

Популярная библиотека химических элементов

Книга вторая

**СЕРЕБРО — НИЛЬСБОРИЙ
и далее**

*Издание 3-е,
исправленное и дополненное,
в двух книгах*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1983

«Популярная библиотека химических элементов» содержит сведения обо всех элементах, известных человечеству. Сегодня их 107, причем некоторые получены искусственно.

Как неодинаковы свойства каждого из «кирпичей мироздания», так же неодинаковы их истории и судьбы. Одни элементы, такие, как медь, железо, сера, углерод, известны с доисторических времен. Возраст других измеряется только веками, несмотря на то, что ими, еще не открытыми, человечество пользовалось в незапамятные времена. Достаточно вспомнить о кислороде, открытом лишь в XVIII веке. Третьи открыты 100—200 лет назад, но лишь в наше время приобрели первостепенную важность. Это уран, алюминий, бор, литий, бериллий. У четвертых, таких, как, например, европий и скандий, рабочая биография только начинается. Пятые получены искусственно методами ядерно-физического синтеза: технеций, плутоний, менделевий, курчатовий... Словом, сколько элементов, столько индивидуальностей, столько историй, столько неповторимых сочетаний свойств.

В первую книгу вошли материалы о 46 первых, по порядку атомных номеров, элементах, во вторую — обо всех остальных.

18.2

Ответственный редактор
академик
И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ

Составители
В. В. СТАНЦО, М. Б. ЧЕРНЕНКО

ГРАММАТИКА ОТКРЫТИЙ

Могла ли быть иной история открытия химических элементов?

В силу каких причин один элемент был открыт раньше, а другой — позже?

Готовых ответов на эти вопросы не существует. Попробуем поискать их сами.

ХРОНОЛОГИЯ

Прежде чем приступить к поискам объективных факторов, от которых зависит очередность открытия элементов, совершенно необходимо более или менее точно зафиксировать момент каждого открытия. Но сделать это не во всех случаях просто.

Взять, к примеру, фтор. Первый его минерал, плавиковый шпат, был обнаружен еще в средние века. Первое искусственное соединение, плавиковая кислота, получено в 1670 г. Шванхардом. В 1780 г. Шееле догадался, что в плавиковой кислоте содержится новый элемент. В 1793 г. Лавуазье поместил фтор (радикал плавиковой кислоты) в таблицу простых тел. А в виде элементарного вещества фтор был выделен только в 1886 г. Муассаном. Что же принимать за момент открытия фтора?

Большинство исследователей датой открытия фтора считает 1886 г.

Однако встречаются и совсем другие толкования. Взять, к примеру, такой элемент, как диспрозий. Его первое специфическое соединение, трехокись, было обнаружено Буабодраном в том же самом 1886 г., когда Муассан выделил фтор. В элементарном виде диспрозий впервые выделил Урбен в 1905 г. Казалось бы, по аналогии со фтором, именно 1905 г. должен был значиться в хронологических таблицах. Однако, как мы знаем, подавляющее большинство авторов датой открытия диспрозия считают 1886 г.

Такой же беспорядок царит в хронологии открытий

многих химических элементов. Одни считаются открытыми тогда, когда были выделены в свободном виде (кобальт, хлор, калий и т. д.). Другие — когда было выделено их специфическое соединение (стронций, уран, литий и т. д.). Третьи — когда их присутствие было обнаружено каким-либо физическим или химическим методом (цезий, астат, трансураны и т. д.).

Поэтому, чтобы иметь возможность говорить об очередности открытий, надо сначала установить какой-то единый объективный критерий, более или менее пригодный для всех случаев.

В первом приближении таким критерием для элементарных веществ, известных с древности, могло бы служить их первое археологически или литературно зафиксированное использование, а для прочих — первое обнаружение элемента любым способом (химическим или физическим) в любом виде (свободном или связанном). Тогда датой открытия фтора был бы 1780 год, а диспрозия — 1886-й. Правда, при таком подходе придется отказаться от некоторых привычных представлений. Водород, например, окажется открытым не в 1766 г. Кавендишем, а на сотню лет раньше — в 1671 г. Бойлем, которому первым удалось собрать в сосуд «горючий раствор Марса». И все же, только руководствуясь единым критерием, можно составить относительно объективную последовательность открытий.

ПРИГЛАШЕНИЕ К АНАЛИЗУ

Теперь можно искать факторы, от которых эта последовательность могла бы зависеть. Вероятно, самое простое предположение такое: установленный нами порядок открытий элементов должен зависеть от их распространенности на нашей планете — от так называемых кларков.

Однако само по себе прямое сопоставление очередности открытий элементов и последовательности их кларков как будто ничего не дает. В самом деле, наиболее распространенные на Земле элементы — кислород и кремний. Но в очереди открытий кислород занял всего лишь 26-е место, а кремний — 20-е.

И все же странно. Простая житейская логика заставляет снова и снова возвращаться мыслью к тому, что не-

возможно же, чтобы распространенность того или иного элемента, частота встреч с ним, пусть в составе соединений, никак не влияла на вовлечение его в сферу материальных интересов разумных жителей планеты. А значит, в конце концов и на очередность открытия.

А что если сравнить первые 15 элементов обеих очередей? Оказывается, четыре совпадения есть: четыре элемента наличествуют и в одной и в другой, хотя и занимают разные места. Один из них — углерод, другой — сера, третий — железо, четвертый — фосфор.

Прибавим еще 15 элементов и посмотрим, сколько одних и тех же окажется теперь в обеих очередях. Углерод, сера, медь, железо, олово, цинк, фосфор, водород, калий, натрий, кальций, кремний, кобальт, никель, алюминий, магний, азот, кислород, марганец, хлор, барий.

Из 30 элементов, открытых, как мы условились считать, первыми, 21 попадает в первую тридцатку по распространенности. Может ли быть случайным такое совпадение? Похоже, что какая-то зависимость все же пробивается...

ПРАВИЛО БОЛЬШИХ КЛАРКОВ

Все особенности поведения химических элементов определяются в конечном счете периодическим законом. Не проявится ли в периодической таблице с большей ясностью, чем при простом сличении двух рядов цифр, зависимость между очередностью открытия элементов и их распространенностью в земной коре?

Начнем с самого начала таблицы, с группы Ia. Среди щелочных металлов первыми были одновременно открыты натрий и калий, третьим — литий, четвертым — цезий, пятым — рубидий, шестым — франций. А вот последовательность кларков: натрий, калий, рубидий, литий, цезий, франций. Единственный нарушитель точного соответствия очередности в этой группе — рубидий. Не очень серьезный, поскольку, пропустив без очереди два элемента, он все же попал в «вилку» между наиболее распространенными щелочными металлами и наименее распространенными.

Проверим группу IIa. Очередь открытий: кальций, магний, барий, стронций, бериллий, радий. Последовательность кларков: кальций, магний, барий, стронций, бериллий, радий. Соответствие полное.

Группа IIIa. Та же картина, что и в первой группе, — есть один мелкий нарушитель — галлий.

А вот с группы IVa начинается беспорядок. Все элементы, обнаруженные в древности, — углерод, олово, свинец, — влезли в таблицу без очереди.

В группе Va очередь не соблюдали известные со средних веков мышьяк, сурьма, висмут.

Любопытное положение в группе VIa. Единственный древний элемент этой группы, сера, конечно же, следуя непонятной традиции, оказался нарушителем, заняв причитавшееся кислороду первое место. А селен стал нарушителем «второго сорта», подобным рубидию и галлию.

В группе VIIa судьбу мелких нарушителей — селена, рубидия, галлия — разделил бром.

В группе VIIIa — относительный порядок. Первым был открыт гелий; хотя в земной атмосфере его меньше, чем аргона и неона, но на Солнце, где гелий был обнаружен, его гораздо больше, чем других благородных газов. Несколько нарушает очередность неон — в принципе так же, как рубидий и подобные ему второстепенные нарушители в своих группах.

Перейдем от главных групп к побочным.

В группе Ib, полностью представленной древними элементами — медью, серебром, золотом, как и следовало ожидать, полный беспорядок.

В группе IIb очередности кларков не подчиняется древняя ртуть.

Зато все последующие группы «б» ведут себя вполне пристойно: в них только два исключения — хром и платина. Разумеется, если не говорить о лантаноидах и актиноидах, занимающих в периодической таблице особое место. Впрочем, лантаноиды в целом тоже ведут себя не так уж плохо: первым был открыт наиболее распространенный церий, а последним — короткоживущий прометий. Да и актиноиды тоже — сначала были открыты наиболее распространенные уран и торий, затем, с большим отрывом, актиний и протактиний, а уже потом искусственные трансурановые элементы.

Итак, очередность открытий элементов в группах периодической системы в общем соответствует распространенности элементов. Этой закономерности более или менее подчиняются 94 из ныне известных 107 элементов. Только 13 элементов составляют исключение.

[illegible]

Очередность открытия элементов (цифра слева) и последовательность кларков в порядке убывания (цифра справа). Для благородных газов приведена последовательность содержания в воздухе в порядке убывания

ПРАВИЛО «ШИРОКОЙ СПИНЫ»

Прежде чем рассматривать исключения, обратимся к мелким нарушителям. Вот элементы, которые, подчиняясь правилу больших кларков, все же проявили некоторую недисциплинированность: рубидий, галлий, селен, бром, неон, торий, тулий, самарий, гадолиний, диспрозий. Все они «опоздали на работу» — были открыты несколько позже, чем полагалось бы, судя по их кларкам. Рубидий должен был открыться людям до лития и цезия, а не после них, галлий — до таллия и индия, селен — до теллура и т. д.

Поищем причину задержки. Вспомним, например, историю открытия рубидия. В минеральных водах немецких курортов рубидия было гораздо больше, чем цезия, но Бунзен и Кирхгоф сперва обнаружили цезий, а рубидию еще целый год удавалось прятаться в калиевой фракции. Он опоздал потому, что слишком похож на гораздо более распространенный калий.

Не эта ли причина вызвала и остальные мелкие нарушения? Она самая! Рубидий в своей группе располагается сразу же за калием, галлий — за алюминием, селен — за серой... Все они прятались за широкими спинами гораздо более распространенных и очень близких по свойствам элементов.

ПРАВИЛО АКТИВНОСТИ

Уже одно то, что из 13 элементов, решительно отказавшихся подчиняться правилу больших кларков, 12 были открыты в древности и в средние века, свидетельствует о неслучайном характере этих исключений. Поскольку тут дал осечку количественный фактор, можно предположить, что в историю открытий вмешался фактор качественный.

Самая общая качественная характеристика элемента — это, пожалуй, его химическая активность. Правда, химическая активность — понятие несколько расплывчатое, поскольку по отношению к разным веществам химическая активность данного простого вещества может быть разной. И все же интуитивное представление о том, что одни элементы более активны, а другие менее, в общем-то правильно: ведь есть инертные газы и благородные металлы, а есть всеядный фтор.

В 1865 г. русский химик Н. Н. Бекетов опубликовал

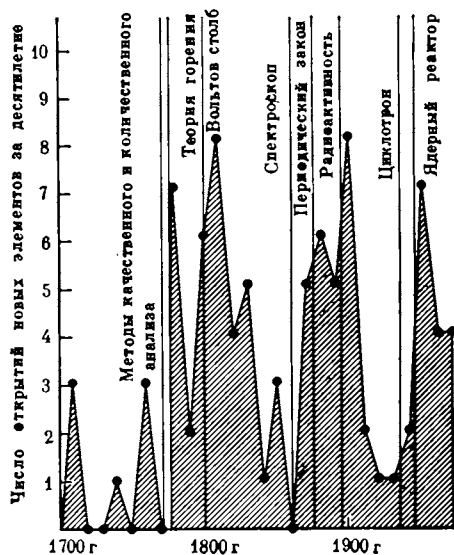
знаменитое «Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими», в котором впервые появился известный в наше время каждому старшекласснику ряд напряжений — перечень металлов, построенный в зависимости от их химической активности в растворах.

По степени возрастания активности металлов начало ряда напряжений выглядит так: золото, платина, серебро, ртуть, медь, свинец, олово...

Но разве не с этих элементов и почти в том же порядке начинается история открытия металлов? Главная закономерность, которой подчиняются древние и средневековые элементы, наличие: самыми первыми были открыты металлы, обладающие наименьшей химической активностью. Оно и понятно: чем активнее металл, тем крепче связывается он с другими веществами, тем труднее разрушить эту связь и выделить металл в свободном виде.

От чего и как именно зависят очередность открытия того или иного элемента, рассказано в статье. А на рисунке представлена зависимость темпов открытий от важнейших достижений науки и техники, вооружавших исследователей новыми методами обнаружения и выделения элементов. Эта зависимость имеет циклический характер. Особенно четко выйдя последние циклы.

Полное отсутствие открытий в шестом десятилетии XIX в. объясняется полным исчерпанием возможностей имевшихся тогда методов — с их помощью обнаружить скрывавшиеся редкие и рассеянные элементы было невозможно. Из тупика вывело изобретение в 1859 г. спектроскопа, а с открытием периодического закона и радиоактивности темпы открытий стали еще выше. Однако к началу XX в. почти все существующие на нашей планете в сколько-нибудь заметных количествах элементы были уже открыты и начался очередной спад; он сменился подъемом лишь тогда, когда удалось найти способы синтеза искусственных ядер



Мелкие нарушения порядка со стороны ртути и платины имеют, вероятно, свои объяснения. Поищем их.

Что касается ртути, то тут объяснение лежит на поверхности. В древности открыть новое вещество означало не только обнаружить его, но и применить к делу. А применить прежде всего можно было твердые металлы. Очевидно, ртуть — единственный жидкий металл — уступила место в очереди открытий твердым металлам, из которых можно изготавливать орудия и украшения. И только значительно позже, когда люди научились использовать жидкие — расплавленные — металлы, нашлось дело и для ртути.

А что с платиной? Прежде всего география: в отличие от других элементов, открытых в древности, заметные ее скопления встречаются лишь в Америке и Северной Азии. Кроме того, на судьбе платины не могла не отразиться ее тугоплавкость: золото плавится при 1063, медь — при 1083, а платина — при 1773° С. Разумеется, сначала люди могли приспособить к делу именно легкоплавкие металлы.

А география, кроме платины, сыграла роковую роль еще и в судьбе хрома. Крокоит, в котором — с 15-летним опозданием — Воклен нашел хром, встречается в краях, удаленных от рано развившихся центров цивилизации.

До сих пор мы пытались разобраться в нарушителях — металлах, но нам предстоит еще объяснить причины вопиющего нарушения очереди двумя неметаллами — углеродом и серой. Может быть, дело в том, что углерод и сера — единственные твердые неметаллы, которые можно найти на поверхности земли в самородном виде (следовательно, наименее активные)? Углерод среди всех твердых неметаллов первый по распространенности, он и открыт был первым...

Между прочим, третьим среди твердых неметаллов был открыт фосфор — второй по распространенности. Это как будто свидетельствует о том, что в средние века значение распространенности в процессе открытия элементов усилилось. О том же свидетельствует взаимная очередность открытия четырех средневековых металлов — цинк, мышьяк, сурьма и висмут были открыты в строгом соответствии с их кларками. Не потому ли, что их открытие произошло уже тогда, когда малая химическая активность перестала быть необходимым условием возможности открытия, когда химический арсенал стал гораздо более могущественным, чем в древности?

ИСКЛЮЧЕНИЯ ПОДТВЕРЖДАЮТ ПРАВИЛА

В общем и целом очередность открытия того или иного химического элемента зависит от его распространенности и химической активности. Причем значение этих двух факторов по мере развития техники не остается неизменным: на ранних ступенях цивилизации персвешивает активность, на более поздних — распространенность.

Открытия начинаются еще в донаучный период цивилизации. Первыми в очереди открытий располагаются — в порядке их распространенности — твердые самородные (наименее активные) неметаллы. За ними следуют — в порядке возрастания их химической активности — самородные металлы. За ними — наименее активные легкоплавкие металлы, не встречающиеся в самородном виде, сперва тоже в порядке возрастания активности, а потом в соответствии с распространенностью.

В научный период очередность открытия элементов в общем соответствует их распространенности. В пределах каждой группы периодической системы эта закономерность соблюдается более или менее точно: только элемент, расположенный сразу же после наиболее распространенного, в группах «а» обычно уступает свою очередь одному или нескольким элементам, расположенным после него.

Конечно, в истории открытия элементов не удастся обнаружить столь же строгих закономерностей, какие обусловливают, например, превращения элементов и их соединений. Найденные закономерности похожи скорее на правила грамматики: и в тех и в других немало исключений, но каждое исключение чем-то объясняется и тем самым подтверждает правило.

СЕРЕБРО



При описании любого элемента принято указывать его первооткрывателя и обстоятельства открытия. Такими данными об элементе № 47 человечество не располагает. Ни один из прославленных ученых к открытию серебра не причастен. Серебром люди стали пользоваться еще тогда, когда не было ученых.

Объясняется это просто: как и золото, серебро когда-то довольно часто встречалось в самородном виде. Его не приходилось выплавлять из руд.

О происхождении русского слова «серебро» ученые и доньше не пришли к единому мнению. Большинство из них считают, что это видоизмененное «сарпу», которое в языке древних ассирийцев означало как серп, так и полумесяц. В Ассирии серебро считалось «металлом Луны» и было таким же священным, как в Египте золото.

С развитием товарных отношений серебро, как и золото, стало выразителем стоимости. Пожалуй, можно сказать, что в этой своей роли оно способствовало развитию торговли даже больше, чем «царь металлов». Оно было дешевле золота, соотношение стоимости этих металлов в большинстве древних государств было 1:10. Крупную торговлю удобнее было вести через посредство золота мелкая же, более массовая, требовала серебра.

