**Галлий**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|

|  |
| --- |
| **31** |
| Ga | 3 18 8 2 |
| ГАЛЛИЙ |
| 69,72 |
| 4s24p1 |

 |

Об элементе с атомным номером 31 большинство читателей помнят только, что это один из трех элементов, предсказанных и наиболее подробно описанных Д.И. Менделеевым, и что галлий – весьма легкоплавкий металл: чтобы превратить его в жидкость, достаточно тепла ладони.

Впрочем, галлий – не самый легкоплавкий из металлов (даже если не считать ртуть). Его температура плавления 29,75°C, а цезий плавится при 28,5°C; только цезий, как и всякий щелочной металл, в руки не возьмешь, поэтому на ладони, естественно, галлий расплавить легче, чем цезий.

Свой рассказ об элементе №31 мы умышленно начали с упоминания о том, что известно почти всем. Потому что это «известное» требует пояснений. Все знают, что галлий предсказан Менделеевым, а открыт Лекоком де Буабодраном, но далеко не всем известно, как произошло открытие. Почти все знают, что галлий легкоплавок, но почти никто не может ответить на вопрос, почему он легкоплавок.

**Как был открыт галлий**

Французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран вошел в историю как открыватель трех новых элементов: галлия (1875), самария (1879) и диспрозия (1886). Первое из этих открытий принесло ему славу.

В то время за пределами Франции он был мало известен. Ему было 38 лет, занимался он преимущественно спектроскопическими исследованиями. Спектроскопистом Лекок де Буабодран был хорошим, и это, в конечном счете, привело к успеху: все три свои элемента он открыл методом спектрального анализа.

В 1875 г. Лекок де Буабодран исследовал спектр цинковой обманки, привезенной из Пьеррфита (Пиренеи). В этом спектре и была обнаружена новая фиолетовая линия (длина волны 4170 Ǻ). Новая линия свидетельствовала о присутствии в минерале неизвестного элемента, и, вполне естественно, Лекок де Буабодран приложил максимум усилий, чтобы этот элемент выделить. Сделать это оказалось непросто: содержание нового элемента в руде было меньше 0,1%, и во многом он был подобен цинку\*. После длительных опытов ученому удалось-таки получить новый элемент, но в очень небольшом количестве. Настолько небольшом (меньше 0,1 г), что изучить его физические и химические свойства Лекок де Буабодрап смог далеко не полно.

О том, как получают галлий из цинковой обманки, рассказано ниже.

Сообщение об открытии галлия – так в честь Франции (Галлия – ее латинское название) был назван новый элемент – появилось в докладах Парижской академии наук.

Это сообщение прочел Д.И. Менделеев и узнал в галлии предсказанный им пятью годами раньше экаалюминий. Менделеев тут же написал в Париж. «Способ открытия и выделения, а также немногие описанные свойства заставляют предполагать, что новый металл не что иное, как экаалюминий», – говорилось в его письме. Затем он повторял предсказанные для этого элемента свойства. Более того, никогда не держа в руках крупинки галлия, не видя его в глаза, русский химик утверждал, что первооткрыватель элемента ошибся, что плотность нового металла не может быть равна 4,7, как писал Лекок де Буабодран, – она должна быть больше, примерно 5,9...6,0 г/см3!

Как это ни странно, но о существовании периодического закона первый из его утвердителен, «укрепителен», узнал лишь из этого письма. Он еще раз выделил и тщательно очистил крупицы галлия, чтобы проверить результаты первых опытов. Некоторые историки науки считают, что делалось это с целью посрамить самоуверенного русского «предсказателя». Но опыт показал обратное: ошибся первооткрыватель. Позже он писал: «Не нужно, я думаю, указывать на исключительное значение, которое имеет плотность нового элемента в отношении подтверждения теоретических взглядов Менделеева».

Почти точно совпали с данными опыта и другие предсказанные Менделеевым свойства элемента №31. «Предсказания Менделеева оправдались с незначительными отклонениями: экаалюминий превратился в галлий». Так характеризует это событие Энгельс в «Диалектике природы».

Нужно ли говорить, что открытие первого из предсказанных Менделеевым элементов значительно укрепило позиции периодического закона.

