	1,2164
енграю	0,6734	0,6779	0,6000	1,4300	1,4406	1,2355	1,2041	1,2169
общислено	0,6734	0,6779	0,6000	1,4300	1,4406	1,2355	1,2041	1,2169
х) що лінія не певна, бо зона похибки, що виникає в лінії								

ської Академії Наук, а Іда Таке /пізніше Іда Ноддак/ реферувала про це в тому ж місяці на зборах Т-ва Німецьких Хеміків.

Рівночасно з німецькими дослідниками над відкриттям нових елементів працювались праці також і в інших країнах. Два англійські дослідники Ф. Г. Лорінг та І. Г. Ф. Дгус опублікували, що вони, шукуючи за елементом ч. 93, знайшли в продажному сульфаті мангану елемент ч. 75, а в пірогіксіті не тільки цей елемент, але й ека-йод/ч. 85/, ека-цеїй/ч. 87/ та елемент ч. 93. Для відділення елементу ч. 75 від мангану Дгус використав відкриття Ноддак-Таке, що сульфіди мангія /ч. 43/ і ренію/ч. 75/ у водному розчині не утворюються /утворюються в мало згідженному HCl -розвині/. Із "чистого" $MnSO_4$ було ніби одержано 0,075% двімангану, із "чистого" $MnCl_2$ 0,120% й із MnO_2 - 0,015%. Рентгеноскопічні досліди виявили, що окрім ліній інших елементів на зроблених спектрограмах видно також лінії λ_α й λ_β двімангану. Міряння довжини їх хвиль дало: $\lambda_\alpha = 1,430$ і $\lambda_\beta = 1,233$.

Також і чеські дослідники В. Долейшек та Й. Гейровський опублікували про відкриття двімангану в солях мангану. Переводячи методом ртутної капкової катоди /перевірку чистоти мангнових солей, вони зауважили занечищення навіть у найчистіших солей мангану/ Кальбаум і Мерк "для аналіз". Пропустили, однак, що то є один чи може й обидва аналоги мангану. Після накопичення занечищень переведено рентгеноскопічні досліди й стверджено присутність двімангану а то /за Долейшком/ його лінії: в X-од.

$\lambda_{\alpha} = 1430$, $\lambda_{\beta} = 1235,3$, $\lambda_{\gamma} = 1204,3$ і $\lambda_{\gamma} = 1059$. На цьому місці згадаєм, що участь у дослідах брав український молодий учений д-р П. Герасименко. На думку чеських дослідників, двіманган легко оксидується; його сполуки вищої валентності мають 7-валент. / найбільш стабільні; в складах нижчих валентностей він подібний до цинку й мангану.

Чеські дослідники вважали, що Ноддак, Такке й Берг не дали безсумнівних доказів того, що вони дійсно відкрили нові елементи. Зокрема вони вказували на те, що дві з ліній χ -серії елементу ч. 75 почивають із лінією вольфраму, а $\lambda_{\beta} = 1204,8$ гівною як і $\lambda_{\beta} = 1216$, приписувані двіманганові є головні лінії талія, а то $\lambda_{\alpha} = 1204,7$ і $\lambda_{\alpha} = 1216,0$. Окрім того вони зазначали, що в χ -спектрі двімангану німецькі вчені змірили α_2 , але не бачили β_1 і γ_1 , які мусіли бути значно сильніші.

Приготовлені одним із співробітників Долейшка і Гейровського /Б. Госманом/ препарат післано було французькому вченому Б. Полляндрові, який досліджував його щодо можливості абсорпції K-серії елементу ч. 75. Результати своїх дослідів цей учений подав такі:

Крива	Значення в Å	Крива	Значення в Å
I.....	-0,1733	VI.....	-0,1726
II.....	-0,1740	IX.....	-0,1733
III.....	-0,1726	X.....	-0,1733
У.....	-0,1740	пересічно: $0,1735 \pm 0,0007$ Å	

У таблиці подані результати змірювання, що є пересічні значенням чотирьох послідовних змірювань.