Сначала для пайки

С инженерной точки зрения серебро, подобно золоту, долгое время считалось бесполезным металлом, практически не влиявшим на развитие техники, точнее, почти бесполезным. Еще в древности его применяли для пайки. Температура плавления серебра не столь уже высока — $960,5^{\circ}\text{C}$, ниже, чем золота (1063°C) и меди ($1083,2^{\circ}\text{C}$). Сравнивать с другими металлами не имеет смысла: ассортимент металлов древности был очень невелик. (Даже намного позже, в средневековье, алхимики считали, что «семь металлов создал свет по числу семи планет».)

Однако если мы раскроем современный справочник по материаловедению, то и там найдем несколько серебряных

припоев: ПСр-10, ПСр-12, ПСр-25; цифра указывает на процентное содержание серебра (остальное медь и 1% цинка).

В технике эти припой занимают особое место, ибо паяный ими шов не только прочен и плотен, но и коррозионно устойчив. Никто, конечно, не подумает запаивать такими припоями кастрюли, ведра или консервные банки, но судовые трубопроводы, котлы высокого давления, трансформаторы, электрические шины в них очень нуждаются. В частности, сплав ПСр-12 используют для пайки патрубков, штуцеров, коллекторов и другой аппаратуры из меди, а также из медных сплавов с содержанием основного металла больше 58%.

Чем выше требования к прочности и коррозионной устойчивости паяного шва, тем с большим процентом серебра применяются припой. В отдельных случаях используют припой с 70% серебра. А для пайки титана годно лишь чистое серебро.

Мягкий свинцово-серебряный припой нередко применяют в качестве заменителя олова. На первый взгляд это кажется нелепостью: «металл консервной банки», как окрестил олово академик А. Е. Ферсман, заменяется валютным металлом — серебром! Однако удивляться здесь нечему, это вопрос стоимости. Самый ходовой оловянный припой ПОС-40 включает в себя 40% олова и около 60% свинца. Заменяющий же его серебряный припой содержит всего лишь 2,5% драгоценного металла, а всю остальную массу составляет свинец.

Значение серебряных припоев в технике неуклонно растет. Об этом можно судить хотя бы по тому, что в США на эти цели ежегодно расходуется около тысячи тонн серебра.



Символ серебра (XVII в.)

Зеркальное отражение

Другое, почти столь же древнее техническое использование серебра — производство зеркал. До того как научились получать листовое стекло и стеклянные зеркала, люди пользовались отполированными до блеска металлическими пластинками. Золотые зеркала были слишком дороги, но не столько это обстоятельство препятствовало их распространению, сколько желтоватый оттенок, который они придавали отражению. Бронзовые зеркала были сравнительно дешевы, но страдали тем же недостатком и к тому же быстро тускнели. Отполированные же серебряные пластины отражали все черточки лица без наложения какого-либо оттенка и в то же время достаточно хорошо сохранялись.

Первые стеклянные зеркала, появившиеся еще в I в. н. э., были «бессеребренниками»: стеклянная пластинка соединялась со свинцовой или оловянной. Такие зеркала исчезли в средние века, их вновь потеснили металлические. В XVII в. была разработана новая технология изготовления зеркал; их отражающая поверхность была сделана из амальгамы олова. Однако позже серебро вернулось в эту отрасль производства, вытеснив из нее и ртуть, и олово. Французский химик Птижан и немецкий — Либих разработали рецепты серебряных растворов, которые (с небольшими изменениями) сохранились до нашего времени. Химическая схема серебрения зеркал общеизвестна: восстановление металлического серебра из аммиачного раствора его солей с помощью глюкозы или формалина.

Придирчивый читатель может задать вопрос: а причем здесь техника?

В миллионах автомобильных и прочих фар свет электрической лампочки усиливается вогнутым зеркалом. Зеркала есть во множестве оптических приборов. Зеркалами снабжены маяки.

Зеркала прожекторов в годы войны помогали обнаружить врага в воздухе, на море и на суше; иногда с помощью прожекторов решались тактические и стратегические задачи. Так, при штурме Берлина войсками Первого Белорусского фронта 143 прожектора огромной светосилы ослепили гитлеровцев в их оборонительной полосе, и это способствовало успешному исходу операции.

Серебряное зеркало пропикает в космос и, к сожалению, не только в приборах. 7 мая 1968 г. в Совет Безопасности был направлен протест правительства Кампучии против американского проекта запуска на орбиту спутника-зеркала. Это спутник — нечто вроде огромного надувного матраца со сверхлегким металлическим покрытием. На орбите «матрац» наполняется газом и превращается в гигантское космическое зеркало, которое, по замыслу его создателей, должно было отражать на Землю солнечный свет и освещать площадь в 100 тыс. км² с силой, равной свету двух лун. Назначение проекта — осветить обширные территории Вьетнама в интересах войск США и их сателлитов. Почему так энергично запротестовала Кампучия? Дело в том, что при осуществлении проекта мог нарушиться световой режим растений, а это в свою очередь вызвать неурожай и голод в государствах Индокитайского полуострова. Протест возымел действие: «матрац» в космос не полетел.

И пластичность, и блеск

«Светлое тело, которое ковать можно», — так определял металлы М. В. Ломоносов. «Типичный» металл должен обладать высокой пластичностью, металлическим блеском, звонкостью, высокой теплопроводностью и электропроводностью. Применительно к этим требованиям серебро, можно сказать, из металлов металл.

Судите сами: из серебра можно получить листки толщиной всего лишь 0,25 мкм.

Металлический блеск — отражательная способность, о которой говорилось выше. Можно добавить, что в последнее время получили распространение родиевые зеркала, более стойкие к воздействию влаги и различных газов. Но по отражательной способности они уступают серебряным (75—80 и 95—97% соответственно). Поэтому сочли более рациональным покрытие зеркал делать все же серебряным, а поверх него наносить тончайшую пленку родия, предохраняющую серебро от потускнения.

В технике весьма распространено серебрение. Тончайшую серебряную пленку наносят не только (и не столько) ради высокой отражательной способности покрытия, а прежде всего ради химической стойкости и повышенной электропроводности. Кроме того, этому покрытию свойст-

венны эластичность и прекрасное сцепление с основным металлом.

Здесь опять возможна реплика придирчивого читателя: о какой химической стойкости может идти речь, когда в предыдущем абзаце говорилось о защите серебряного покрытия родиевой пленкой? Противоречия, как это ни странно, нет. Химическая стойкость — понятие многогранное. Серебро лучше многих других металлов противостоит действию щелочей. Именно поэтому стенки трубопроводов, автоклавов, реакторов и других аппаратов химической промышленности нередко покрывают серебром как защитным металлом. В электрических аккумуляторах с щелочным электролитом многие детали подвергаются опасности воздействия на них едкого кали или натра высокой концентрации. В то же время детали эти должны обладать высокой электропроводностью. Лучшего материала для них, чем серебро, обладающее устойчивостью к щелочам и замечательной электропроводностью, не найти. Из всех металлов серебро самый электропроводный. Но высокая стоимость элемента № 47 во многих случаях заставляет пользоваться не серебряными, а посеребренными деталями. Серебряные покрытия хороши еще и тем, что они прочны и плотны — беспористы.

По электропроводности при нормальной температуре серебру нет равных. Серебряные проводники незаменимы в приборах высокой точности, когда недопустим риск. Ведь не случайно в годы второй мировой войны казпачейство США раскошело, выдав военному ведомству около 40 т драгоценного серебра. И не на что-нибудь, а на замену меди! Серебро потребовалось авторам «Манхэттенского проекта». (Позже стало известно, что это был шифр работ по созданию атомной бомбы.)

Следует отметить, что серебро — лучший электропроводник при нормальных условиях, но, в отличие от многих металлов и сплавов, оно не становится сверхпроводником в условиях предельно достижимого холода. Так же, кстати, ведет себя и медь. Как ни парадоксально, но именно эти, замечательные по электропроводности металлы при сверхнизких температурах используют в качестве электроизоляторов.

Машиностроители шутя утверждают, что земной шар крутится на подшипниках. Если бы так было на самом деле, то можно не сомневаться — в столь ответственном

узле наверняка применялись бы многослойные подшипники, в которых один или несколько слоев серебряные. Танки и самолеты были первыми потребителями драгоценных подшипников.

В США, например, производство подшипников из серебра началось в 1942 г., тогда на их производство было выделено 311 т драгоценного металла. Через год эта цифра выросла до 778 т.

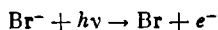
Выше мы упоминали о таком качестве металлов, как звонкость. И по звонкости серебро заметно выделяется среди других металлов. Недаром во многих сказках фигурируют серебряные колокольчики. Колокольных дел мастера издавна добавляли серебро в бронзу «для малинового звона». В наше время струны некоторых музыкальных инструментов делают из сплава, в котором 90% серебра.

Фото и кино

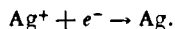
Фотография и кинематограф появились в XIX в. и дали серебру еще одну работу. Особое качество элемента № 47 — светочувствительность его солей.

Более 100 лет известен фотопроцесс, но в чем его сущность, каков механизм реакции, лежащей в его основе? До последнего времени это представляли весьма приблизительно.

На первый взгляд все просто: свет возбуждает химическую реакцию, и металлическое серебро выделяется из серебряной соли, в частности из бромистого серебра — лучшего из светочувствительных материалов. В желатине, нанесенной на стекло, пленку или бумагу, эта соль содержится в виде кристаллов с ионной решеткой. Можно предположить, что квант света, падая на такой кристалл, усиливает колебания электрона на орбите иона брома и дает ему возможность перейти к иону серебра. Таким образом, пойдут реакции



и



Однако весьма существенно то, что состояние AgBr более устойчиво, чем состояние $\text{Ag} + \text{Br}$. Вдобавок к этому выяснилось, что совершенно чистое бромистое серебро вообще лишено светочувствительности.

В чем же тогда дело? Как оказалось, чувствительны к действию света только дефектные кристаллы AgBr. В их кристаллической решетке есть своего рода пустоты, которые заполнены добавочными атомами серебра или брома. Эти атомы более подвижны и играют роль «электронных ловушек», затрудняя обратный переход электрона к бром. После того как электрон будет «выбит из седла» квантом света, один из «посторонних» атомов обязательно примет его. Вокруг такого «зародыша светочувствительности» адсорбируются и закрепляются выделившиеся из решетки атомы серебра. Освещенная пластинка ничем не отличается от неосвещенной. Изображение на ней появляется лишь после проявления. Этот процесс усиливает действие «зародышей светочувствительности», и изображение после закрепления становится видимым. Такова принципиальная схема, дающая самое общее представление о механизме фотопроцесса.

Фото- и кинопромышленность стали крупнейшими потребителями серебра. В 1931 г., например, США на эти цели расходовали 146 т драгоценного металла, а в 1958—уже 933 т.

Старые фотоснимки и, в частности, фотодокументы со временем выцветают. До последнего времени был лишь один способ их восстановления — репродукция, пересъемка (с неизбежными потерями качества). Совсем недавно найден иной способ реставрации старых фотографий.

Снимок облучают нейтронами, и серебро, которым он «нарисован», превращается в свой короткоживущий радиоактивный изотоп. В течение нескольких минут это серебро испускает гамма-лучи, и если в это время на фотографию наложить пластинку или пленку с мелкозернистой эмульсией, то можно получить изображение, более четкое, чем на оригинале.

Светочувствительность серебряных солей используют не только в фотографии и кино. В ГДР и США почти одновременно организован выпуск универсальных защитных очков. Стекла их изготовлены из прозрачных эфиров целлюлозы, в которых растворено небольшое количество галогенидов серебра. При нормальном освещении такие очки пропускают около половины падающих на них световых лучей. Если же свет становится сильнее, то пропускная способность стекол падает до 5—10%, поскольку происходит восстановление части серебра и стекло, естественно,

Французский художник и изобретатель Луи-Жак Дагер (1787—1851), конечно же, не был первооткрывателем серебра. Но он разработал способ получения не исчезающих изображений, названный дагеротипией. Дагеротипия оказалась первым из получивших достаточно широкое распространение способов фотографии. А фотография стала одним из массовых потребителей серебра и его соединений



становится менее прозрачным. А когда свет снова слабеет, происходит обратная реакция и стекла приобретают большую прозрачность.

Атомная служба серебра

Кинематограф и фотография достигли расцвета в XX в. и стали потреблять серебро в значительно больших, чем прежде, количествах. Но во второй четверти этого века появился еще один претендент на первоочередное использование элемента № 47.

В январе 1934 г. была открыта искусственная радиоактивность, возникающая под влиянием обстрела нерадиоактивных элементов альфа-частицами. Немного позже Энрико Ферми попробовал иные «снаряды» — нейтроны. При этом регистрировали интенсивность возникающего излучения и определяли периоды полураспада новых изотопов. Облучали поочередно все известные к тому времени элементы, и вот что оказалось. Особенно высокую радиоактивность под действием бомбардировки нейтронами приобретало серебро, а период полураспада образующегося при этом излучателя не превышал 2 минут. Именно поэтому серебро стало рабочим материалом в дальнейших исследованиях Ферми, при которых было открыто такое практически важное явление, как замедление нейтронов.

Позже этой особенностью серебра воспользовались для создания индикаторов нейтронного излучения, а в 1952 г. серебро «прикоснулось» и к проблемам термоядерного синтеза: первый залп нейтронов из плазменного «шнура» был зафиксирован на серебряных пластинах.

Но атомная служба серебра не ограничивается областью чистой науки. С этим элементом сталкиваются и при решении сугубо практических проблем ядерной энергетики.

В современных атомных реакторах некоторых типов тепло отводят расплавленными металлами, в частности натрием и висмутом. В металлургии хорошо известен процесс обезвисмучивания серебра (висмут делает серебро менее пластичным). Для атомной техники важен обратный процесс — обессеребрение висмута. Современные процессы очистки позволяют получать висмут, в котором примесь серебра минимальна — не больше трех атомов на миллион. Зачем это нужно? Серебро, попади оно в зону ядерной реакции, будет по существу гасить реакцию. Ядра стабильного изотопа серебро-109 (на его долю в природ-

Серебро было и остается ювелирным металлом и материалом для художественных изделий. На снимке — одна из работ Клода Баллена, французского ювелира и художника (1661—1754)



ном серебре приходится 48,65%) захватывают нейтроны и превращаются в бета-активное серебро-110. А бета-распад, как известно, приводит к увеличению атомного номера излучателя на единицу. Таким образом, элемент № 47 превращается в элемент № 48, кадмий, а кадмий — один из сильнейших гасителей цепной ядерной реакции.

Трудно перечислить все современные службы элемента № 47. Серебро нужно машиностроителям и стекловарам, химикам и электротехникам. Как и прежде, этот металл привлекает внимание ювелиров. Как и прежде, часть серебра идет на производство медикаментов. Но главным потребителем элемента № 47 стала современная техника. Не случайно уже довольно давно была отчеканена последняя в мире чисто серебряная монета. Слишком ценен и нужен этот металл, чтобы ходить по рукам.

СЕРЕБРО И МЕДИЦИНА. О бактерицидных свойствах серебра, о целительности «серебряной» воды писали много. В особо крупных масштабах воду «серебрят» на океанских кораблях. В специальной установке, ионаторе, пропускают переменный ток через воду. Electroдами служат серебряные пластинки. За час в раствор переходит до 10 г серебра. Этого количества достаточно, чтобы дезинфицировать 50 кубометров питьевой воды. Насыщение воды ионами серебра строго дозируют: избыток ионов представляет определенную опасность — в больших дозах серебро токсично.

Об этом, разумеется, знают фармакологи. В клинической медицине применяют многочисленные препараты, содержащие элемент № 47. Это органические соединения, преимущественно белковые, в которые введено до 25% серебра. А известное лекарство колларгол содержит его даже 78%. Любопытно, что в препаратах сильного действия (протаргол, протаргентум) серебра меньше, чем в препаратах мягкого действия (аргин, соларгентум, аргирол и другие), но в раствор они отдают его значительно легче.

Определен механизм действия серебра на микроорганизмы. Оказалось, что оно инактивирует определенные участки молекул ферментов, то есть действует как ферментный яд. Почему же тогда эти препараты не угнетают деятельность ферментов в человеческом организме, ведь и в нем обмен веществ руководят ферменты? Все дело в дозировке. В микроорганизмах процессы обмена идут намного интенсивнее, чем в более сложных. Поэтому можно подобрать такие концентрации соединений серебра, которых с лихвой хватило бы на уничтожение микробов, но безвредные для человека.

ЗАМЕНИТЕЛИ СЕРЕБРА. Дефицит серебра — явление не новое. Еще в первой половине XIX в. он стал причиной конкурса, победители которого не только получили большие премии, но и обогатили технику несколькими весьма ценными сплавами. Нужно было найти рецепты сплавов, способных заменить столовое серебро. Так появились нейзильбер, мельхиор, аргентан, «немецкое серебро», «китайское серебро»... Все это сплавы на основе меди и никеля с разными добавками (цинк, железо, марганец и другие элементы).