**Почему галлий легкоплавок?**

Предсказывая свойства галлия, Менделеев считал, что этот металл должен быть легкоплавким, поскольку его аналоги по группе – алюминий и индий – тоже тугоплавкостью не отличаются.

Но температура плавления галлия необычно низкая, в пять раз ниже, чем у индия. Объясняется это необычным строением кристаллов галлия. Его кристаллическая решетка образована не отдельными атомами (как у «нормальных» металлов), а двухатомными молекулами. Молекулы Ga2 очень устойчивы, они сохраняются даже при переводе галлия в жидкое состояние. Но между собой эти молекулы связаны лишь слабыми вандерваальсовыми силами, и для разрушения их связи нужно совсем немного энергии.

С двухатомностью молекул связаны еще некоторые свойства элемента №31. В жидком состоянии галлий плотнее и тяжелее, чем в твердом. Электропроводность жидкого галлия также больше, чем твердого.

**На что галлий похож?**

Внешне – больше всего на олово: серебристо-белый мягкий металл, на воздухе он не окисляется и не тускнеет.

А по большинству химических свойств галлий близок к алюминию. Как и у алюминия, на внешней орбите атома галлия три электрона. Как и алюминий, галлий легко, даже на холоду, взаимодействует с галогенами (кроме иода). Оба металла легко растворяются в серной и соляной кислотах, оба реагируют со щелочами и дают амфотерные гидроокиси. Константы диссоциации реакций

Ga(OH)3 → Ga3+ + 3OH–

Н3GаО3 → 3Н+ + GaO3–3

– величины одного порядка.

Есть, однако, и отличия в химических свойствах галлия и алюминия.

Сухим кислородом галлий заметно окисляется лишь при температуре выше 260°C, а алюминий, если лишить его защитной окисной пленки, окисляется кислородом очень быстро.

С водородом галлий образует гидриды, подобные гидридам бора. Алюминий же способен только растворять водород, но не вступать с ним в реакцию.

А еще галлий похож на графит, на кварц, на воду.

На графит – тем, что оставляет серый след на бумаге.

На кварц – электрической и тепловой анизотропностью.

Величина электрического сопротивления кристаллов галлия зависит от того, вдоль какой оси проходит ток. Отношение максимума к минимуму равно 7 – больше, чем у любого другого металла. То же и с коэффициентом теплового расширения.

Величины его в направлении трех кристаллографических осей (кристаллы галлия ромбические) относятся как 31:16:11.

А на воду галлий похож тем, что, затвердевая, он расширяется. Прирост объема заметный – 3,2%.

Уже одно сочетание этих противоречивых сходств говорит о неповторимой индивидуальности элемента №31.

Кроме того, у него есть свойства, не присущие ни одному элементу. Расплавленный, он может многие месяцы оставаться в переохлажденном состоянии при температуре ниже точки плавления. Это единственный из металлов, который остается жидкостью в огромном интервале температур от 30 до 2230°C, причем летучесть его паров минимальна. Даже в глубоком вакууме он заметно испаряется лишь при 1000°C. Пары галлия в отличие от твердого и жидкого металла одноатомны. Переход Ga2 → 2Ga требует больших затрат энергии; этим и объясняется трудность испарения галлия.

Большой температурный интервал жидкого состояния – основа одного из главных технических применений элемента №31.

**На что галлий годен?**

Галлиевые термометры позволяют в принципе измерить температуру от 30 до 2230°C. Сейчас выпускаются галлиевые термометры для температур до 1200°C.

Элемент №31 идет на производство легкоплавких сплавов, используемых в сигнальных устройствах. Сплав галлия с индием плавится уже при 16°C. Это самый легкоплавкий из всех известных сплавов.

Как элемент III группы, способствующий усилению в полупроводнике «дырочной» проводимости, галлий (чистотой не меньше 99,999%) применяют как присадку к германию и кремнию.

Интерметаллические соединения галлия с элементами V группы – сурьмой и мышьяком – сами обладают полупроводниковыми свойствами.

Добавка галлия в стеклянную массу позволяет получить стекла с высоким коэффициентом преломления световых лучей, а стекла на основе Ga2O3 хорошо пропускают инфракрасные лучи.

Жидкий галлий отражает 88% падающего на него света, твердый – немногим меньше. Поэтому делают очень простые в изготовлении галлиевые зеркала – галлиевое покрытие можно наносить даже кистью.