Англійський фізик А. Н. Кембелль у своїх критичних зауваженнях щодо дослідів Долейшка і Гейровського вказує на їх методологічні хиби й приходить до висновку, що опубліковані ними висліди не доведують існування двімангану в солях мангану.

З досить гострою критикою на адресу всіх згаданих раніше дослідників, що опублікували про відкриття нових елементів, виступив німецький учений В. Прандтель, який ще від 1913 року разом із двома своїми співробітниками Гріном /спектроскопічна частина/ та Франкем /хемічна частина/ також досліджував колумбіти, але нових елементів там не було знайдено. Ці дослідники погано відповіли потім працю за методом, що її виготовив Ноддак, однаке присутність тих елементів вони теж не могли ствердити. Так само й аналіза присланого Нод-

даком зразку не показала ніби елементів ч. 43 і ч. 75. Прандтль письм. що довжина хвилі ч. 75 $\lambda_{\alpha} = 1430,6$ є дуже близька до К α , цинку $= 1432,1$, та що їх відрізними можна тільки при сильній дісперсії; лінія ж ч. 75 $\lambda_{\beta} = 1235,5$ точно поєднується із λ_{β} вольфраму, що має довжину 1235,4. Одже, обидві сильніші лінії гентг. спектру ч. 75 дуже близькі або цілком відповідають головній лінії цинку та слабшій лінії вольфраму.

Щодо знайдення Лорінгом і Друсом елементу ч. 75 у продажному манган-сульфіті та ч. 75, ека-Йоду, екз-ея й ч. 93 у піролозіті, то Прандтль уважає це за малоімовірне, бо той матеріал, мовляв, дуже легко дистичти його багато разів та докладно було з аналізовано, але нових елементів там не знайдено. З додатка Прандтля його спіробітник Франке перевів аналізу точно за вказівками Друса, однаке Грім не міг рентгеноскопічно ствердити приявність ч. 75. На думку Прандтля також і англійські дослідники Лорінг та Друс введенні були в блуд щодо ч. 75 приявністю вольфраму й цинку.

Повторені були тек і досліди Долейшка та Гейровського, при чому сконстатовано було, що навіть найчистіші мангнові препарати /Кальбаум і Мерк "для аналізи"/ мають незначні кількості вольфрамової кислоти, цинку й кобальту, але не знайдено в них жадних слідів ека-й дві-мангану. Також й Ноддак з тов. безрезультачно ніби повторював досліди Долейшка-Гейровського.

Прандтль вкінці звертає увагу на те, що в публікаціях Лорінг-Друс і Долейшек-Гейровський говориться вже тільки про елемент ч. 75 і не згадується про ч. 43 /маурій/. Одже, мовляв, виходить, що цей останній більше нічого не спостерігав, хоч рентгеноскопічно його легше доказати, ніж ч. 75. Відкриття обох цих елементів, на думку Прандтля, можна буде ствердити лише тоді, коли способом, що його можна буде репродукувати, пощастиє приготувати препарати цих елементів без цинку й вольфраму та вдастися дати беадоганні докази їх приявності рентгеноскопічними дослідами.

Взагалі опубліковання німецьких, англійських і чеських дослідників викликали живу дискусію та спонукали інших дослідників чи то підтвердити вже зроблені праці, чи підтвердити власні свої досліди. Чеські вчені рішучо не годились із висновками Кемпбеля. Також і англієць Друс заперечував підставність його зауважень відносно дослідів чехів та, покликуючись на свої спільні з Лорінгом досліди, потверджував існування елем-

енту ч. 75 в солях мангану. На критику Грандтля відповіли В. і І. Ноддаки захистом своїх тверджень, на що їм знова відповів Грандтель, обстоюючи свої висновки. Також і Логінг відкидав критичні заміти відносно його дослідів. У подробниці цеї полемики тут не входимо.