СЕРЕБРО И СТЕКЛО. Эти два вещества встречаются не только в производстве зеркал. Серебро нужно для изготовления сигнальных стекол и светофильтров, особенно когда важна чистота тонов. Например, в желтый цвет стекло можно окрасить несколькими способами: окислами железа, сульфидом кадмия, азотнокислым серебром. Последний способ самый лучший. С помощью окислов железа очень трудно добиться постоянства окраски, сульфид кадмия ужесточает технологию — при длительном воздействии высоких температур он превращается в окись, которая делает стекло непрозрачным и не окрашивает его. Небольшая добавка (0,15—0,20%) азотнокислого серебра придает стеклу интенсивную золотисто-желтую окраску. Правда, здесь есть одна тонкость. В процессе варки из AgNO_3 выделяется мелкодисперсное серебро и равномерно распределяется по стекломассе. Однако при этом серебро остается бесцветным. Окраска появляется при наводке — повторном обогреве уже готовых изделий. Особенно хорошо окрашиваются серебром высококачественные свинцовые стекла. С помощью серебряных солей можно наносить золотисто-желтую окраску на отдельные участки стеклянных изделий. А оранжевое стекло получают, вводя в стекломассу золото и серебро одновременно.

САМАЯ ИЗВЕСТНАЯ СОЛЬ. Фамилия одного из самых запоминающихся персонажей Ильфа и Петрова, Никифора Ляписа, ассоциируется обычно со словом «ляпис». А ляпис — азотнокислое серебро — это самая известная соль элемента № 47. Первоначально, во времена алхимиков, эту соль называли *lapis infernalis*, что в переводе с латыни на русский значит «адский камень».

Ляпис обладает прижигающим и вяжущим действием. Взаимодействуя с белками тканей, он способствует образованию белковых солей — альбуминатов. Свойственно ему и бактерицидное действие — как и всякой растворимой соли серебра. Поэтому ляпис широко применяют не только в химических лабораториях, но и в медицинской практике.

КАДМИЙ



В 1968 г. в одном известном журнале появилась заметка, которая называлась «Кадмий и сердце». В ней говорилось, что доктор Кэррол — сотрудник службы здравоохранения США — обнаружил зависимость между содержанием кадмия в атмосфере и частотой смертельных случаев от сердечно-сосудистых заболеваний.

Если, скажем, в городе А содержание кадмия в воздухе больше, чем в городе Б, то и сердечники города А умирают раньше, чем если бы они жили в городе Б. Такой вывод Кэррол сделал, проанализировав данные по 28 городам. Между прочим, в группе А оказались такие центры, как Нью-Йорк, Чикаго, Филадельфия...

Так в очередной раз предъявили обвинение в отравительстве элементу, открытому в аптечной склянке!

Элемент из аптечной склянки

Вряд ли кто-либо из магдебургских аптекарей произносил знаменитую фразу городничего: «Я пригласил вас, господа, с тем, чтобы сообщить вам пренеприятное известие», — но общая с ним черта у них была: ревизора они боялись.

Окружной врач Ролов отличался крутым нравом. Так, в 1817 г. он приказал изъять из продажи все препараты с окисью цинка, вырабатываемой на шенебекской фабрике Германа. По внешнему виду препаратов он заподозрил, что в окиси цинка есть мышьяк! (Окись цинка до сих пор применяют при кожных заболеваниях; из нее делают мази, присыпки, эмульсии.)

Чтобы доказать свою правоту, строгий ревизор растворил заподозренный окисел в кислоте и через этот раствор пропустил сероводород: выпал желтый осадок. Сульфиды мышьяка как раз желтые!

Владелец фабрики стал оспаривать решение Ролова. Он сам был химиком и, собственноручно проанализировав образцы продукции, никакого мышьяка в них не обнаружил. Результаты анализа он сообщил Ролову, а заодно и властям земли Ганновер. Власти, естественно, затребовали



Фридрих Штроемeyer (1776—1835) — немецкий химик и фармацевт, профессор Геттингенского университета. В 1817 г. при анализе цинковых препаратов, присланных ему на проверку, открыл новый элемент кадмий

образцы, чтобы отправить их на анализ кому-либо из авторитетных химиков. Решили, что судьей в споре Ролова и Германа должен выступить профессор Фридрих Штроемeyer, занимавший с 1802 г. кафедру химии в Геттингенском университете и должность генерального инспектора всех ганноверских аптек.

Штроемeyerу послали не только окись цинка, но и другие цинковые препараты с фабрики Германа, в том числе $ZnCO_3$, из которого эту окись получали. Прокалив углекислый цинк, Штроемeyer получил окись, но не белую, как это должно было быть, а желтоватую. Владелец фабрики объяснял окраску примесью железа, но Штроемeyer такое объяснение не удовлетворило. Закупив побольше цинковых препаратов, он произвел полный их анализ и без особого труда выделил элемент, который вызывал пожелтение. Анализ говорил, что это не мышьяк (как утверждал Ролов), но и не железо (как утверждал Герман).

Это был новый, неизвестный прежде металл, по химическим свойствам очень похожий на цинк. Только гидроксид его, в отличие от $Zn(OH)_2$, не была амфотерной, а имела ярко выраженные основные свойства.

В свободном виде новый элемент представлял собой белый металл, мягкий и не очень прочный, сверху покрытый коричневатой пленкой окисла. Металл этот Штроемeyer назвал кадмием, явно намекая на его «цинковое» проис-

хождение: греческим словом *χαλμας* издавна обозначали цинковые руды и окись цинка.

В 1818 г. Штрмейер опубликовал подробные сведения о новом химическом элементе, и почти сразу на его приоритет стали покушаться. Первым выступил все тот же Ролов, который прежде считал, что в препаратах с фабрики Германа есть мышьяк. Вскоре после Штрмейера другой немецкий химик, Керстен, нашел новый элемент в силезской цинковой руде и назвал его меллином (от латинского *mellinus* — «желтый, как айва») из-за цвета осадка, образующегося под действием сероводорода. Но это был уже открытый Штрмейером кадмий. Позже этому элементу предлагали еще два названия: клапротий — в честь известного химика Мартина Клапрота и юноний — по имени открытого в 1804 г. астероида Юнопы. Но утвердилось все-таки название, данное элементу его первооткрывателем. Правда, в русской химической литературе первой половины XIX в. кадмий нередко называли кадмом.

Семь цветов радуги

Сульфид кадмия CdS был, вероятно, первым соединением элемента № 48, которым заинтересовалась промышленность. CdS — это кубические или гексагональные кристаллы плотностью $4,8 \text{ г/см}^3$. Цвет их от светло-желтого до оранжево-красного (в зависимости от способа приготовления). В воде этот сульфид практически не растворяется, к действию растворов щелочей и большинства кислот он тоже устойчив. А получить CdS довольно просто: достаточно пропустить, как это делали Штрмейер и Ролов, сероводород через подкисленный раствор, содержащий ионы Cd^{2+} . Можно получать его и в обменной реакции между растворимой солью кадмия, например CdSO_4 , и любым растворимым сульфидом.

CdS — важный минеральный краситель. Раньше его называли кадмиевой желтью. Вот что писали про кадмиевую желть в первой русской «Технической энциклопедии», выпущенной в начале XX в.:

«Светлые желтые тона, начиная с лимонно-желтого, получаются из чистых слабокислых и нейтральных растворов сернистого кадмия, а при осаждении [сульфида кадмия] раствором сернистого натрия получают тона более темно-желтые. Немалую роль при производстве

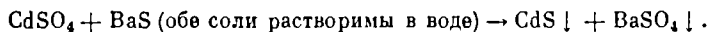
кадмиевой желти играет присутствие в растворе примесей других металлов, как, например, цинка. Если последний находится совместно с кадмием в растворе, то при осаждении получается краска мутно-желтого тона с белесоватым оттенком... Тем или иным способом можно получить кадмиевую желть шести оттенков, начиная от лимонно-желтого до оранжевого... Краска эта в готовом виде имеет очень красивый блестящий желтый цвет. Она довольно постоянна к слабым щелочам и кислотам, а к сероводороду совершенно не чувствительна; поэтому она смешивается в сухом виде с ультрамарином и дает прекрасную зеленую краску, которая в торговле называется кадмиевой зеленыю.

Будучи смешана с олифой, она идет как масляная краска в малярном деле; очень укывиста, но из-за высокой рыночной цены потребляется главным образом в живописи как масляная или акварельная краска, а также и для печатания. Благодаря ее большой огнеупорности употребляется для живописи по фарфору».

Остается добавить только, что впоследствии кадмиевая желть стала шире применяться «в малярном деле». В частности, ею красили пассажирские вагоны, потому что, помимо прочих достоинств, эта краска хорошо противостояла паровозному дыму. Как красящее вещество сульфид кадмия применили также в текстильном и мыловаренном производствах.

Но в последние годы промышленность все реже использует чистый сульфид кадмия — он все-таки дорог. Вытесняют его более дешевые вещества — кадмопона и цинкокадмиевый литопон.

Реакция получения кадмопона — классический пример образования двух осадков одновременно, когда в растворе не остается практически ничего, кроме воды:



Кадмопон — смесь сульфида кадмия и сульфата бария. Количественный состав этой смеси зависит от концентрации растворов. Варьировать состав, а следовательно, и оттенок красителя просто.

Цинкокадмиевый литопон содержит еще и сульфид цинка. При изготовлении этого красителя в осадок выпадают одновременно три соли. Цвет литопона кремовый или слоновой кости.

Как мы уже убедились, вещи осязаемые можно с помощью сульфида кадмия окрасить в три цвета: оранжевый, зеленый (кадмиевая зелень) и все оттенки желтого. А вот пламени сульфид кадмия придает иную окраску — синюю. Это его свойство используют в пиротехнике.

Итак, с помощью одного лишь соединения элемента № 48 можно получить четыре из семи цветов радуги. Остаются лишь красный, голубой и фиолетовый. К голубому или фиолетовому цвету пламени можно прийти, дополняя свечение серпистого кадмия теми или иными пиротехническими добавками — для опытного пиротехника особого труда это не составит.

А красную окраску можно получить с помощью другого соединения элемента № 48 — его селенида. $CdSe$ используют в качестве художественной краски, кстати очень ценной. Селенидом кадмия окрашивают рубиновое стекло; и не окись хрома, как в самом рубине, а селенид кадмия сделал рубиново-красными звезды московского Кремля.

Тем не менее значение солей кадмия намного меньше значения самого металла.

Преувеличения портят репутацию

Если построить диаграмму, отложив по горизонтальной оси даты, а по вертикальной — спрос на кадмий, то получится восходящая кривая. Производство этого элемента растет, и самый резкий «скачок» приходится на 40-е годы нашего столетия. Именно в это время кадмий превратился в стратегический материал — из него стали делать регулирующие и аварийные стержни атомных реакторов.

В популярной литературе можно встретить утверждение, что если бы не эти стержни, поглощающие избыток нейтронов, то реактор пошел бы «вразнос» и превратился в атомную бомбу. Это не совсем так. Для того чтобы произошел атомный взрыв, нужно соблюдение многих условий (здесь не место говорить о них подробно, а коротко это не объяснишь). Реактор, в котором цепная реакция стала неуправляемой, вовсе не обязательно взрывается, но в любом случае происходит серьезная авария, чреватая огромными материальными издержками. А иногда не только материальными... Так что роль регулирующих и аварийных стержней и без преувеличений достаточно велика.

Столь же не точно утверждение (см., например, известную книгу П. Р. Таубе и Е. И. Руденко «От водорода до...». М., 1970), что для изготовления стержней и регулировки потока нейтронов кадмий — самый подходящий материал. Если бы перед словом «нейтронов» было еще и «тепловых», вот тогда это утверждение стало бы действительно точным.

Нейтроны, как известно, могут сильно отличаться по энергии. Есть нейтроны низких энергий — их энергия не превышает 10 килоэлектронвольт (кэв). Есть быстрые нейтроны — с энергией больше 100 кэв. И есть, напротив, малэнергичные — тепловые и «холодные» нейтроны. Энергия первых измеряется сотнями долями электропвольта, у вторых она меньше 0,005 эв.

Кадмий на первых порах оказался главным «стержневым» материалом прежде всего потому, что он хорошо поглощает тепловые нейтроны. Все реакторы начала «атомного века» (а первый из них был построен Энрико Ферми в 1942 г.) работали на тепловых нейтронах. Лишь спустя много лет выяснилось, что реакторы на быстрых нейтронах более перспективны и для энергетики, и для получения ядерного горючего — плутония-239. А против быстрых нейтронов кадмий бессилен, он их не задерживает.

Поэтому не следует преувеличивать роль кадмия в реакторостроении. А еще потому, что физико-химические свойства этого металла (прочность, твердость, термостойкость — его температура плавления всего 321°С) оставляют желать лучшего. А еще потому, что и без преувеличений роль, которую кадмий играл и играет в атомной технике, достаточно значима.

Кадмий был первым стержневым материалом. Затем на первые роли стали выдвигаться бор и его соединения. Но кадмий легче получать в больших количествах, чем бор: кадмий получали и получают как побочный продукт производства цинка и свинца. При переработке полиметаллических руд он — аналог цинка — неизменно оказывается главным образом в цинковом концентрате. А восстанавливается кадмий еще легче, чем цинк, и температуру кипения имеет меньшую (767 и 906°С соответственно). Поэтому при температуре около 800°С нетрудно разделить цинк и кадмий.

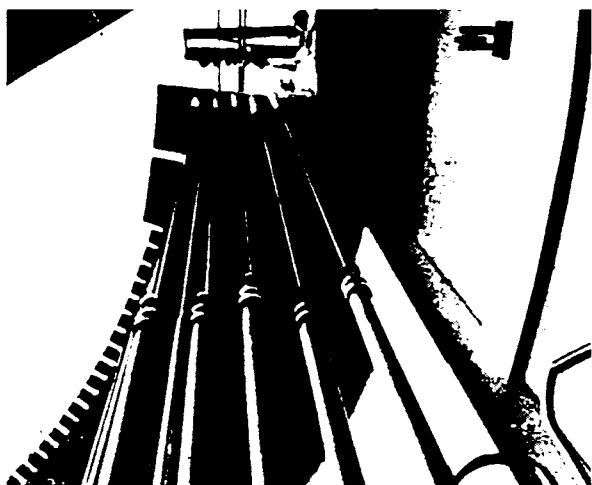
Кадмий мягок, ковок, легко поддается механической обработке. Это тоже облегчало и ускоряло его путь в атом-

ную технику. Высокая избирательная способность кадмия, его чувствительность именно к тепловым нейтронам также были на руку физикам. А по основной рабочей характеристике — сечению захвата тепловых нейтронов — кадмий занимает одно из первых мест среди всех элементов периодической системы — 2400 барн. (Напомним, что сечение захвата — это способность «вбирать в себя» нейтроны, измеряемая в условных единицах барнах.)

Природный кадмий состоит из восьми изотопов (с массовыми числами 106, 108, 110, 111, 112, 113, 114 и 116), а сечение захвата — характеристика, по которой изотопы одного элемента могут отличаться очень сильно. В природной смеси изотопов кадмия главный «нейтроноглотатель» — это изотоп с массовым числом 113. Его индивидуальное сечение захвата огромно — 25 тыс. барн!

Присоединяя нейтрон, кадмий-113 превращается в самый распространенный (28,86% природной смеси) изотоп

Регулирующие стержни атомного реактора



элемента № 48 — кадмий-114. Доля же самого кадмия-113 — всего 12,26%.

К сожалению, разделить восемь изотопов кадмия намного сложнее, чем два изотопа бора.

Регулирующие и аварийные стержни не единственное место «атомной службы» элемента № 48. Его способность поглощать нейтроны строго определенных энергий помогает исследовать энергетические спектры полученных нейтронных пучков. С помощью кадмиевой пластинки, которую ставят на пути пучка нейтронов, определяют, насколько этот пучок однороден (по величинам энергии), какова в нем доля тепловых нейтронов и т. д.

Не много, но есть

И напоследок — о ресурсах кадмия. Собственных его минералов, как говорится, раз-два и обчелся. Достаточно полно изучен лишь один — редкий, не образующий скопленений гринокит CdS . Еще два минерала элемента № 48 — отавит CdCO_3 и монтепонит CdO — совсем уж редки. Но не собственными минералами «жив» кадмий. Минералы цинка и полиметаллические руды — достаточно надежная сырьевая база для его производства.

КАДМИРОВАНИЕ. Всем известна оцинкованная жечь, но далеко не все знают, что для предохранения железа от коррозии применяют не только цинкование, но и кадмирование. Кадмиевое покрытие сейчас наносят только электролитически, чаще всего в промышленных условиях применяют цианидные ванны. Раньше кадмировали железо и другие металлы погружением изделий в расплавленный кадмий.

Несмотря на сходство свойств кадмия и цинка, у кадмиевого покрытия есть несколько преимуществ: оно более устойчиво к коррозии, его легче сделать ровным и гладким. К тому же кадмий, в отличие от цинка, устойчив в щелочной среде. Кадмированную жечь применяют довольно широко, закрыт ей доступ только в производство тары для пищевых продуктов, потому что кадмий токсичен. У кадмиевых покрытий есть еще одна любопытная особенность: в атмосфере сельских местностей они обладают значительно большей коррозионной устойчивостью, чем в атмосфере промышленных районов. Особенно быстро такое покрытие выходит из строя, если в воздухе повышено содержание сернистого или серного ангидридов.

КАДМИЙ В СПЛАВАХ. На производство сплавов расходуется примерно десятая часть мирового производства кадмия. Кадмиевые сплавы используют главным образом как антифрикционные материалы и припои. Известный сплав состава 99% Cd и 1% Ni применяют для изготовления подшипников, работающих в автомобильных, авиационных и судовых двигателях в условиях высоких температур. Поскольку кадмий недостаточно стоек к действию кислот, в том числе и содержащихся в смазочных материалах органических кислот, иногда подшипниковые сплавы на основе кадмия покрывают индием.

Припои, содержащие элемент № 48, довольно устойчивы к температурным колебаниям.

Легирование меди небольшими добавками кадмия позволяет делать более износостойкие провода на линиях электрического транспорта. Медь с добавкой кадмия почти не отличается по электропроводности от чистой меди, но зато заметно превосходит ее прочностью и твердостью.