Иногда используют способность галлия хорошо смачивать твердые поверхности, заменяя им ртуть в диффузионных ваккумных насосах. Такие насосы лучше «держат» вакуум, чем ртутные.

Предпринимались попытки применить галлий в атомных реакторах, но вряд ли результаты этих попыток можно считать успешными. Мало того, что галлий довольно активно захватывает нейтроны (сечение захвата 2,71 барна), он еще реагирует при повышенных температурах с большинством металлов.

Галлий не стал атомным материалом. Правда, его искусственный радиоактивный изотоп 72Ga (с периодом полураспада 14,2 часа) применяют для диагностики рака костей. Хлорид и нитрат галлия-72 адсорбируются опухолью, и, фиксируя характерное для этого изотопа излучение, медики почти точно определяют размеры инородных образований.

Как видите, практические возможности элемента №31 достаточно широки. Использовать их полностью пока не удается из-за трудности получения галлия – элемента довольно редкого (1,5 10–3% веса земной коры) и очень рассеянного. Собственных минералов галлия известно немного. Первый и самый известный его минерал, галлит CuGaS2 обнаружен лишь в 1956 г. Позже были найдены еще два минерала, совсем уже редких.

Обычно же галлий находят в цинковых, алюминиевых, железных рудах, а также в каменном угле – как незначительную примесь. И что характерно: чем больше эта примесь, тем труднее ее извлечь, потому что галлия больше в рудах тех металлов (алюминий, цинк), которые близки ему по свойствам. Основная часть земного галлия заключена в минералах алюминия.

Извлечение галлия – «удовольствие» дорогое. Поэтому элемент №31 используется в меньших количествах, чем любой его сосед по периодической системе.

Не исключено, конечно, что наука ближайшего будущего откроет в галлии нечто такое, что он станет совершенно необходимым и незаменимым, как это случилось с другим элементом, предсказанным Менделеевым, – германием. Всего 30 лет назад его применяли еще меньше, чем галлий, а потом началась «эра полупроводников»...

**Поиски закономерностей**

Свойства галлия предсказаны Д.И. Менделеевым за пять лет до открытия этого элемента. Гениальный русский химик строил свои предсказания на закономерностях изменения свойств по группам периодической системы. Но и для Лекока де Буабодрана открытие галлия не было счастливой случайностью. Талантливый спектроскопист, он еще в 1863 г. обнаружил закономерности в изменении спектров близких по свойствам элементов. Сравнивая спектры индия и алюминия, он пришел к выводу, что у этих элементов может быть «собрат», линии которого заполнили бы пробел в коротковолновой части спектра. Именно такую недостающую линию он искал и нашел в спектре цинковой обманки из Пьеррфита.

Приводим для сравнения таблицу основных свойств, предсказанного Д.И. Менделеевым экаалюминия и открытого Лекоком де Буабодраном галлия.

|  |  |
| --- | --- |
| Экаалюминий | Галлий |
| Атомный вес около 68 | Атомный вес 69,72 |
| Должен быть низкоплавким | Температура плавления 29,75°C |
| Удельный вес близок к 6,0 | Удельный вес 5,9 (в твердом состоянии) и 6,095 (в жидком) |
| Атомный объем 11,5 | Атомный объем 11,8 |
| Не должен окисляться на воздухе | Слегка окисляется только при духекрасном калении |
| При высокой температуре должен разлагать воду | При высокой температуре раз лагает воду |
| Формулы соединений:ЕаСl3 Еа2О3, Еа2(SO4)3 | Формулы соединений:GaCl3, Ga3О3, Ga2(SO4)3 |
| Должен образовывать квасцы Еа2(SO4)3Ме2SO4 · 24H2О, но труднее, чем алюминий | Образует квасцы состава (NH4) Ga(SO4)2 · 12H2O |
| Окись Еа2О3 должна легко восстанавливаться и давать металл более летучий, чем Аl, а пото му можно ожидать, что экаалю миний будет открыт путем спектрального анализа | Галлий легко восстанавливается из окиси прокаливанием в токе водорода, открыт при помощи спектрального анализа |

**Игра слов.**

Некоторые историки науки видят в названии элемента №31 не только патриотизм, но и нескромность его первооткрывателя. Принято считать, что слово «галлий» происходит от латинского Gallia (Франция). Но при желании в том же слове можно усмотреть намек на слово «петух»! По-латыни «петух» – gallus, по-французски – le coq. Лекок де Буабодран?