Тимчасом російські дослідники Звягінцев /хемічна частина/ і Корсунський та Селяков /рентгеноск. частина/ опублікували, що в російській плятиновій руді вони не знайшли й сліду елементу ч. 75, хоч їхні рентген. спектрограми певне показали навіть 0,0003% цього елементу, колиби він там був.

Таксамо Й. Гершфінкель, який разом із Лобановим від 1923 р. дослідив велике число мінералів родин заліза й плятини, писав, що вони не знайшли там елементів ч. 43 і ч. 75. Гершфінкель зауважує, між іншим, що останні кліше, приготовлені Ноддаками й Бергом, показують відсутність цинку, але присутність трохи вольфраму; ці кліше Пенковські та Довійс вважали за досить переважну. Гершфінкель пише, що хоч існування елементу ч. 43 було легше доказати, аніж існування елементу ч. 75, але перший зустрічається значно рідше, ніж другий; однаке його існування на землі є зовсім імовірним.

Два роки після своєї першої публікації В. і І. Ноддаки, підсумовуючи критичні заміти сприводу їх роботи та оброняючи її, писали, що вони спочатку працювали чисто хемічною методою і лише пізніше ім прийшло із допомогою Берга із рентген. методом. Вони категорично заперечували право пріоритету Логінга й Друса, а тим більше Долейнка й Гейровського. Вони вважали за зовсім певну річ відкриття генія /ч. 75/. Щодо існування нових елементів у плятиновій руді, то заявляють, що із уральської руди вони досули субстанцію, яку вважали за оксид ренія. Хоч дальші праці через малу кількість матеріалу були безвіслідні, але потім все-таки вони могли доказати присутність маугія /ч. 43/ в мінералі спериліті /плятино-арсенід-Рт. As₂/ . Зазначають, що в присутності вищої кількості плятинових металів реній трудно зважати.

Англійські й чеські дослідники, на думку Ноддаків, помилково приписують ренію властивості, подібні до властивостей мангану, не беручи під увагу його положення між вольфрамом і осмієм. Щодо дослідів госіян, то ці, очевидно, вибрали недобрий шлях, іхній знов апарат /коли судити по спектрограмі міди K_a і K_{a2}/ давав, мабуть, мало дісперсію, і тому не могли вони го-

лити λ_{α} , ренія від K_{α} , цинку. Примінюваною англійцями методом неможна виділити реній, бо він утікає. Методи чехів надто прості й іх легко повторити; але таким способом не далося встановити приявність ренія в солях мангану /автори, між іншим, зауважують, що хоч чехи працювали з таким дешевим матеріалом, як солі мангану, але добули всього лише 6 мг/. занечищення, де мають бути $1,5\%$ елементу ч. 75/. Загально Ноддаки вказують, що ні хемічні, ні полягографічні праці чеських дослідників не дозволяють визнати приявність ена-й двімангану в їхніх препаратах, а нових доказів на користь своїх тверджень вони не дали. Зрештою автори вказують на допущені Прандтлем і його співробітниками хиби при уживанні їхньої методи праці.

О.Берг також відповів своїм критикам. Він писав, що від часу першої публікації зроблено було коло 450 спектрограм, при чому в 77 випадках стверджено було лінії мазурія, а з того в 10 випадках лінії K_{α} , і K_{α_2} та K_{β_1} ; у дальших 46 випадках припускається, що тут були лінії K_{α_2} , але не зовсім певне. Лінії ренія в 10 випадках стверджено було з певністю і в 11 випадках з певною імовірністю. Разом із К.Бойте зроблені аж 1000 спектрограм показували: в 44 випадках лінії ренія з певністю, у 89 випадках з деякою імовірністю. Присутність мазурія стверджено в 28 нових препаратах з певністю й 79 з імовірністю. Критику Прандтля вважає автор за надто переборщену й тому шкідливу. Потім вказував він і на те, що на рентгеноспектрограмах ренія можна бачити чотирі лінії λ -серії: α_1 , α_2 , β_1 , і β_2 , при чому вказував, що лінії цинку K_{α_1} і K_{α_2} відділені від ліній ренія λ_{α_1} і λ_{α_2} , та окрім того ясно видно правильну послідовність груп ліній λ_{α_1} , λ_{α_2} , λ_{β_1} , λ_{β_2} елементів талія, вольфраму й ренія, як рівномірну і правильну зміну їх інтенсивності. Порівнання із препаратом вольфраму, вільним від ренія, показало, що β_1 -лінія ренія не є β_2 вольфраму.