АККУМУЛЯТОР АКН И НОРМАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ВЕСТОНА. Среди применяемых в промышленности химических источников тока заметное место принадлежит кадмийникелевым аккумуляторам (АКН). Отрицательные пластины таких аккумуляторов сделаны из железных сеток с губчатым кадмием в качестве активного агента. Положительные пластины покрыты окисью никеля. Электролитом служит раствор едкого кали. Кадмийникелевые щелочные аккумуляторы отличаются от свинцовых (кислотных) большей надежностью. На основе этой пары делают и очень компактные аккумуляторы для управляемых ракет. Только в этом случае в качестве основы устанавливают не железные, а никелевые сетки.

Элемент № 48 и его соединения использованы еще в одном химическом источнике тока. В конструкции нормального элемента Вестона работают и амальгама кадмия, и кристаллы сульфата кадмия, и раствор этой соли.

О ТОКСИЧНОСТИ КАДМИЯ. Сведения о токсичности кадмия довольно противоречивы. Вернее, то, что кадмий ядовит, бесспорно: спорят ученые о степени опасности кадмия. Известны случаи смертельного отравления парами этого металла и его соединений — так что такие пары представляют серьезную опасность. При попадании в желудок кадмий тоже вреден, но случаи смертельного отравления соединениями кадмия, попавшими в организм с пищей, науке неизвестны. Видимо, это объясняется немедленным удалением яда из желудка, предпринимаемым самим организмом. Тем не менее во многих странах применение кадмированных покрытий для изготовления пищевой тары запрещено законом.

ИНДИЙ



Сфалерит, марматит, франклинит, алунит, каламин, родонит, флогопит, мангантанталит, сидерит, касситерит, вольфрамит, самарскит. Таков далеко не полный перечень минералов, в которых содержится элемент № 49 — индий.

СССР, Финляндия, Япония, Швеция, США, ФРГ, Перу, Канада — вот неполный перечень стран, в которых есть месторождения индия. Несмотря на это, еще в 1924 г. мировой запас металлического индия весил... 1 г.

Тому несколько причин. Во-первых, это физико-механические свойства индия. Они очень своеобразны, спутать этот металл с каким-либо другим невозможно. Своеобразны и, как казалось тогда, бесполезны. Во-вторых, извлечь индий из минералов достаточно сложно. Это один из рассеянных элементов.

Ни в одном из перечисленных минералов среднее содержание элемента № 49 не превышает десятых долей процента. Собственно индиевые минералы — рокезит CuInS_2 , индит FeIn_2S_4 и джалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$ — очень редки. Крайне редко встречается и самородный индий, хотя при нормальных условиях этот металл кислородом воздуха не окисляется и вообще ему присуща значительная химическая стойкость.

Именно из-за крайней рассеянности индий был открыт лишь во второй половине XIX в. Об открытии элемента свидетельствовали не слитки или крупцы, а лишь характерная синяя линия в спектре.

История индия

В середине прошлого века два крупных немецких ученых Густав Роберт Кирхгоф и Роберт Вильгельм Бунзен пришли к выводу об индивидуальности линейчатых спектров химических элементов и разработали основы спектрального анализа. Это был один из первых методов исследования химических объектов физическими средствами.



Фердинанд Рейх (1799—1882) и Иеронимус Рихтер (1824—1898) — немецкие химики, открывшие индий по характерной синей линии спектра

Этим методом Бунзен и Кирхгоф в 1860—1861 гг. открыли рубидий и цезий. Взяли его на вооружение и другие исследователи. В 1862 г. англичанин Уильям Крукс в ходе спектроскопического исследования шлама, присланного с одного из немецких сернокислотных заводов, обнаружил линии нового элемента — таллия. А еще через год был открыт индий, причем самый молодой по тому времени метод анализа и самый молодой элемент сыграли в этом открытии не последние роли.

В 1863 г. немецкие химики Рейх и Рихтер подвергли спектроскопическому анализу цинковую обманку из окрестностей города Фрейберга. Из этого минерала ученые получили хлорид цинка и поместили его в спектрограф, надеясь обнаружить характерную для таллия ярко-зеленую линию. Надежды оправдались, однако не эта линия принесла Рейху и Рихтеру мировую известность.

В спектре оказалась и линия синего цвета (длина волны 4511 Å), примерно такого же, какой дает известный краситель индиго. Ни у одного из известных элементов такой линии не было.

Так был открыт индий — элемент, названный по цвету характерной для него ярко-синей — индиговой — линии в спектре.

До 1870 г. индий считался двухвалентным элементом с атомным весом 75,6. В 1870 г. Д. И. Менделеев установил, что этот элемент трехвалентен, а его атомный вес 113: так получалось из закономерностей периодического изменения свойств элементов. В пользу этого предположения говорили также новые данные о теплоемкости индия. Какие рассуждения привели к этому выводу, говорится в отрывке из статьи Д. И. Менделеева, приведенном на стр. 39.

Позже было установлено, что природный индий состоит из двух изотопов с массовыми числами 113 и 115. Преобладает более тяжелый изотоп — на его долю приходится 95,7%.

До 1950 г. считалось, что оба эти изотопа стабильны. Но в 1951 г. выяснилось, что индий-115 подвержен бета-распаду и постепенно превращается в олово-115. Процесс этот происходит очень медленно: период полураспада ядер индия-115 очень велик — $6 \cdot 10^{14}$ лет. Из-за этого и не удавалось обнаружить радиоактивность индия раньше.

В последние десятилетия искусственным путем получено более 20 радиоактивных изотопов индия. Самый долгоживущий из них ^{114}In имеет период полураспада 49 дней.

Как получают индий

Говорят, что в химии нет бесполезных отходов. Одним из доказательств справедливости такого взгляда на вещи может служить тот факт, что индий получают из отходов (или промежуточных продуктов) производства цинка, свинца, меди, олова. Используются пыли, возгоны, кеки (так называются твердые остатки, полученные после фильтрации растворов). Во всех этих веществах индия немного — от тысячных до десятых долей процента.

Вполне естественно, что выделение столь малых количеств элемента № 49, отделение его от массы других элементов — цинка, кадмия, сурьмы, меди, мышьяка и прочих — дело очень сложное. Но «игра стоит свеч»: индий нужен, индий дорог.

Технология извлечения индия, как и многих других металлов, обычно состоит из двух стадий: сначала получают концентрат, а затем уже черновой металл.

На первой стадии концентрирования индий отделяют от цинка, меди и кадмия. Это достигается простым регулированием кислотности раствора или, точнее говоря, величины рН. Гидроокись кадмия осаждается из водных растворов при рН, равном 8, гидроокиси меди и цинка — при 6. Для того чтобы «высадить» гидроокись индия, рН раствора нужно довести до 4.

Хотя технологические процессы, основанные на осаждении и фильтровании, известны давно и считаются хорошо отработанными, они не позволяют извлечь из сырья весь индий. К тому же они требуют довольно громоздкого оборудования.

Более перспективным считается метод жидкостной экстракции. Это процесс избирательного перехода одного или нескольких компонентов смеси из водного раствора в слой несмешивающейся с ним органической жидкости. К сожалению, в большинстве случаев в «органику» переходит не один элемент, а несколько. Приходится экстрагировать и реэкстрагировать элементы по несколько раз — переводить нужный элемент из воды в растворитель, из растворителя снова в воду, оттуда в другой растворитель и так далее, вплоть до полного разделения.

Для некоторых элементов, в том числе и для индия, найдены реактивы-экстрагенты с высокой избирательной способностью. Это позволяет увеличивать концентрацию редких и рассеянных элементов в сотни и тысячи раз. Экстракционные процессы легко автоматизировать, это одно из самых важных их достоинств.

Из сложных по составу сернокислых растворов, в которых индий было намного меньше, чем Zn, Cu, Cd, Fe, As, Sb, Co, Mn, Ti, Ge и Se, индий хорошо, избирательно, экстрагируется алкилфосфорными кислотами. Вместе с индием в них переходят в основном ионы трехвалентного железа и сурьмы.

Избавиться от железа несложно: перед экстракцией раствор нужно обрабатывать таким образом, чтобы все ионы Fe^{3+} восстановились до Fe^{2+} , а эти ионы индию не попутчики. Сложнее с сурьмой: ее приходится отделять реэкстракцией или на более поздних этапах получения металлического индия.

Метод жидкостной экстракции индия алкилфосфорными кислотами (из них особенно эффективной оказалась ди-2-этилгексилфосфорная кислота) позволил значительно сократить время получения этого редкого металла, уменьшить его себестоимость и, главное, извлекать индий более полно.

Но так получают только черновой индий. А в числе главных потребителей элемента № 49 — полупроводниковая техника (об этом ниже); значит, нужен высокочистый индий. Поэтому черновой индий рафинируют электрохимическими или химическими методами. Сверхчистый индий получают зонной плавкой и методом Чохральского — вытягиванием монокристаллов из тиглей.

На что индий не годен

Индий — довольно тяжелый (плотность $7,31 \text{ г/см}^3$) и красивый металл серебристо-белого цвета. Его поверхность не замутнена окисной пленкой, на свету ярко блестит даже расплавленный индий.

Тем не менее никому не придет в голову делать украшения из этого металла. Ювелиры совершенно не интересуются им, как, впрочем, и большинство конструкторов. В качестве конструкционного материала индий абсолютно ни на что не пригоден. Стержень из индия легко согнуть порезать на кусочки, можно даже отщипнуть кусочек индия ногтями. Удивительно хилый металл! Известно, что свинец тоже не блещет выдающимися прочностными характеристиками, он самый непрочный из металлов, с которыми мы встречаемся в повседневной жизни. У индия же предел прочности на растяжение в 6 раз меньше, чем у свинца.

В качестве примера очень мягкого, податливого к обработке металла приводят обычно чистое золото или тот же свинец. Индий в 20 раз мягче чистого золота. Из десяти минералов, составляющих шкалу твердости по Моосу, девять (все, кроме талька) оставляют на индии след. Однако, как это ни странно, добавка индия увеличивает твердость свинца и особенно олова.

Недостаточные твердость и прочность индия закрыли ему доступ во многие области техники. К примеру, индий достаточно хорошо захватывает тепловые нейтроны, можно было бы использовать его как материал для регулиру-

щих стержней в реакторах. Однако в справочнике по редким металлам он не фигурирует даже в числе возможных конструкционных материалов атомной техники — слишком непрочен. (Правда, есть сведения, что за рубежом пытались делать регулирующие стержни из сплава серебра, кадмия и индия.)

Но, несмотря на исключительно скверные прочностные характеристики индия, его производство растет и растет довольно быстро.

На что индий годен

Естественно, что в XIX в. рассеянный и непрочный индий не находил практического применения. Лишь в 30-х годах нашего столетия появились промышленные способы получения элемента № 49 — следствие того, что инженеры поняли, наконец, где и как использовать его своеобразнейшие свойства.

Вначале индий применяли главным образом для изготовления подшипников. Добавка индия улучшает механические свойства подшипниковых сплавов, повышает их коррозионную стойкость и смачиваемость.

Широко распространены свинцово-серебряные подшипники с индиевым поверхностным слоем. Делают их так. На стальную основу наносят электролитическим способом тонкий слой серебра. Назначение этого слоя — придать подшипнику повышенное сопротивление усталости. Поверх серебряного слоя таким же образом наносят слой пластичного свинца, а на него — слой еще более пластичного индия.

Но, как мы уже упоминали, сплав свинца и индия прочнее и тверже, чем каждый из этих металлов в отдельности. Поэтому четырехслойный (если считать и стальную основу) подшипник нагревают — для лучшей диффузии индия в свинцовый слой. Часть индия проникает в свинец и превращает его в свинцово-индиевый сплав. Происходит, конечно, и обратный процесс — диффузия свинца в слой индия. Но толщину последнего слоя рассчитывают таким образом, чтобы и после прогрева рабочая поверхность подшипника была если не полностью индиевой, то сильно обогащенной индием.

Такие подшипники устанавливают в авиационных и автомобильных двигателях. Четырехслойная конструк-

ция — это пятикратный срок службы подшипника по сравнению с обычными.

В некоторых странах Европы производят также свинцово-бронзовые подшипники с индиевым поверхностным слоем.

Индий нашел применение и в производстве некоторых сплавов, особенно легкоплавких. Известен, например, сплав индия с галлием (соответственно 24 и 76%), который при комнатной температуре находится в жидком состоянии. Его температура плавления всего 16° С. Другой сплав, в состав которого вместе с индием входят висмут, свинец, олово и кадмий, плавится при 46,5° С и применяется для пожарной сигнализации.

Иногда индий и его сплавы применяют в качестве припоя. Будучи расплавленными, они хорошо прилипают ко многим металлам, керамике, стеклу, а после охлаждения «схватываются» с ними накрепко. Такие припои применяются в производстве полупроводниковых приборов и в других отраслях техники.

Полупроводниковая промышленность вообще стала основным потребителем индия. Некоторые соединения элемента № 49 с элементами V группы обладают ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. Наибольшее значение приобрел антимонид индия (интерметаллическое соединение последнего с сурьмой), у которого особенно сильно меняется электропроводность под действием инфракрасного излучения. Он стал основой инфракрасных детекторов — приборов, «видящих» в темноте нагретые предметы (от электроплитки до выхлопной трубы танка или мотора тягача). Кстати, получить это соединение очень просто — нагреванием механической смеси индия и сурьмы. Делается это, конечно, в более чем стерильных условиях — в кварцевых ампулах, в вакууме.

Арсенид индия InAs тоже применяется в инфракрасных детекторах, а также в приборах для измерения напряженности магнитного поля. Для производства квантовых генераторов, солнечных батарей, транзисторов и других приборов перспективен и фосфид индия. Однако получить это соединение очень трудно: оно плавится при 1070° С и одновременно разлагается. Избежать этого можно только создав в реакторе большое (порядка десятков атмосфер) давление паров фосфора.

«Сердцем» большинства полупроводниковых приборов

считают так называемый p — n -переход. Это граница полупроводников p -типа — с дырочной проводимостью и n -типа — с электронной проводимостью. Примесь индия придает германию дырочную проводимость. Это обстоятельство лежит в основе технологии изготовления многих типов германиевых диодов. К пластинке германия n -типа прижимается контактная игла, покрытая слоем индия, который во время формовки вплавляют в германий, создавая в нем область p -проводимости. А если два шарика индия вплавить с двух сторон германиевой пластинки, то тем самым создается p — n — p -структура — основа транзисторов.

О прочих применениях элемента № 49 и его соединений обычно говорят, добавляя эпитет «возможные» или «потенциальные». Их немало.

К примеру, легкоплавкий индий мог бы служить отличной смазкой для трущихся деталей, работающих при температурах выше 160, но ниже 2000° С — такие температуры часто развиваются в современных машинах и механизмах.

Разнообразие существующих и возможных применений однозначно утверждает: «хилому» металлу индию уже никогда не быть безработным.

МЕНДЕЛЕЕВ ОБ ИНДИИ. (Отрывок из статьи «Периодическая законность химических элементов», 1871 г.)

«Положим, что дан элемент, образующий одну, выше не окисляющуюся, не очень энергическую основную окись, в которой эквивалент элемента=38 (надо не забыть, что в этом числе заключается некоторая, неизбежная погрешность). Спрашивается, какой его атомный вес или какова формула его окиси? Придав окиси состав R_2O , будем иметь $R=38$, и элемент должно поместить в I группу. Но там на этом месте уже стоит $K=39$, да судя по атоманалогии основание такого рода должно быть и растворимое, и энергическое. Придав окиси состав RO , атомный вес R будет=76, но во II группе нет места для элемента с таким атомным весом, потому что $Zn=65$, $Sr=87$, да и все места элементов с малыми атомными весами в ней полны... Придав окиси состав R_2O_3 , будем иметь для R атомный вес=114 и его должно отнести к III группе. В ней действительно есть свободное место между $Cd=112$ и $Sn=118$ для элемента с атомным весом около 114. Судя по атоманалогии с Al_2O_3 и Tl_2O_3 , с CdO и SnO_2 , окись его должна быть слабым основанием. Следовательно, можно сюда поставить наш элемент. Придав (же) ей состав RO_2 , получим атомный вес $R=152$, но

в IV группе нет места для такого элемента. Свободное место, соответствующее элементу с атомным весом 162, должно принадлежать такому, окись которого будет очень слабою кислотою, слабейшею, чем SnO_2 , но более энергической, чем PbO_2 . С атомным весом 162 есть свободное место в VIII группе, но элемент этого места, занимая средину между Pd и Pt, должен обладать такою совокупностью свойств, которую нельзя не заметить при изучении тела, и если ее нет в нем, то это место и этот вес атома ему и не подходят. Придав окиси состав R_2O_3 , получим атомный вес $\text{R}=190$, но в V группе нет места для такого элемента, потому, что $\text{Ta}=182$ и $\text{Bi}=208$, да и элементы этих мест кислотны в виде R_2O_3 .

Точно так же не подходят нашему элементу и составы окислов RO_3 и R_2O_7 , а потому единственный приличный для нашего элемента атомный вес есть $\text{R}=114$, а окиси его формула R_2O_3 .

Но такой элемент и есть **индий**. Его эквивалент по наблюдению Винклера $=37,8$, следовательно, его атомный вес должен быть изменен (до сих пор признавали его $=75$, а окись за InO) в $\text{In}=113$ состав его окиси In_2O_3 , его атоманалоги из группы III суть Al и Tl, а из 7-го ряда — Cd и Sn...