**В зависимости от возраста**

В минералах галлий часто сопутствует алюминию. Интересно, что соотношение этих элементов в минерале зависит от времени образования минерала. В полевых шпатах один атом галлия приходится на 120 тыс. атомов алюминия. В нефелинах, образовавшихся намного позже, это соотношение уже 1:6000, а в еще более «молодой» окаменевшей древесине – всего 1:13.

**Первый патент**

Первый патент на применение галлия взят 60 лет назад. Элемент №31 хотели использовать в дуговых электрических лампах.

**Серу вытесняет, серой защищается**

Интересно происходит взаимодействие галлия с серной кислотой. Оно сопровождается выделением элементарной серы. При этом сера обволакивает поверхность металла и препятствует его дальнейшему растворению. Если же обмыть металл горячей водой, реакция возобновится, и будет идти до тех пор, пока на галлии не нарастет новая «шкура» из серы.

**Вредное влияние**

Жидкий галлий взаимодействует с большинством металлов, образуя сплавы и интерметаллические соединения с довольно низкими механическими свойствами. Именно поэтому соприкосновение с галлием приводит многие конструкционные материалы к потере прочности. Наиболее устойчив к действию галлия бериллий: при температуре до 1000°C он успешно противостоит агрессивности элемента №31.

И окись тоже!

Незначительные добавки окиси галлия заметно влияют на свойства окисей многих металлов. Так, примесь Ga2O3 к окиси цинка значительно уменьшает ее спекаемость. Зато растворимость цинка в таком окисле намного больше, чем в чистом. А у двуокиси титана при добавлении Ga2O3 резко падает электропроводность.

**Как получают галлий**

Промышленных месторождений галлиевых руд в мире не найдено. Поэтому галлий приходится извлекать из очень небогатых им цинковых и алюминиевых руд. Поскольку состав руд и содержание в них галлия неодинаковы, способы получения элемента №31 довольно разнообразны. Расскажем для примера, как извлекают галлий из цинковой обманки – минерала, в котором этот элемент был обнаружен впервые.

Прежде всего, цинковую обманку ZnS обжигают, а образовавшиеся окислы выщелачивают серной кислотой. Вместе с многими другими металлами галлий переходит в раствор. Преобладает в этом растворе сульфат цинка – основной продукт, который надо очистить от примесей, в том числе и от галлия. Первая стадия очистки – осаждение так называемого железного шлама. При постепенной нейтрализации кислого раствора этот шлам выпадает в осадок. В нем оказывается около 10% алюминия, 15% железа и (что для нас сейчас наиболее важно) 0,05...0,1% галлия. Для извлечения галлия шлам выщелачивают кислотой или едким натром – гидроокись галлия амфотерна. Щелочной способ удобнее, поскольку в этом случае можно делать аппаратуру из менее дорогих материалов.

Под действием щелочи соединения алюминия и галлия переходят в раствор. Когда этот раствор осторожно нейтрализуют, гидроокись галлия выпадает в осадок. Но в осадок переходит и часть алюминия. Поэтому осадок растворяют еще раз, теперь уже в соляной кислоте. Получается раствор хлористого галлия, загрязненный преимущественно хлористым алюминием. Разделить эти вещества удается экстракцией. Приливают эфир и, в отличие от АlСl3, GаСl3 почти полностью переходит в органический растворитель. Слои разделяют, отгоняют эфир, а полученный хлорид галлия еще раз обрабатывают концентрированным едким натром, чтобы перевести в осадок и отделить от галлия примесь железа. Из этого щелочного раствора и получают металлический галлий. Получают электролизом при напряжении 5,5 в. Осаждают галлий на медном катоде.

**Галий и зубы**

Долгое время считалось, что галлий токсичен. Лишь в последние десятилетия это неправильное мнение опровергнуто. Легкоплавкий галлий заинтересовал стоматологов. Еще в 1930 г. было впервые предложено заменить галлием ртуть в композициях для пломбирования зубов. Дальнейшие исследования и у нас, и за рубежом подтвердили перспективность такой замены. Безртутные металлические пломбы (ртуть заменена галлием) уже применяются в стоматологии.