Бойте пише також, що в приготовленому В. і І. Ноддаками препараті, де було 80% ренія, 15% молібдену й малі кількості As , Se і Ni , зміряно довжину хвиль λ -ліній ренія: α_1 , α_2 , β_1 - β_6 , β_2 , λ_1 - λ_3 , λ_6 , λ_7 , λ_8 , λ_9 , λ_{10} , λ_{11} , λ_{12} , λ_{13} , λ_{14} , λ_{15} , λ_{16} , λ_{17} , λ_{18} , λ_{19} , λ_{20} , λ_{21} , λ_{22} , λ_{23} , λ_{24} , λ_{25} , λ_{26} , λ_{27} , λ_{28} , λ_{29} , λ_{30} , λ_{31} , λ_{32} , λ_{33} , λ_{34} , λ_{35} , λ_{36} , λ_{37} , λ_{38} , λ_{39} , λ_{40} , λ_{41} , λ_{42} , λ_{43} , λ_{44} , λ_{45} , λ_{46} , λ_{47} , λ_{48} , λ_{49} , λ_{50} , λ_{51} , λ_{52} , λ_{53} , λ_{54} , λ_{55} , λ_{56} , λ_{57} , λ_{58} , λ_{59} , λ_{60} , λ_{61} , λ_{62} , λ_{63} , λ_{64} , λ_{65} , λ_{66} , λ_{67} , λ_{68} , λ_{69} , λ_{70} , λ_{71} , λ_{72} , λ_{73} , λ_{74} , λ_{75} , λ_{76} , λ_{77} , λ_{78} , λ_{79} , λ_{80} , λ_{81} , λ_{82} , λ_{83} , λ_{84} , λ_{85} , λ_{86} , λ_{87} , λ_{88} , λ_{89} , λ_{90} , λ_{91} , λ_{92} , λ_{93} , λ_{94} , λ_{95} , λ_{96} , λ_{97} , λ_{98} , λ_{99} , λ_{100} . Рівною і Ін. Ваннерлеф перевела точні міряння трьох сильніших ліній λ -серії: α_1 , β_1 , і β_2 в їхньому препараті, де було 5% ренія, 92% молібдену та невзначні кількості плютини й арсену. Знайдені значення $\lambda_{\alpha_1} = 1429,87$, $\lambda_{\beta_1} = 1236,1$ та $\lambda_{\beta_2} = 1204,0$ відповідають теоретично об-

численням величинам цих ліній.

Полемізуючи із своїми критиками, В. і І. Нодда-
ки рівночасно провадили також і позитивну працю, ста-
гаючись добути більшу кількість нових елементів та
докладніше дослідити їх хемічні й фізичні властивос-
ті. Опрацювали велику кількість руд із південної Но-
рвегії, вони добули приблизно 2 мг. майже чистого ре-
нія /сліди Mo й As/. Цей препарат показував ясні й си-
льні лінії λ -серії. При перепусканні іскри між двома
вуглями, погріяними сількою кислим розчином оксиду
ренія, являвся спектр із численними новими лініями. Із
гелатинно чистим препаратом зроблено дещо огінта-
ційні хемічні досвіди. При нагріванні сульфіду ренія
в струй водню утворювався чорний тяжкий погощок /ме-
тал чи сульфід?/, який в струї кисні при незначному
нагріванні згорав до оксиду ренія, що появлявся споча-
тку як туман, а потім осідав на стінці рурки у формі
білої, у товщі верстві жовтязої, суги. Оксид ренія бі-
льше летучий як MnO , і має іншу кристал. структуру.
Оксид ренія під утиливом H_2S перетворюється в сірий
сульфід; він розчиняється в трохи згіджений HCl /без
забарвлення/; з KOH , $NaOH$, $(NH_4)OH$, HNO_3 , і H_2SO_4 не дає ос-
аду /й забарвлення/; при додаванні $(NH_4)OH$ і $(NH_4)_2S$ роз-
чин не виказує змін, але при доданні HCl переходово
утворюється рожеве забарвлення, а потім випадає сіро-
гнідий осад, нерозчинний в $(NH_4)_2S$.