Чтобы убедиться в справедливости приведенного выше изменения в формуле окиси индия и в атомном весе индия, я определил его теплоемкость и нашел ее (0,055) согласно с тем выводом, который был сделан на основании закона периодичности, но в то же время Бунзен, испытывая свой изящный калориметрический прием, также определил теплоемкость индия, и наши результаты оказались согласными (Бунзен дает число 0,057), а потому нет никакого сомнения в том, что путем применения закона периодичности есть возможность исправлять атомные веса мало исследованных элементов».

ИНДИЙ-ЗАЩИТНИК. Износостойкость материала обычно увеличивают, нанося на его поверхность какой-нибудь твердый сплав. Это понятно: при трении твердый покров мало истирается и защищает от износа основной материал. Однако можно повышать износостойкость и другим способом — нанесением мягкого индия. Дело в том, что индий значительно уменьшает коэффициент трения. Например, стальные фильеры для волочения алюминия после покрытия индием изнашиваются почти в полтора раза медленнее, чем обычные. Индий применяют также для защиты острий контактов и графитовых щеток в электроприборах.

На железо и сталь нельзя непосредственно наносить индий. Поэтому железные и стальные изделия сначала покрывают тонким слоем (до 0,025 мм) цинка или кадмия, затем наносят индий и нагревают до температуры чуть большей, чем температура плав-

ления индия. За несколько часов выдержки при такой температуре индий и материал подложки взаимно диффундируют. Образуется прочное, устойчивое к коррозии и истиранию покрытие.

ГОРИ, ГОРИ ЯСНО... Издавна считается, что лучше всего прожекторные зеркала делать из серебра. Однако, обладая высокой отражательной способностью, серебро довольно быстро тускнеет на воздухе. На помощь светотехникам пришел индий. Серебряные зеркала с индиевым покрытием не теряют отражательной способности намного дольше серебряных.

Соли индия применяют в качестве добавок к некоторым люминесцентным составам. Они уничтожают фосфоресценцию состава, после того как возбуждение снято. Если обычная люминесцентная лампа после выключения еще некоторое время продолжает светить, то лампа с составом, содержащим соли индия, гаснет сразу после выключения.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ «МЫЛЬНЫЙ ПУЗЫРЬ». Тонкостенный полый шар или оболочку иной формы проще всего сделать так. Из легкоплавкого индиевого сплава отливают изделие нужной формы и электролитически покрывают его нужным металлом. После этого изделие нагревают, индиевый сплав плавится и выливается, а в руках мастера остается тонкая оболочка.

ИНДИЙ И СТЕКЛО. Соединить металл со стеклом можно при помощи простой пайки, если припоем служит известный сплав Вуда с добавкой 18% индия. Такой припой плавится при 46,5° С. А чтобы сделать стекло проводящим электричество, его покрывают окисью индия. При этом прозрачность стекла практически не уменьшается. Индиевые нити применяют также для нанесения сеток на объективы телескопов.

ИНДИЙ В ПЛОМБЕ. Несколько лет назад в США запатентован новый материал для зубных пломб. Наряду с серебром, оловом, цинком и медью в его состав входит порошкообразный индий. Этот компонент сводит к минимуму усадку при затверждении композиции. В такой деликатной области применения, как стоматология, это важно. К тому же, материал отличается высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью.

ОЛОВО



Олово — один из немногих металлов, известных человеку еще с доисторических времен. Олово и медь были открыты раньше железа, а сплав их, бронза, — это, по-видимому, самый первый «искусственный» материал, первый материал, приготовленный человеком.

Результаты археологических раскопок позволяют считать, что еще за пять тысячелетий до нашей эры люди умели выплавлять и само олово. Известно, что древние египтяне олово для производства бронзы возили из Персии.

Под названием «трапу» этот металл описан в древнеиндийской литературе. Латинское название олова *stannum* происходит от санскритского «ста», что означает «твердый».

Упоминание об олове встречается и у Гомера. Почти за десять веков до нашей эры финикийцы доставляли оловянную руду с Британских островов, называвшихся тогда Касситеридами. Отсюда название касситерита — важнейшего из минералов олова; состав его SnO_2 . Другой важный минерал — стannин, или оловянный колчедан, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Остальные 14 минералов элемента № 50 встречаются намного реже и промышленного значения не имеют.

Между прочим, наши предки располагали более богатыми оловянными рудами, чем мы. Можно было выплавлять металл непосредственно из руд, находящихся на поверхности Земли и обогащенных в ходе естественных процессов выветривания и вымывания. В наше время таких руд уже нет. В современных условиях процесс получения олова многоступенчатый и трудоемкий. Руды, из которых выплавляют олово теперь, сложны по составу: кроме элемента № 50 (в виде окисла или сульфида) в них обычно присутствуют кремний, железо, свинец, медь, цинк, мышьяк, алюминий, кальций, вольфрам и другие элементы. Нынешние оловянные руды редко содержат больше 1% Sn, а россыпи — и того меньше: 0,01–0,02% Sn. Это значит, что для получения килограмма олова необходимо добыть и переработать по меньшей мере центнер руды.

Как получают олово из руд

Производство элемента № 50 из руд и россыпей всегда начинается с обогащения. Методы обогащения оловянных руд довольно разнообразны. Применяют, в частности, гравитационный метод, основанный на различии плотности основного и сопутствующих минералов. При этом нельзя забывать, что сопутствующие далеко не всегда бывают пустой породой. Часто они содержат ценные металлы, например вольфрам, титан, лантаноиды. В таких случаях из оловянной руды пытаются извлечь все ценные компоненты.

Состав полученного оловянного концентрата зависит от сырья и еще от того, каким способом этот концентрат получали. Содержание олова в нем колеблется от 40 до 70%. Концентрат направляют в печи для обжига (при 600—700° С), где из него удаляются относительно летучие примеси мышьяка и серы. А большую часть железа, сурьмы, висмута и некоторых других металлов уже после обжига выщелачивают соляной кислотой. После того как это сделано, остается отделить олово от кислорода и кремния. Поэтому последняя стадия производства черного олова — плавка с углем и флюсами в отражательных или электрических печах. С физико-химической точки зрения этот процесс аналогичен доменному: углерод «отнимает» у олова кислород, а флюсы превращают двуокись кремния в легкий по сравнению с металлом шлак.

В черном олове примесей еще довольно много: 5—8%. Чтобы получить металл сортовых марок (96,5—99,9% Sn), используют огневое или реже электролитическое рафинирование. А нужное полупроводниковой промышленности олово чистотой почти шесть девяток — 99,99985% Sn — получают преимущественно методом зонной плавки.

Еще один источник

Для того чтобы получить килограмм олова, не обязательно перерабатывать центнер руды. Можно поступить иначе: «ободрать» 2000 старых консервных банок.

Всего лишь полграмма олова приходится на каждую банку. Но помноженные на масштабы производства эти полуграммы превращаются в десятки тонн... Доля «вторичного» олова в промышленности капиталистических

стран составляет примерно треть общего производства. В нашей стране работают десятки промышленных установок по регенерации олова.

Как же снимают олово с белой жести? Механическими способами сделать это почти невозможно, поэтому используют различие в химических свойствах железа и олова. Чаще всего жести обрабатывают газообразным хлором. Железо в отсутствие влаги с ним не реагирует. Олово же соединяется с хлором очень легко. Образуется дымящаяся жидкость — хлорное олово SnCl_4 , которое применяют в химической и текстильной промышленности или отправляют в электролизер, чтобы получить там из него металлическое олово. И опять начнется «круговорот»: этим оловом покроют стальные листы, получают белую жести. Из нее сделают банки, банки заполнят едой и запечатают. Потом их вскроют, консервы съедят, банки выбросят. А потом они (не все, к сожалению) вновь попадут на заводы «вторичного» олова.

Другие элементы совершают круговорот в природе с участием растений, микроорганизмов и т. д. Круговорот олова — дело рук человеческих.

Олово в сплавах

На консервные банки идет примерно половина мирового производства олова. Другая половина — в металлургию, для получения различных сплавов. Мы не будем подробно рассказывать о самом известном из сплавов олова — бронзе, адресуя читателей к статье о меди — другом важнейшем компоненте бронз. Это тем более оправдано, что есть безоловянные бронзы, но нет «безмедных». Одна из главных причин создания безоловянных бронз — дефицитность элемента № 50. Тем не менее бронза, содержащая олово, по-прежнему остается важным материалом и для машиностроения, и для искусства.

Техника нуждается и в других оловянных сплавах. Их, правда, почти не применяют в качестве конструкционных материалов: они недостаточно прочны и слишком дороги. Зато у них есть другие свойства, позволяющие решать важные технические задачи при сравнительно небольших затратах материала.

Чаще всего оловянные сплавы применяют в качестве антифрикционных материалов или припоев. Первые поз-

воляют сохранять машины и механизмы, уменьшая потери на трение; вторые соединяют металлические детали.

Из всех антифрикционных сплавов наилучшими свойствами обладают оловянные баббиты, в составе которых до 90% олова. Мягкие и легкоплавкие свинцовооловянные припои хорошо смачивают поверхность большинства металлов, обладают высокой пластичностью и сопротивлением усталости. Однако область их применения ограничивается из-за недостаточной механической прочности самих припоев.

Олово входит также в состав типографского сплава гарта. Наконец, сплавы на основе олова очень нужны электротехнике. Важнейший материал для электроконденсаторов — станиоль; это почти чистое олово, превращенное в тонкие листы (доля других металлов в станиоле не превышает 5%).

Между прочим, многие сплавы олова — истинные химические соединения элемента № 50 с другими металлами. Сплавляясь, олово взаимодействует с кальцием, магнием, цирконием, титаном, многими редкоземельными элементами. Образующиеся при этом соединения отличаются довольно большой тугоплавкостью. Так, станид циркония Zr_3Sn_2 плавится лишь при $1985^\circ C$. И «виновата» здесь не только тугоплавкость циркония, но и характер сплава, химическая связь между образующими его веществами. Или другой пример. Магний к числу тугоплавких металлов не отнесешь, $651^\circ C$ — далеко не рекордная температура плавления. Олово плавится при еще более низкой температуре — $232^\circ C$. А их сплав — соединение Mg_2Sn — имеет температуру плавления $778^\circ C$.

Тот факт, что элемент № 50 образует довольно многочисленные сплавы такого рода, заставляет критически относиться к утверждению, что лишь 7% производимого в мире олова расходуется в виде химических соединений («Краткая химическая энциклопедия», т. 3, с. 739). Видимо, речь здесь идет только о соединениях с неметаллами.

Соединения с неметаллами

Из этих веществ наибольшее значение имеют хлориды. В тетрахлориде олова $SnCl_4$ растворяются под, фосфор, сера, многие органические вещества. Поэтому и исполь-

зуют его главным образом как весьма специфический растворитель. Дихлорид олова SnCl_2 применяют как протраву при крашении и как восстановитель при синтезе органических красителей. Те же функции в текстильном производстве еще у одного соединения элемента № 50 — станната натрия Na_2SnO_3 . Кроме того, с его помощью утяжеляют шелк.

Промышленность ограниченно использует и окислы олова. SnO применяют для получения рубинового стекла, а SnO_2 — белой глазури. Золотисто-желтые кристаллы дисульфида олова SnS_2 нередко называют сусальным золотом, которым «золотят» дерево, гипс. Это, если можно так выразиться, самое «антисовременное» применение соединений олова. А самое современное?

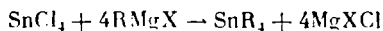
Если иметь в виду только соединения олова, то это применение станната бария BaSnO_3 в радиотехнике в качестве превосходного диэлектрика. А один из изотопов олова, ^{119}Sn , сыграл заметную роль при изучении эффекта Мессбауэра — явления, благодаря которому был создан новый метод исследования — гамма-резонансная спектроскопия. И это не единственный случай, когда древний металл сослужил службу современной науке.

На примере серого олова — одной из модификаций элемента № 50 — была выявлена связь между свойствами и химической природой полупроводникового материала. И это, видимо, единственное, за что серое олово можно помянуть добрым словом: вреда оно принесло больше, чем пользы. Мы еще вернемся к этой разновидности элемента № 50 после рассказа о еще одной большой и важной группе соединений олова.

Об оловоорганике

Элементоорганических соединений, в состав которых входит олово, известно великое множество. Первое из них получено еще в 1852 г.

Сначала вещества этого класса получали лишь одним способом — в обменной реакции между неорганическими соединениями олова и реактивами Гриньяра. Вот пример такой реакции:



(R здесь — углеводородный радикал, X — галоген).

Соединения состава SnR_4 широкого практического применения не нашли. Но именно из них получены другие оловоорганические вещества, польза которых несомненна.

Впервые интерес к оловоорганике возник в годы первой мировой войны. Почти все органические соединения олова, полученные к тому времени, были токсичны. В качестве отравляющих веществ эти соединения не были использованы, их токсичностью для насекомых, плесневых грибов, вредных микробов воспользовались позже. На основе ацетата трифенилолова $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOOCCH}_3$ был создан эффективный препарат для борьбы с грибковыми заболеваниями картофеля и сахарной свеклы. У этого препарата оказалось еще одно полезное свойство: он стимулировал рост и развитие растений.

Для борьбы с грибами, развивающимися в аппаратах целлюлозно-бумажной промышленности, применяют другое вещество — гидроокись трибутилолова $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOH}$. Это намного повышает производительность аппаратуры.

Много «профессий» у дилаурилата дибутилолова $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$. Его используют в ветеринарной практике как средство против гельминтов (глистов). Это же вещество широко применяют в химической промышленности как стабилизатор поливинилхлорида и других полимерных материалов и как катализатор. Скорость реакции образования уретанов (мономеры полнуретановых

Оловянная утварь XVIII в.



каучуков) в присутствии такого катализатора возрастает в 37 тыс. раз.

На основе оловоорганических соединений созданы эффективные инсектициды; оловоорганические стекла надежно защищают от рентгеновского облучения, полимерными свинец- и оловоорганическими красками покрывают подводные части кораблей, чтобы на них не нарастали моллюски.

Все это соединения четырехвалентного олова. Ограниченные рамки статьи не позволяют рассказать о многих других полезных веществах этого класса.

Органические соединения двухвалентного олова, напротив, немногочисленны и практического применения пока почти не находят.

О сером олове

Морозной зимой 1916 г. партия олова была отправлена по железной дороге с Дальнего Востока в европейскую часть России. Но на место прибыли не серебристо-белые слитки, а преимущественно мелкий серый порошок.

За четыре года до этого произошла катастрофа с экспедицией полярного исследователя Роберта Скотта. Экспедиция, направлявшаяся к Южному полюсу, осталась без топлива: оно вытекло из железных сосудов сквозь швы, пропаянные оловом.

Примерно в те же годы к известному русскому химику В. В. Марковникову обратились из интендантства с просьбой объяснить, что происходит с лужеными чайниками, которыми снабжали русскую армию. Чайник, который принесли в лабораторию в качестве наглядного примера, был покрыт серыми пятнами и наростами, которые осыпались даже при легком постукивании рукой. Анализ показал, что и пыль, и наросты состояли только из олова, без каких бы то ни было примесей.

Что же происходило с металлом во всех этих случаях?

Как и многие другие элементы, олово имеет несколько аллотропических модификаций, несколько состояний. (Слово «аллотропия» переводится с греческого как «другое свойство», «другой поворот»). При нормальной плюсовой температуре олово выглядит так, что никто не может усомниться в принадлежности его к классу металлов.

Белый металл, пластичный, ковкий. Кристаллы белого олова (его называют еще бета-оловом) тетрагональные. Длина ребер элементарной кристаллической решетки — 5,82 и 3,18 Å. Но при температуре ниже 13,2° С «нормальное» состояние олова иное. Едва достигнут этот температурный порог, в кристаллической структуре оловянного слитка начинается перестройка. Белое олово превращается в порошкообразное серое, или альфа-олово, и чем ниже температура, тем больше скорость этого превращения. Максимум она достигает при минус 39° С.

Кристаллы серого олова кубической конфигурации; размеры их элементарных ячеек больше — длина ребра 6,49 Å. Поэтому плотность серого олова заметно меньше, чем белого: 5,76 и 7,3 г/см³ соответственно.

Результат превращения белого олова в серое иногда называют «оловянной чумой». Пятна и наросты на армейских чайниках, вагоны с оловянной пылью, швы, ставшие проницаемыми для жидкости, — следствия этой «болезни».

Почему сейчас не случаются подобные истории? Только по одной причине: оловянную чуму научились «лечить». Выяснена ее физико-химическая природа, установлено, как влияют на восприимчивость металла к «чуме» те или иные добавки. Оказалось, что алюминий и цинк способствуют этому процессу, а висмут, свинец и сурьма, напротив, противодействуют ему.

Еще раз о дефиците

Часто статьи об элементах заканчиваются рассуждениями автора о будущем своего «героя». Как правило, рисуется оно в розовом свете. Автор статьи об олове лишен этой возможности: будущее олова — металла, несомненно, полезнейшего — неясно. Неясно только по одной причине.

Несколько лет назад американское Горное бюро опубликовало расчеты, из которых следовало, что разведанных запасов элемента № 50 хватит миру самое большое на 35 лет. Правда, уже после этого было найдено несколько новых месторождений, в том числе крупнейшее в Европе, расположенное на территории Польской Народной Республики. И тем не менее дефицит олова продолжает тревожить специалистов.

Поэтому, заканчивая рассказ об элементе № 50, мы хо-

тим еще раз напомнить о необходимости экономить и беречь олово.

Нехватка этого металла волновала даже классиков литературы. Помните у Андерсена? «Двадцать четыре солдата были совершенно одинаковые, а двадцать пятый солдатик был одноногий. Его отливали последним, и олова немного не хватило». Теперь олова не хватает не немного. Недаром даже двуногие оловянные солдатки стали редкостью — чаще встречаются пластмассовые. Но при всем уважении к полимерам заменить олово они могут далеко не всегда.

ИЗОТОПЫ. Олово — один из самых «многоизотопных» элементов: природное олово состоит из десяти изотопов с массовыми числами 112, 114—120, 122 и 124. Самый распространенный из них ^{120}Sn , на его долю приходится около 33% всего земного олова. Почти в 100 раз меньше олова-115 — самого редкого изотопа элемента № 50.

Еще 19 изотопов олова с массовыми числами 106—111, 113, 121, 123, 125—134 получены искусственно. Время жизни этих изотопов далеко не одинаково. Так, олово-123 имеет период полураспада 136 дней, а олово-132 всего 2,2 минуты.

ПОЧЕМУ БРОНЗУ НАЗВАЛИ БРОНЗОЙ? Слово «бронза» почти одинаково звучит на многих европейских языках. Его происхождение связывают с названием небольшого итальянского порта на берегу Адриатического моря — Бриндизи. Именно через этот порт доставляли бронзу в Европу в старину, и в древнем Риме этот сплав называли «эс бриндисп» — медь из Бриндизи.

В ЧЕСТЬ ИЗОБРЕТАТЕЛЯ. Латинское слово *frictio* означает «трение». Отсюда название антифрикционных материалов, то есть материалов «против трения». Они мало истираются, отличаются мягкостью и тягучестью. Главное их применение — изготовление подшипниковых вкладышей. Первый антифрикционный сплав на основе олова и свинца предложил в 1839 г. инженер Баббит. Отсюда название большой и очень важной группы антифрикционных сплавов — баббитов.

ЖЕСТЬ ДЛЯ КОНСЕРВИРОВАНИЯ. Способ длительного сохранения пищевых продуктов консервированием в банках из белой жести, покрытой оловом, первым предложил французский повар Ф. Ансер в 1809 г.

СУРЬМА



О сурьме можно рассказывать много. Это элемент с интересной историей и интересными свойствами; элемент, используемый давно и достаточно широко; элемент, необходимый не только технике, но и общечеловеческой культуре. Историки считают, что первые производства сурьмы появились на древнем Востоке чуть ли не 5 тыс. лет назад.

В дореволюционной России не было ни одного завода, ни одного цеха, в которых бы выплавляли сурьму. А она была нужна — прежде всего полиграфии (как компонент материала для литер) и красильной промышленности, где и до сих пор применяются некоторые соединения элемента № 51. В начале XX в. Россия ежегодно ввозила из-за границы около тысячи тонн сурьмы.

В начале 30-х годов на территории Киргизской ССР, в Ферганской долине, геологи нашли сурьмяное сырье. В разведке этого месторождения принимал участие выдающийся советский ученый академик Д. И. Щербаков. В 1934 г. из руд Кадамжайского месторождения начали получать трехсернистую сурьму, а еще через год из концентратов этого месторождения на опытном заводе выплавили первую советскую металлическую сурьму. К 1936 г. производство этого вещества достигло таких масштабов, что страна полностью освободилась от необходимости ввозить его из-за рубежа.

Разработкой технологии и организацией производства советской сурьмы руководили инженеры Н. П. Сажин и С. М. Мельников, впоследствии известные ученые, лауреаты Ленинской премии.

Спустя 20 лет на Всемирной выставке в Брюсселе советская металлическая сурьма была признана лучшей в мире и утверждена мировым эталоном.

История сурьмы и ее названия

Наряду с золотом, ртутью, медью и шестью другими элементами, сурьма считается доисторической. Имя ее первооткрывателя не дошло до нас. Известно только, что,



Науке не известно, кто скрывается под псевдонимом «Василий Валентин». Возможно, автор книги «Триумфальная колесница антимония» изображен на этом старинном портрете. Надпись по овалу: «Брат Василий Валентин, монах ордена бенедиктинцев и философ-герметик» (т. е. алхимик)

например, в Вавилоне еще за 3 тыс. лет до н. э. из нее делали сосуды. Латинское название элемента «stibium» встречается в сочинениях Плиния Старшего. Однако греческое «στίβι», от которого происходит это название, относилось первоначально не к самой сурьме, а к ее самому распространенному минералу — сурьмяному блеску.

В странах древней Европы знали только этот минерал. В середине века из него научились выплавлять «королек сурьмы», который считали полуметаллом. Крупнейший металлург средневековья Агрикола (1494—1555) писал: «Если путем сплавления определенная порция сурьмы прибавляется к свинцу, получается типографский сплав, из которого изготавливается шрифт, применяемый теми, кто печатает книги». Таким образом, одному из главных нынешних применений элемента № 51 много веков.

Свойства и способы получения сурьмы, ее препаратов и сплавов впервые в Европе подробно описаны в известной книге «Триумфальная колесница антимония», вышедшей в 1604 г. Ее автором на протяжении многих лет считался алхимик монах-бенедиктинец Василий Валентин, живший якобы в начале XV в. Однако еще в прошлом веке было установлено, что среди монахов ордена бенедиктинцев такого никогда не бывало. Ученые пришли к выводу, что «Василий Валентин» — это псевдоним неизвестного ученого, написавшего свой трактат не раньше

середины XVI в. ... Название «антимоний», данное им природной сернистой сурьме, немецкий историк Линнман производит от греческого *ανθεμον* — «цветок» (по виду простков игольчатых кристаллов сурьмяного блеска, похожих на цветы семейства сложноцветковых).

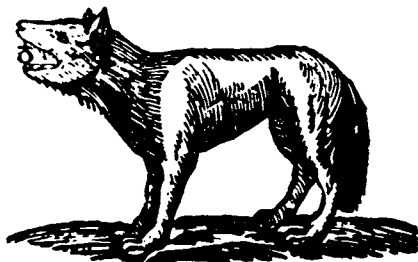
Название «антимоний» и у нас и за рубежом долгое время относилось только к этому минералу. А металлическую сурьму в то время называли корольком сурьмы — *regulus antimonii*. В 1789 г. Лавуазье включил сурьму в список простых веществ и дал ей название *antimoine*, оно и сейчас остается французским названием элемента № 51. Близки к нему английское и немецкое названия — *antimony*, *Antimon*.

Есть, правда, и другая версия. У нее меньше именитых сторонников, зато среди них создатель Швейка — Ярослав Гашек.

...В перерывах между молитвами и хозяйственными заботами настоятель Штальгаузенского монастыря в Баварии отец Леонардус искал философский камень. В одном из своих опытов он смешал в тигле пепел сожженного еретика с пеплом его кота и двойным количеством земли, взятой с места сожжения. Эту «адскую смесь» монах стал нагревать.

После упаривания получилось тяжелое темное вещество с металлическим блеском. Это было неожиданно и интересно; тем не менее отец Леонардус был раздосадован: в книге, принадлежавшей сожженному еретiku, говорилось, что камень философов должен быть невесом и прозрачен... И отец Леонардус выбросил полученное вещество от греха подальше — на монастырский двор.

Спустя какое-то время он с удивлением заметил, что свиньи охотно лижут выброшенный им «камень» и при этом быстро жиреют. И тогда отца Леонардуса осенила



Алхимики изображали сурьму в виде волка с открытой пастью

гениальная идея: он решил, что открыл питательное вещество, пригодное и для людей. Он приготовил новую порцию «камня жизни», растолок его и этот порошок добавил в кашу, которой питались его тощие братья во Христе.

На следующий день все сорок монахов Штальгаузенского монастыря умерли в страшных мучениях. Раскапываясь в содеянном, настоятель проклял свои опыты, а «камень жизни» переименовал в антимониум, то есть средство против монахов.

За достоверность деталей этой истории ручаться трудно, но именно эта версия изложена в рассказе Я. Гашека «Камень жизни».

Этимология слова «антимоний» разобрана выше довольно подробно. Остается только добавить, что русское название этого элемента — «сурьма» — происходит от турецкого «сюрме», что переводится как «натирание» или «чернение бровей». Вплоть до XIX в. в России бытовало выражение «насурьмить брови», хотя «сурьмили» их далеко не всегда соединениями сурьмы. Лишь одно из них — черная модификация трехсернистой сурьмы — применялось как краска для бровей. Его и обозначили сначала словом, которое позже стало русским наименованием элемента № 51.

А теперь давайте выясним, что же скрывается за этими названиями.

Металл или неметалл?

Средневековым металлургам и химикам были известны семь металлов: золото, серебро, медь, олово, свинец, железо и ртуть. Открытые в то время цинк, висмут и мышьяк вместе с сурьмой были выделены в специальную группу «полуметаллов»: они хуже ковались, а ковкость считалась основным признаком металла. К тому же, по алхимическим представлениям, каждый металл был связан с каким-либо небесным телом. А тел таких знали семь: Солнце (с ним связывалось золото), Луна (серебро), Меркурий (ртуть), Венера (медь), Марс (железо), Юпитер (олово) и Сатурн (свинец).

Для сурьмы небесного тела не хватило, и на этом основании алхимики никак не желали признать ее самостоятельным металлом. Но, как это ни странно, **частично**

они были правы, что нетрудно подтвердить, проанализировав физические и химические свойства сурьмы.

Сурьма (точнее, ее самая распространенная серая модификация) * выглядит как обыкновенный металл традиционного серо-белого цвета с легким синеватым оттенком. Синий оттенок тем сильнее, чем больше примесей. Металл этот умеренно тверд и исключительно хрупок: в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком этот металл (!) нетрудно истолочь в порошок. Электричество и тепло сурьма проводит намного хуже большинства обычных металлов: при 0°C ее электропроводность составляет лишь 3,76% электропроводности серебра. Можно привести и другие характеристики — они не изменяют общей противоречивой картины. Металлические свойства выражены у сурьмы довольно слабо, однако и свойства неметалла присущи ей далеко не в полной мере.

Детальный анализ химических свойств сурьмы тоже не дал возможности окончательно убрать ее из раздела «ни то, ни се». Внешний электронный слой атома сурьмы состоит из пяти валентных электронов s^2p^3 . Три из них (p -электроны) — неспаренные и два (s -электроны) — спаренные. Первые легче отрываются от атома и определяют характерную для сурьмы валентность $3+$. При проявлении этой валентности пара неподеленных валентных электронов s^2 находится как бы в запасе. Когда же этот запас расходуется, сурьма становится пятивалентной. Короче говоря, она проявляет те же валентности, что и ее аналог по группе — неметалл фосфор.

Проследим, как ведет себя сурьма в химических реакциях с другими элементами, например с кислородом, и каков характер ее соединений.

При нагревании на воздухе сурьма легко превращается в окисел Sb_2O_3 — твердое вещество белого цвета, почти не растворимое в воде. В литературе это вещество часто называют сурьмянистым ангидридом, но это неправильно. Ведь ангидрид является кислотообразующим окислом, а у $\text{Sb}(\text{OH})_3$, гидрата Sb_2O_3 , основные свойства явно преобладают над кислотными. Свойства низшего окисла сурь-

* Известны также желтая сурьма, образующаяся из сурьмянистого водорода SbH_3 при -90°C , и черная. Последняя получается при быстром охлаждении паров сурьмы; при нагревании до 400°C черная сурьма переходит в обыкновенную.

мы говорят о том, что сурьма — металл. Но высший окисел сурьмы Sb_2O_5 — это действительно ангидрид с четко выраженными кислотными свойствами. Значит, сурьма все-таки неметалл?

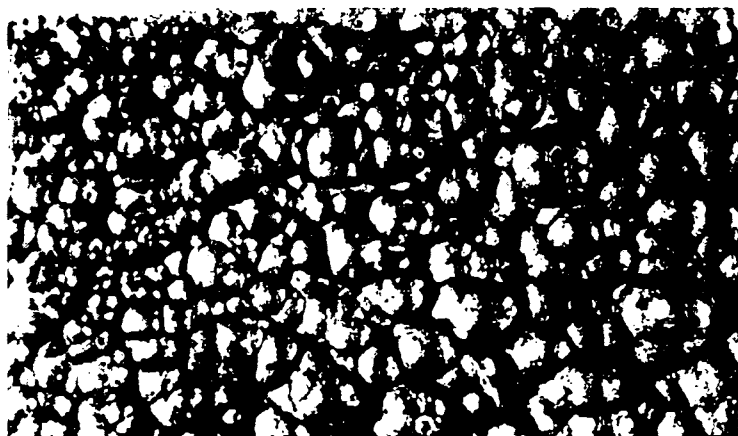
Есть еще третий окисел — Sb_2O_3 . В нем один атом сурьмы трех-, а другой пятивалентен, и этот окисел самый устойчивый. Во взаимодействии ее с прочими элементами — та же двойственность, и вопрос, металл сурьма или неметалл, остается открытым. Почему же тогда во всех справочниках она фигурирует среди металлов? Главным образом ради классификации: надо же ее куда-то девать, а внешне она больше похожа на металл...

Как получают сурьму

Сурьма — сравнительно редкий элемент, в земной коре ее имеется не более $4 \cdot 10^{-5} \%$. Несмотря на это, в природе существует свыше 100 минералов, в состав которых входит элемент № 51. Самый распространенный минерал сурьмы (и имеющий наибольшее промышленное значение) — сурьмяный блеск, или стибнит, Sb_2S_3 .

Сурьмяные руды резко отличаются друг от друга по содержанию в них металла — от 1 до 60%. Получать металлическую сурьму непосредственно из руд, в которых меньше 10% Sb, невыгодно. Поэтому бедные руды обяза-

Так выглядит катодная сурьма



тельно обогащают — концентрат содержит уже 30–50% сурьмы и его-то перерабатывают в элементную сурьму. Делают это пирометаллургическим или гидрометаллургическим методами. В первом случае все превращения происходят в расплаве под действием высокой температуры, во втором — в водных растворах соединений сурьмы и других элементов.

Тот факт, что сурьма была известна еще в глубокой древности, объясняется легкостью получения этого металла из Sb_2S_3 с помощью нагрева. При прокаливании на воздухе это соединение превращается в трехокись, которая легко взаимодействует с углем. В результате выделяется металлическая сурьма, правда, основательно загрязненная примесями, присутствующими в руде.

Сейчас сурьму выплавляют в отражательных или электрических печах. Для восстановления ее из сульфидов используют чугунную или стальную стружку — у железа большее сродство к сере, чем у сурьмы. При этом сера соединяется с железом, а сурьма восстанавливается до элементного состояния.

Значительные количества сурьмы получают и гидрометаллургическими методами, которые позволяют использовать более бедное сырье и, кроме того, дают возможность извлекать из сурьмяных руд примеси ценных металлов.

Сущность этих методов заключается в обработке руды или концентрата каким-либо растворителем, чтобы перевести сурьму в раствор, а затем извлечь электролизом. Однако перевод сурьмы в раствор дело не такое простое: большинство природных соединений сурьмы в воде почти не растворяется.

Только после многочисленных опытов, ставившихся в разных странах, был подобран нужный растворитель. Им оказался водный раствор сернистого натрия (120 г/л) и едкого натра (30 г/л).

Но и в «гидрометаллургической» сурьме довольно много примесей, в основном железа, меди, серы, мышьяка. А потребителям, например металлургии, нужна сурьма 99,5%-ной чистоты. Поэтому черновую сурьму, полученную любым методом, подвергают огневому рафинированию. Ее заново плавят, добавляя в печь вещества, реагирующие с примесями. Серу «связывают» железом, мышьяк — содой или поташом, железо удаляют с помощью

точно рассчитанной добавки сернистой сурьмы. Примеси переходят в шлак, а рафинированную сурьму разливают в чугунные изложницы.

В соответствии с традициями мирового рынка слитки сурьмы высших марок должны иметь ярко выраженную «звездчатую» поверхность. Ее получают при плавке со «звездчатым» шлаком, состоящим из антимонатов натрия ($m\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$). Этот шлак образуется при реакции соединений сурьмы и натрия, добавленных в шихту. Он не только влияет на структуру поверхности, но и предохраняет металл от окисления.

Для полупроводниковой промышленности методом зонной плавки получают еще более чистую — 99,999%-ную сурьму.

Зачем нужна сурьма

Металлическая сурьма из-за своей хрупкости применяется редко. Однако, поскольку сурьма увеличивает твердость других металлов (олова, свинца) и не окисляется при обычных условиях, металлурги нередко вводят ее в состав различных сплавов. Число сплавов, в которые входит элемент № 51, близко к двумстам.

Наиболее известные сплавы сурьмы — твердый свинец (или гартблей), типографский металл, подшипниковые металлы.

Подшипниковые металлы — это сплавы сурьмы с оловом, свинцом и медью, к которым иногда добавляют цинк и висмут. Эти сплавы сравнительно легкоплавки, из них методом литья делают вкладыши подшипников. Наиболее распространенные сплавы этой группы — баббиты — содержат от 4 до 15% сурьмы. Баббиты применяются в станкостроении, на железнодорожном и автомобильном транспорте. Подшипниковые металлы обладают достаточной твердостью, большим сопротивлением истиранию, высокой коррозионной стойкостью.

Сурьма принадлежит к числу немногих металлов, расширяющихся при затвердевании. Благодаря этому свойству сурьмы типографский металл — сплав свинца (82%), олова (3%) и сурьмы (15%) — хорошо заполняет формы при изготовлении шрифтов; отлитые из этого металла строки дают четкие отпечатки. Сурьма придает типографскому металлу твердость, ударную стойкость и износостойкость.