Дещо пізніше В. Ноддак добув уже коло 120 мг.
ренія. Із сульфіду його редукцією в H_2 -струї добув він
металічний реній у виді погоща, який не зміняється і
при нагріванні до 2000° ; в O_2 -струї загогається при 300°
з утворенням оксидів білого /т. топ. $26-30\%$ / і жовтого
/т. топ. 160° , т. вар. 450% . Відношення $Re:O$ /при атом. в. ге-
нія $189/6$ I:0.2529 у жовтому оксиді і I:0.2857 у біло-
му, т. с. жовтий має формулу ReO_3 , а білий Re_2O_7 . У розчи-
ні оксидів є також і низчі оксиди /зелене, голубе, фія-
лове забарвлення в присутності слідів S і C; при дов-
шому нагріванні забарвлення зникає і лишається тіль-
ки білий та жовтий оксиди/. Re_2O_7 у воді, кислотах і ал-
каліях розчиняється тільки пом'якшу; ReO_3 розчиняється
вже на вогкому повітрі, безбарвний його розчин реагує
кисло. При реагуванні $Ba(OH)_2$ і Ag_2MO , на розчин ReO_3 випа-
дають білі осади /солі $BaReO_4$ і Ag_2ReO_4 ?/. Такі редуку-
ючі сполуки, як N_2H_4 , HCl , H_2SO_4 і H_3PO_4 в розчині триок-
сиду ренія дають жовте забарвлення, невелика кількість
 ReO_3 може оксидувати значні кількості цих сполук. Суль-

фід ренія випадає тільки в кислому оточенні, також за присутності винної, щавлевої й фосфорної кислот.

Реній майже все знаходиться із молібденом, а від цього останнього відріжнається він такими реакціями: 1. в авотнокислому розчині не дає осаду при реагуванні (NH_4HPO_4); ця реакція годиться для концентрації невеликої кількості Re при великій кількості Mo в розчині; 2. з калій-ксантогенатом MoO_4^2- дає фіялове забарвлення, яке при потрішуванні із хльороформом можна зібрati; при доданні калій-ксантогенату до розчину ReO_4^- випадає тільки S , а потім по довпому часі сульфід, з HCCl_3 не збігається; 3. з KCSl окислений розчин ReO_4^- дає жовто-рожеве забарвлення; в етер переходить менше, ніж Mo; 4. оксиди ренія сублімуються легше, ніж MoO_3 ; 5. кислий розчин ReO_4^- від $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{Cl})_6]$ не змінюється /не дає осаду/.

Реній дуже мало подібний до рутенія. Від осмія він відріжнається тим, що кислий розчин осмія від KJ дає зелене забарвлення й осад, а розчин ренія цього не дає; при варенні з HNO_3 відходить тільки O_2O_3 . Ріжниця є між ренієм і вольфрамом та, що сульфід ренія випадає з кислого розчину і за присутності винної кислоти, як також і та, що оксиди ренія легше розчинні й більш летючі, ніж вольфрамові.

При реагуванні H_2S на розчин ренія його сульфід випадає тільки при доданні кислоти і то тим більше, чим більше додано кислоти. Коли нагрівати сульфід ренія в CO_2 -струї до $400-600^\circ$, то утворюється нестабільні сульфіди /мабуть Re_2S_5 і RS_3 /, вище 600° утворюється ReS_2 . Всі сульфіди ренія в сухому стані чорні.