Свинец, легированный сурьмой (от 5 до 15%), известен под названием гартблея, или твердого свинца. Добавка к свинцу уже 1% Sb сильно повышает его твердость. Твердый свинец используется в химическом машиностроении, а также для изготовления труб, по которым транспортируют агрессивные жидкости. Из него же делают оболочки телеграфных, телефонных и электрических кабелей, электроды, пластины аккумуляторов. Последнее, кстати, — одно из самых главных применений элемента № 51. Добавляют сурьму и к свинцу, идущему на изготовление шрапнели и пули.

Широкое применение в технике находят соединения сурьмы. Трехсернистую сурьму используют в производстве спичек и в пиротехнике. Большинство сурьмяных препаратов также получают из этого соединения. Пятисернистую сурьму применяют для вулканизации каучука. У «медицинской» резины, в состав которой входит Sb_2S_3 , характерный красный цвет и высокая эластичность. Жаростойкая трехокись сурьмы используется в производстве огнеупорных красок и тканей. Краска «сурьмин», основу которой составляет трехокись сурьмы, применяется для окраски подводной части и надпалубных построек кораблей.

Интерметаллические соединения сурьмы с алюминием, галлием, индием обладают полупроводниковыми свойствами. Сурьмой улучшают свойства одного из самых важных полупроводников — германия. Словом, сурьма — один из древнейших металлов, известных человечеству, — необходима ему и сегодня.

ХИМИЧЕСКИЙ ХИЩНИК. В средневековых книгах сурьму обозначали фигурой волка с открытой пастью. Вероятно, такой «хищный» символ этого металла объясняется тем, что сурьма растворяет («пожирает») почти все прочие металлы. На дошедшем до нас средневековом рисунке изображен волк, пожирающий царя. Зная алхимическую символику, этот рисунок следует понимать как образование сплава золота с сурьмой.

СУРЬМА ЦЕЛИТЕЛЬНАЯ. В XV—XVI вв. некоторые препараты сурьмы часто применяли как лекарственные средства, главным образом как отхаркивающие и рвотные. Чтобы вызвать рвоту, пациенту давали вино, выдержанное в сурьмяном сосуде. Одно из соединений сурьмы, $K_2H_2O_6(SbO) \cdot H_2O$, так и называется рвотным камнем.

Соединения сурьмы и сейчас применяются в медицине для лечения некоторых инфекционных заболеваний человека и животных. В частности, их используют при лечении сонной болезни.

ВЕЗДЕ, КРОМЕ СОЛНЦА. Несмотря на то что содержание сурьмы в земной коре весьма незначительно, следы ее имеются во многих минералах. Иногда сурьму обнаруживают в метеоритах. Воды моря, некоторых рек и ручьев также содержат сурьму. В спектре Солнца линии сурьмы не найдены.

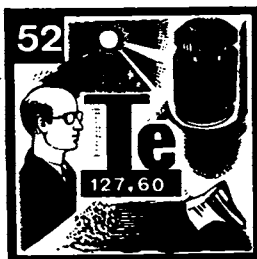
СУРЬМА И КРАСКИ. Очень многие соединения сурьмы могут служить пигментами в красках. Так, сурьмянокислый калий ($K_2O \cdot 2Sb_2O_5$) широко применяется в производстве керамики. Метасурьмянокислый натрий ($NaSbO_3$) под названием «лейкопин» используется для покрытия кухонной посуды, а также в производстве эмали и белого молочного стекла. Знаменитая краска «неаполитанская желтая» есть не что иное, как сурьмянокислая окись свинца. Применяется она в живописи как масляная краска, а также для окраски керамики и фарфора. Даже металлическая сурьма, в виде очень тонкого порошка, используется как краска. Этот порошок — основа известной краски «железная чернь».

«СУРЬМЯНАЯ» БАКТЕРИЯ. В 1974 г. советским микробиологом Н. Н. Лялковой обнаружена неизвестная прежде бактерия, которая питается исключительно трехокисью сурьмы Sb_2O_3 . При этом трехвалентная сурьма окисляется до пятивалентной. Полагают, что многие природные соединения пятивалентной сурьмы образовались при участии «сурьмяной» бактерии.

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО. По оценкам американских специалистов, мировое производство сурьмы в 1980 г. составило около 70 тыс. т. Доля социалистических стран, по тем же оценкам, 26—30 тыс. т. Из капиталистических государств главным производителем сурьмы оказалась, как это ни странно, Боливия — 15 тыс. т, почти в 20 раз больше, чем США.

В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ. Биологическая роль сурьмы до сих пор не выяснена. Известно, что и сама сурьма, и ее соединения токсичны. Отравления возможны при производстве сурьмы и ее сплавов, поэтому технике безопасности, механизации производства, вентиляции уделяют здесь особое внимание. Однако, с другой стороны, сурьма обнаружена в растениях — 0,06 мг на килограмм сухого веса, в организмах животных и человека. Этот элемент избирательно концентрируется в печени, селезенке, щитовидной железе. Интересно, что в плазме крови в основном накапливается сурьма в степени окисления +5, а в эритроцитах — +3.

ТЕЛЛУР



Вряд ли кто-либо поверит рассказу о капитане дальнего плавания, который, кроме того, профессиональный цирковой борец, известный металлург и врач-консультант хирургической клиники. В мире же химических элементов подобное разнообразие профессий — явление весьма распространенное, и к ним неприменно выражение Козьмы Прутковка: «Специалист подобен флюсу: полнота его односторонняя».

Вспомним (еще до разговора о главном объекте нашего рассказа) железо в машинах и железо в крови, железо — концентратор магнитного поля и железо — составную часть охры... Правда, на «профессиональную выучку» элементов порой уходило намного больше времени, чем на подготовку йога средней квалификации. Так и элемент № 52, о котором предстоит нам рассказать, долгие годы применяли лишь для того, чтобы продемонстрировать, каков он в действительности, этот элемент, названный в честь нашей планеты: «теллур» — от tellus, что по-латыни значит «Земля».

Открыт этот элемент почти два века назад. В 1782 г. горный инспектор Франц Иозеф Мюллер (впоследствии барон фон Рейхенштейн) исследовал золотоносную руду, найденную в Семигории, на территории тогдашней Австро-Венгрии. Расшифровать состав руды оказалось настолько сложно, что ее называли *Aurum problematicum* — «золото сомнительное». Именно из этого «золота» Мюллер выделил новый металл, но полной уверенности в том, что он действительно новый, не было. (Впоследствии оказалось, что Мюллер ошибался в другом: открытый им элемент был новым, но к числу металлов отнести его можно лишь с большой натяжкой.)

Чтобы рассеять сомнения, Мюллер обратился за помощью к видному специалисту, шведскому минералогу и химику-аналитику Бергману.

К сожалению, ученый умер, не успев закончить анализ присланного вещества — в те годы аналитические методы были уже достаточно точными, но анализ занимал очень много времени.

Элемент, открытый Мюллером, пытались изучать и другие ученые, однако лишь через 16 лет после его открытия Мартин Генрих Клапрот — один из крупнейших химиков того времени — неопровержимо доказал, что этот элемент на самом деле новый, и предложил для него название «теллур».

Как и всегда, вслед за открытием элемента начались поиски его применений. Видимо, исходя из старого, еще времен иатрохимии принципа — мир это аптека, француз Фурнье пробовал лечить теллуром некоторые тяжелые заболевания, в частности проказу. Но без успеха — лишь спустя много лет теллур смог оказать медикам некоторые «мелкие услуги». Точнее, не сам теллур, а соли теллуристой кислоты K_2TeO_3 и Na_2TeO_3 , которые стали использовать в микробиологии как красители, придающие определенную окраску изучаемым бактериям. Так, с помощью соединений теллура надежно выделяют из массы бактерий дифтерийную палочку. Если не в лечении, так хоть в диагностике элемент № 52 оказался весьма полезен врачам.

Но иногда этот элемент, а в еще большей мере некоторые его соединения прибавляют врачам хлопот. Теллур достаточно токсичен. В нашей стране предельно допустимой концентрацией теллура в воздухе считается $0,01 \text{ мг/м}^3$. Из соединений теллура самое опасное — теллуридоводород H_2Te , бесцветный ядовитый газ с неприятным запахом. Последнее вполне естественно: теллур — аналог серы, значит, H_2Te должен быть подобен сероводороду. Он раздражает бронхи, вредно влияет на нервную систему.

Эти неприятные свойства не мешали теллuru выйти в технику, приобрести множество «профессий».

Металлурги интересуются теллуром потому, что уже небольшие его добавки к свинцу сильно повышают прочность и химическую стойкость этого важного металла. Свинец, легированный теллуром, применяют в кабельной и химической промышленности. Так, срок службы аппаратов сернокислотного производства, покрытых изнутри свинцово-теллуридовым сплавом (до 0,5% Te), вдвое больше, чем у таких же аппаратов, облицованных просто свинцом. Присадка теллура к меди и стали облегчает их механическую обработку.

В стекольном производстве теллуром пользуются, чтобы придать стеклу коричневую окраску и больший коэф-

Профессор Берлинского университета Мартин Генрих Клапрот (1743—1817) был одним из авторитетнейших химиков своего времени. И это не удивительно. Клапрот был предельно строг к себе и другим, но точности эксперимента современники могли сравнить с ним только выдающегося французского химика Луи-Никола Воклена. Клапрот открыл четыре новых элемента — уран и цирконий в 1789 г., титан (независимо от немца опередившего его англичанина Грегора) — в 1792 и церий — в 1803 г. Исследовал также соединения стронция, теллура и некоторых других элементов



фициент лучепреломления. В резиновой промышленности его, как аналог серы, иногда применяют для вулканизации каучуков.

Теллур — полупроводник

Однако не эти отрасли были виновниками скачка в ценах и спросе на элемент № 52. Произошел этот скачок в начале 60-х годов нашего века. Теллур — типичный полупроводник, и полупроводник технологичный. В отличие от германия и кремния, он сравнительно легко плавится (температура плавления $449,8^{\circ}\text{C}$) и испаряется (закипает при температуре чуть ниже 1000°C). Из него, следовательно, легко получать тонкие полупроводниковые пленки, которыми особенно интересуется современная микроэлектроника.

Однако чистый теллур как полупроводник применяют ограниченно — для изготовления полевых транзисторов некоторых типов и в приборах, которыми меряют интенсивность гамма-излучения. Да еще примесь теллура умышленно вводят в арсенид галлия (третий по значению после кремния и германия полупроводник), чтобы создать в нем проводимость электронного типа*.

Намного обширнее область применения некоторых тел-

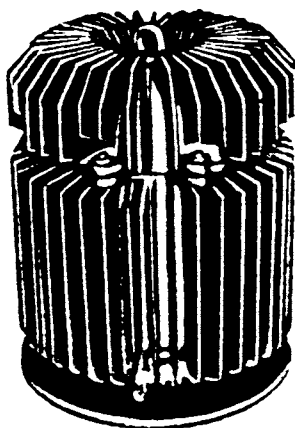
* О двух типах проводимости, присущих полупроводникам, подробно рассказано в статье «Германий».

луридов — соединений теллура с металлами. Теллуриды висмута Bi_2Te_3 и сурьмы Sb_2Te_3 стали самыми важными материалами для термоэлектрических генераторов. Чтобы объяснить, почему это произошло, сделаем небольшое отступление в область физики и истории.

Еще полтора века назад (в 1821 г.) немецкий физик Зеебек обнаружил, что в замкнутой электрической цепи, состоящей из разных материалов, контакты между которыми находятся при разных температурах, создается электродвижущая сила (ее называют термо-ЭДС). Через 12 лет швейцарец Пельтье обнаружил эффект, обратный эффекту Зеебека: когда электрический ток течет по цепи, составленной из разных материалов, в местах контактов, кроме обычной джоулевой теплоты, выделяется или поглощается (в зависимости от направления тока) некоторое количество тепла.

Примерно 100 лет эти открытия оставались «вещью в себе», любопытными фактами, не более. И не будет преувеличением утверждать, что новая жизнь обоих этих эффектов началась после того, как Герой Социалистического Труда академик А. Ф. Иоффе с сотрудниками разработал теорию применения полупроводниковых материалов для изготовления термоэлементов. А вскоре эта теория воплотилась в реальные термоэлектрогенераторы и термоэлектрохолодильники различного назначения.

В частности, термоэлектрогенераторы, в которых использованы теллуриды висмута, свинца и сурьмы, дают энергию искусственным спутникам Земли, навигационно-метеорологическим установкам, устройствам катодной защиты магистральных трубопроводов.



Советский радиоизотопный генератор «Бета-2». Предназначен для питания радиометеорологических станций. Используется в труднодоступных районах. Удостоен большой Золотой медали в Лейпциге. Термоэлектрические материалы — теллурид и селенид висмута, теллурид сурьмы

Те же материалы помогают поддерживать нужную температуру во многих электронных и микроэлектронных устройствах.

В последние годы большой интерес вызывает еще одно химическое соединение теллура, обладающее полупроводниковыми свойствами, — теллурид кадмия CdTe . Этот материал используют для изготовления солнечных батарей, лазеров, фотосопротивлений, счетчиков радиоактивных излучений. Теллурид кадмия знаменит и тем, что это один из немногих полупроводников, в которых заметно проявляется эффект Гана.

Суть последнего заключается в том, что уже само введение маленькой пластинки соответствующего полупроводника в достаточно сильное электрическое поле приводит к генерации высокочастотного радиоизлучения. Эффект Гана уже нашел применение в радиолокационной технике.

Заключая, можно сказать, что количественно главная «профессия» теллура — легирование свинца и других металлов. Качественно же главное, безусловно, это работа теллура и теллуридов как полупроводников.

Полезная примесь

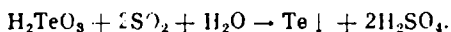
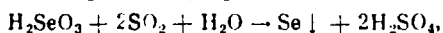
В таблице Менделеева место теллура находится в главной подгруппе VI группы рядом с серой и селеном. Эти три элемента сходны по химическим свойствам и часто сопутствуют друг другу в природе. Но доля серы в земной коре — 0,03%, селена всего — $10^{-5}\%$, теллура же еще на порядок меньше — $10^{-6}\%$. Естественно, что теллур, как и селен, чаще всего встречается в природных соединениях серы — как примесь. Бывает, правда (вспомните о минерале, в котором открыли теллур), что он контактирует с золотом, серебром, медью и другими элементами. На нашей планете открыто более 110 месторождений сорока минералов теллура. Но добывают его всегда заодно или с селеном, или с золотом, или с другими металлами.

В СССР известны медно-никелевые теллурсодержащие руды Печенги и Мончегорска, теллурсодержащие свинцово-цинковые руды Алтая и еще ряд месторождений.

Из медной руды теллур выделяют на стадии очистки черновой меди электролизом. На дно электролизера выпа-

дает осадок — шлам. Это очень дорогой полупродукт. Приведем для иллюстрации состав шлама одного из канадских заводов: 49,8% меди, 1,976% золота, 10,52% серебра, 28,42% селена и 3,83% теллура. Все эти ценнейшие компоненты шлама надо разделить, и для этого существует несколько способов. Вот один из них.

Шлам расплавляют в печи, и через расплав пропускают воздух. Металлы, кроме золота и серебра, окисляются, переходят в шлак. Селен и теллур тоже окисляются, но — в летучие окислы, которые улавливают в специальных аппаратах (скрубберах), затем растворяют и превращают в кислоты — селенистую H_2SeO_3 и теллуристую H_2TeO_3 . Если через этот раствор пропустить сернистый газ SO_2 , произойдут реакции



Теллур и селен выпадают одновременно, что весьма нежелательно — они нужны нам порознь. Поэтому условия процесса подбирают таким образом, чтобы в соответствии

Так выглядит теллур



с законами химической термодинамики сначала восстанавливался преимущественно селен. Этому помогает подбор оптимальной концентрации добавляемой в раствор соляной кислоты.

Затем осаждают теллур. Выпавший серый порошок, разумеется, содержит некоторое количество селена и, кроме того, серу, свинец, медь, натрий, кремний, алюминий, железо, олово, сурьму, висмут, серебро, магний, золото, мышьяк, хлор. От всех этих элементов теллур приходится очищать сначала химическими методами, затем перегонкой или зонной плавкой. Естественно, что из разных руд теллур извлекают по-разному.

Теллур вреден

Теллур применяют все шире и, значит, все возрастает число работающих с ним. В первой части рассказа об элементе № 52 мы уже упоминали о токсичности теллура и его соединений. Расскажем об этом подробнее — именно потому, что с теллуrom приходится работать все большему числу людей. Вот цитата из диссертации, посвященной теллуру как промышленному яду: белые крысы, которым ввели аэрозоль теллура, «проявляли беспокойство, чихали, терли мордочки, делались вялыми и сонливыми». Подобным образом действует теллур и на людей.

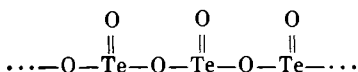
И сам теллур и его соединения могут приносить беды разных «калибров». Они, например, вызывают облысение, влияют на состав крови, могут блокировать различные ферментные системы. Симптомы хронического отравления элементом теллуrom — тошнота, сонливость, исхудание; выдыхаемый воздух приобретает скверный чесночный запах алкилтеллуридов.

При острых отравлениях теллуrom вводят внутривенно сыворотку с глюкозой, а иногда даже морфий. Как профилактическое средство употребляют аскорбиновую кислоту. Но главная профилактика — это надежная герметизация аппаратов, автоматизация процессов, в которых участвуют теллур и его соединения.

Элемент № 52 приносит много пользы и уже потому заслуживает внимания. Но работа с ним требует осторожности, четкости и опять-таки — сосредоточенного внимания.