При нагріванні ренія в Cl_2 -струї утворюється його хльорид з відношенням $\text{Re:Cl} = 1:1243$, т. є. складу ReCl_3 /гніді ігли, сублім. коло 150° і зелений більш летучий хльорид ReCl_2 ?/. У парі брому і йоду утворюється летуча сполука темної барви.

Сполуки ренія відповідають характеру елементу, що стоїть між вольфрамом і осмієм. Стабільніші його сполуки відповідають 6-й 7-вартісному станові; сполуки 5-вартісного ренія невідомі, а 4-вартісного відома тільки одна - ReS_2 .

Такі були висліди праці В. Ноддака. Рівночасно Іда Ноддак працювала над визначенням фізичних констант ренія і деякі із удалися знайти з більшою чи меншою точністю. Так, спец. теп. визначено коло 0,0346, з чого виходило /за правилом Дьюонга-Пті/, що атом. в. ренія є 185. Однак ліші результати одержувано методом

редукції сульфіду ренія до металічного стану. Із чотирьох визначень, зроблених цею методою, пересічну величину атом. в.ренія одержано таку: $188,71 \pm 0,25$.

Праці наукових дослідників щодо відкриття хемічних елементів, яких досі бракувало в періодичній системі, поступили вже настільки далеко вперед, що можна вважати встановленим існування на землі мазурія /ч. 43/ та понад усякий сумнів доказаним існування в складі земних мінералів ренія /ч. 75/. Як видно із попереднього, вже навіть досліджено деякі фізико-хомічні властивості цього останнього. Можна думати, що невдовзі буде здобуто більшу кількість мазурія та буде й його близче досліджено. Перед науковими дослідниками лежить завдання відкрити ще п'ять недостаючих елементів для того, щоб таблиця періодичної системи не мала більше невіднайдених місць. Це станеться після відкриття тих пяти елементів, розуміється, лише при тій умові, що тимчасом не буде доведено, що періодична система зовсім не кінчається на елементі урані /ч. 92/, а в дійсності обіймає найменше 118 хемічних елементів, як то передбачається теорією й системою данського вченого Н. Бора.

Прага, 28 березня 1929 р.



ЛІТЕРАТУРА:

- Die Naturwissenschaften. 13, 567-574 /1925/
Chemické listy. Річник XX, стор. 4-12 /1926/
Zeitschr. f. angew. Chemie. 38, 1157 /1925/
39, 1049 /1926/
40, 250 /1927/
40, 254 "
40, 256 "
40, 259 "
Compt. rend. de l'Acad. d. Scien. 183, 737 /1926/
184, 968 /1927/
Nature 116, 866 /1926/
117, 263
Berichte d. deut. chem. Gesellschaft 60, 621 /1927/
Zeitschr. f. physik. Chemie. 125, 264 /1927/
Zeitschr. für Elektrochemie. 34, 627 /1928/
34, 629 "
Chem. Zentralblat. Річники за 1926 - 1928.

ВИДАВНИЦТВО "ПРИРОДА"

Вийшли:

І. П. Андрієвський і М. Галаган. ФІЗІЧІЗМ і МІСТИЦІЗМ.

Переклад першого розділу книги Ледюка з додатком
авторів "ПРО РУХ ТВАРИН" і "ВНУТРІШНІЙ РУХ МАТЕРІІ".

2. М. Галаган. НОВИЙ ЕЛЕМЕНТ ГАФНІЙ. Відкриття і влас-
тивості.

3. М. Галаган. Хемічні елементи МАЗУРІЙ і РЕНІЙ. Екз-
манган і Двіманган.

Того ж автора:

І. Н. Галаганъ. АТОМЪ і МОЛЕКУЛА. Кіевъ. 1912. /по-російс./

2. М. Галаган. АТОМІСТЧНО-МОЛЕКУЛЯРНА ТЕОРІЯ. Нарис ево-
люції наукових поглядів на тонку будову матерії. З пе-
редмовою академіка проф. А. Старкова. Прага. 1925.

.....