ВНЕШНИЙ ВИД ТЕЛЛУРА. Кристаллический теллур больше всего похож на сурьму. Цвет его — серебристо-белый. Кристаллы — гексагональные, атомы в них образуют спиральные цепи и связаны ковалентными связями с ближайшими соседями. Поэтому элементный теллур можно считать неорганическим полимером. Кристаллическому теллуру свойствен металлический блеск, хотя по комплексу химических свойств его скорее можно отнести к неметаллам. Теллур хрупок, его довольно просто превратить в порошок. Вопрос о существовании аморфной модификации теллура однозначно не решен. При восстановлении теллура из теллуристой или теллуровой кислот выпадает осадок, однако до сих пор не ясно, являются ли эти частички истинно аморфными или это просто очень мелкие кристаллы.

ДВУХЦВЕТНЫЙ АНГИДРИД. Как и положено аналогу серы, теллур проявляет валентности 2-, 4+ и 6+ и значительно реже 2+. Моноксид теллура TeO может существовать лишь в газообразном виде и легко окисляется до TeO_2 . Это белое негигроскопичное, вполне устойчивое кристаллическое вещество, плавящееся без разложения при 733°C ; оно имеет полимерное строение, молекулы которого построены так:



В воде двуокись теллура почти не растворяется — в раствор переходит лишь одна часть TeO_2 на 1,5 млн. частей воды и образуется раствор слабой теллуристой кислоты H_2TeO_3 ничтожной концентрации. Так же слабо выражены кислотные свойства и у теллуровой кислоты H_6TeO_6 . Эту формулу (а не H_2TeO_4) ей присвоили после того, как были получены соли состава Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6 , хорошо растворяющиеся в воде. Образующий теллуговую кислоту ангидрид TeO_3 в воде практически не растворяется. Это вещество существует в двух модификациях — желтого и серого цвета: $\alpha\text{-TeO}_3$ и $\beta\text{-TeO}_3$. Серый теллутовый ангидрид очень устойчив: даже при нагревании на него не действуют кислоты и концентрированные щелочи. От желтой разновидности его очищают, кипятя смесь в концентрированном едком кали.

ВТОРОЕ ИСКЛЮЧЕНИЕ. При создании периодической таблицы Менделеев поставил теллур и соседний с ним иод (так же, как аргон и калий) в VI и VII группы не в соответствии, а вопреки их атомным весам. Действительно, атомная масса теллура — 127,61, а иода — 126,91. Значит, иод должен был бы стоять не за теллуrom, а впереди него. Менделеев, однако, не сомневался в пра-

вильности своих рассуждений, так как считал, что атомные веса этих элементов определены недостаточно точно. Близкий друг Менделеева чешский химик Богуслав Браунер тщательно проверил атомные веса теллура и иода, но его данные совпали с прежними. Правомерность исключений, подтверждающих правило, была установлена лишь тогда, когда в основу периодической системы легли не атомные веса, а заряды ядер, когда стал известен изотопный состав обоих элементов. У теллура, в отличие от иода, преобладают тяжелые изотопы.

Кстати, об изотопах. Сейчас известно 32 изотопа элемента № 52. Восемь из них — с массовыми числами 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128 и 130 — стабильны. Последние два изотопа — самые распространенные: 31,79 и 34,48% соответственно.

МИНЕРАЛЫ ТЕЛЛУРА. Хотя теллура на Земле значительно меньше, чем селена, известно больше минералов элемента № 52, чем минералов его аналога. По своему составу минералы теллура двойки: или теллуриды, или продукты окисления теллуридов в земной коре. В числе первых калаверит AuTe_2 и креннерит $(\text{Au}, \text{Ag}) \text{Te}_2$, входящие в число немногих природных соединений золота. Известны также природные теллуриды висмута, свинца, ртути. Очень редко в природе встречается самородный теллур. Еще до открытия этого элемента его иногда находили в сульфидных рудах, но не могли правильно идентифицировать. Практического значения минералы теллура не имеют — весь промышленный теллур является популярным продуктом переработки руд других металлов.

ТЕЛЛУР ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ. Именно в таком виде элемент № 52 нужен полупроводниковой технике. Получить же высокочистый теллур очень и очень непросто: до последнего времени вырочала лишь многократная вакуумная перегонка с последующей зонной плавкой. Правда, в 1980 г. журнал «Цветные металлы» сообщил о новом, чисто химическом способе получения теллура высокой чистоты, разработанном советскими химиками. С некоторыми производными моноазина теллур образует такие комплексные соединения, которые нацело отделяются от соединений магния, селена, алюминия, мышьяка, железа, олова, ртути, свинца, галлия, индия и еще по меньшей мере десятка элементов. В результате порошок теллура, полученный через моноазинные комплексы, оказывается чище, чем полупроводниковый теллур, прошедший тройную вакуумную дистилляцию и 20 циклов зонной перекристаллизации.

ИОД



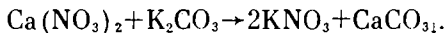
С иодом знакомы все. Порезав палец, мы тянемся к склянке с иодом, точнее с его спиртовым раствором...

Тем не менее этот элемент в высшей степени своеобразен и каждому из нас, независимо от образования и профессии, приходится открывать его для себя заново не один раз. Своеобразна и история этого элемента.

Первое знакомство

Иод был открыт в 1811 г. французским химиком-технологом Бернаром Куртуа (1777—1838), сыном известного селитровара. В годы Великой французской революции он уже помогал отцу «извлекать из недр земли основной элемент оружия для поражения тиранов»*, а позже занялся селитроварением самостоятельно.

В то время селитру получали в так называемых селитряницах, или буртах. Это были кучи, сложенные из растительных и животных отходов, перемешанных со строительным мусором, известняком, мергелем. Образовавшийся при гниении аммиак окислялся микроорганизмами сперва в азотистую HNO_2 , а затем в азотную HNO_3 кислоту, которая реагировала с углекислым кальцием, превращая его в нитрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Его извлекали из смеси горячей водой, а после добавляли поташ. Шла реакция



Раствор нитрата калия сливали с осадка и упаривали. Полученные кристаллы калиевой селитры очищали дополнительно перекристаллизацией.

Куртуа не был простым ремесленником. Проработав три года в аптеке, он получил разрешение слушать лекции по химии и заниматься в лаборатории Политехни-

* Цитируется один из циркуляров того времени. Целиком цитируемая фраза переводится так: «Те, кто пренебрег бы обязанностью извлекать из недр земли основной элемент оружия для поражения тиранов, были бы подлецами или контрреволюционерами». Элементом (не в химическом смысле, разумеется) здесь названа селитра KNO_3 , доля которой в составе черного пороха — 75%. Остальное — уголь и сера поровну.

Je soussigné de la Commune D'Orger le 11 Messidor
 D'an 5 républicain qu'il est bien de leur tenir ce qu'ils
 m'ont dit de prendre avec eux quelques personnes d'Orger
 Justine pour la commune de Salpêtre
 a D'Orger le 11 Messidor l'an 5 de la République
 une et indivisible



B. Courty fils par ordre

Портрет первооткрывателя сода Бернара Куртуа не сохранился. Сохранился, однако, этот любопытный документ — расписка, написанная Бернаром Куртуа за отца 29 июня 1794 г. Вот ее перевод:

Я получил от Коммуны Доржэ 4 бочки селитряного рассола, который они извлекли из своих земель и просили меня принять, так как у них нет никого, кто умел бы извлечь из него селитру.

Дижон, 11 мессендора, года второго единой и неделимой Республики.

Б. Куртуа, за отца

ческой школы в Париже у знаменитого Фуркруа. Свои познания он приложил к изучению золы морских водорослей, из которой тогда добывали соду. Куртуа заметил, что медный котел, в котором выпаривались зольные растворы, разрушается слишком быстро. В маточном растворе после упаривания и осаждения кристаллических сульфатов натрия и калия оставались их сульфиды и, видимо, что-то еще. Добавив к раствору концентрированной серной кислоты, Куртуа обнаружил выделение фиолетовых паров. Не исключено, что нечто подобное наблюдали коллеги и современники Куртуа, но именно он первым перешел от наблюдений к исследованиям, от исследований — к выводам.

Вот эти выводы (цитируем статью, написанную Куртуа): «В маточном растворе щелока, полученного из водорослей, содержится достаточно большое количество необычного

и любопытного вещества. Его легко выделить. Для этого достаточно прилить серную кислоту к маточному раствору и нагреть его в реторте, соединенной с приемником. Новое вещество... осаждается в виде черного порошка, превращающегося при нагревании в пары великолепного фиолетового цвета. Эти пары конденсируются в форме блестящих кристаллических пластинок, имеющих блеск, сходный с блеском кристаллического сульфида свинца... Удивительная окраска паров нового вещества позволяет отличить его от всех доныне известных веществ, и у него наблюдаются другие замечательные свойства, что придает его открытию величайший интерес».

В 1813 г. появилась первая научная публикация об этом веществе, его стали изучать химики разных стран, в том числе такие светила науки, как Жозеф Гей-Люссак и Хэмфри Дэви. Год спустя эти ученые установили элементарность вещества, открытого Куртуа, и Гей-Люссак назвал новый элемент иодом — от греческого *ιοειδης* — темно-синий, фиолетовый.

Свойства обычные и необычные

Иод — химический элемент VII группы периодической системы. Атомный номер — 53. Атомная масса — 126,9044. Галоген. Из имеющихся в природе галогенов — самый тяжелый, если, конечно, не считать радиоактивный короткоживущий астат. Практически весь природный иод состоит из атомов одного-единственного изотопа с массовым числом 127. Радиоактивный иод-125 образуется в ходе естественных радиоактивных превращений. Из искусственных изотопов иода важнейшие — иод-131 и иод-133; их используют в медицине.

Молекула элементного иода, как и у прочих галогенов, состоит из двух атомов. Иод — единственный из галогенов — находится в твердом состоянии при нормальных условиях. Красивые темно-синие кристаллы иода больше всего похожи на графит. Отчетливо выраженное кристаллическое строение, способность проводить электрический ток — все эти «металлические» свойства характерны для чистого иода.

Но, в отличие от графита и большинства металлов, иод очень легко переходит в газообразное состояние. Превратить иод в пар легче даже, чем в жидкость.

Чтобы расплавить иод, нужна довольно низкая температура: $+113,5^{\circ}\text{C}$, но, кроме того, нужно, чтобы парциальное давление паров иода над плавящимися кристаллами было не меньше одной атмосферы. Иными словами, в узкогорлой колбе иод расплавить можно, а в открытой лабораторной чашке — нельзя. В этом случае пары иода не накапливаются, и при нагревании иод возгонится — перейдет в газообразное состояние, минуя жидкое, что обычно и происходит при нагревании этого вещества. Кстати, температура кипения иода ненамного больше температуры плавления, она равна всего $184,35^{\circ}\text{C}$.

Но не только простотой перевода в газообразное состояние выделяется иод среди прочих элементов. Очень своеобразно, например, его взаимодействие с водой.

Элементный иод в воде растворяется неважно: при 25°C лишь $0,3395\text{ г/л}$. Тем не менее можно получить значительно более концентрированный водный раствор элемента № 53, воспользовавшись тем же нехитрым приемом, который применяют медики, когда им нужно сохранить подольше иодную настойку (3- или 5%-ный раствор иода в спирте): чтобы иодная настойка не выдыхалась, в нее добавляют немного иодистого калия KI . Это же вещество помогает получать и богатые иодом водные растворы: иод смешивают с не слишком разбавленным раствором иодистого калия.

Молекулы KI способны присоединять молекулы элементного иода. Если с каждой стороны в реакцию вступает по одной молекуле, образуется красно-бурый трийодид калия. Иодистый калий может присоединить и большее число молекул иода, в итоге получают соединения различного состава вплоть до KI_3 . Эти вещества называют полийодидами. Полийодиды нестойки, и в их растворе всегда есть элементный иод, причем в значительно большей концентрации, чем та, которую можно получить прямым растворением иода.

Во многих органических растворителях — сероуглероде, керосине, спирте, бензоле, эфире, хлороформе — иод растворяется легко. Окраска неводных растворов иода не отличается постоянством. Например, раствор его в сероуглероде — фиолетовый, а в спирте — бурый. Чем это объяснить?

Очевидно, фиолетовые растворы содержат иод в виде молекул I_2 . Если же получился раствор другого цвета,

логично предположить существование в нем соединений иода с растворителем. Однако не все химики разделяют эту точку зрения. Часть их считает, что различия в окраске иодных растворов объясняются существованием разного рода сил, соединяющих молекулы растворителя и растворенного вещества.

Фиолетовые растворы иода проводят электричество, так как в растворе молекулы I_2 частично диссоциируют на ионы I^+ и I^- . Такое предположение не противоречит представлениям о возможных валентностях иода. Главные валентности его: 1^- (такие соединения называют подидами), 5^+ (иодаты) и 7^+ (периодаты). Но известны также соединения иода, в которых он проявляет валентности 1^+ и 3^+ , играя при этом роль одновалентного или трехвалентного металла. Есть соединение иода с кислородом, в котором элемент № 53 восьмивалентен, — IO_4 .

Но чаще всего иод, как и положено галогену (на внешней оболочке атома семь электронов), проявляет валентность 1^- . Как и другие галогены, он достаточно активен — непосредственно реагирует с большинством металлов (даже благородное серебро устойчиво к действию иода лишь при температуре до $50^\circ C$), но уступает хлору и бром, не говоря уже о фторе. Некоторые элементы — углерод, азот, кислород, сера, селен — в непосредственную реакцию с иодом не вступают даже при высоких температурах.

Меньше, чем лютеция

Иод — элемент достаточно редкий. Его кларк (содержание в земной коре в весовых процентах) — всего $4 \cdot 10^{-5}\%$. Его меньше, чем самых труднодоступных элементов семейства лантаноидов — тулия и лютеция.

Есть у иода одна особенность, роднящая его с «редкими землями», — крайняя рассеянность в природе. Будучи далеко не самым распространенным элементом, иод присутствует буквально везде. Даже в сверхчистых, казалось бы, кристаллах горного хрусталя находят микропримеси иода. В прозрачных кальцитах содержание элемента № 53 достигает $5 \cdot 10^{-6}\%$. Иод есть в почве, в морской и речной воде, в растительных клетках и организмах животных. А вот минералов, богатых иодом, очень мало. Наиболее известный из них — лаутарит $Ca(IO_3)_2$. Но промышленных месторождений лаутарита на Земле нет.

Чтобы получить иод, приходится концентрировать природные растворы, содержащие этот элемент, например воду соленых озер или попутные нефтяные воды, или перерабатывать природные концентраторы иода — морские водоросли. В тонне высушенной морской капусты (ламинарии) содержится до 5 кг иода, в то время как в тонне морской воды его всего лишь 20—30 мг.

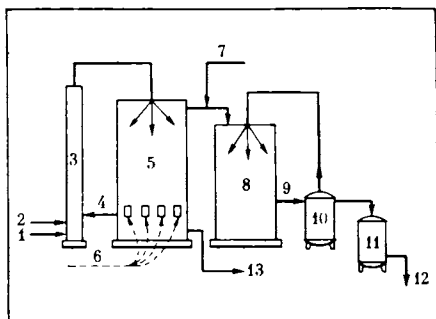
Как и большинство жизненно важных элементов, иод в природе совершает круговорот. Поскольку многие соединения иода хорошо растворяются в воде, иод выщелачивается из магматических пород, выносится в моря и океаны. Морская вода, испаряясь, подымает в воздух массы элементного иода. Именно элементного: соединения элемента № 53 в присутствии углекислого газа легко окисляются кислородом до I_2 .

Ветры, переносящие воздушные массы с океана на материк, переносят и иод, который вместе с атмосферными осадками выпадает на землю, попадает в почву, грунтовые воды, в живые организмы. Последние концентрируют иод, но, отмирая, возвращают его в почву, откуда он снова вымывается природными водами, попадает в океан, испаряется, и все начинается заново. Это лишь общая схема, в которой опущены все частности и химические преобразования, неизбежные на разных этапах этого вечного коловращения.

А изучен круговорот иода очень хорошо, и это не удивительно: слишком велика роль микроколичеств этого элемента в жизни растений, животных, человека...

Схема одного из распространенных методов получения иода — из буровой воды воздушной десорбцией. Так же добывают и аналог иода бром

1 — буровая вода; 2 — кислота; 3 — башня подкисления и окисления (хлоратор); 4 — хлор; 5 — башня отдувки элементного иода (десорбер); 6 — воздух; 7 — сернистый газ; 8 — уловитель иода (адсорбер); 9 — иодно-ватистая и серная кислоты (сорбент); 10 — сборник сорбента; 11 — кристаллизатор (здесь иод выделяется из сорбента); 12 — под-сырец; 13 — безиодная буровая вода



Биологические функции иода

Они не ограничиваются иодной настойкой. Не будем подробно говорить о роли иода в жизни растений — он один из важнейших микроэлементов, ограничимся его ролью в жизни человека.

Еще в 1854 г. француз Шатен — превосходный химик-аналитик — обнаружил, что распространенность заболевания зобом находится в прямой зависимости от содержания иода в воздухе, почве, потребляемой людьми пище. Коллеги опротестовали выводы Шатена; более того, Французская академия наук признала их вредными. Что же касается происхождения болезни, то тогда считали, что ее могут вызвать 42 причины — недостаток иода в этом перечне не фигурировал.

Прошло почти столетия, прежде чем авторитет немецких ученых Баумана и Оствальда заставил французских ученых признать ошибку. Опыты Баумана и Оствальда показали, что щитовидная железа содержит поразительно много иода и вырабатывает иодсодержащие гормоны. Недостаток иода вначале приведет лишь к небольшому увеличению щитовидной железы, но, прогрессируя, эта болезнь — эндемический зоб — поражает многие системы организма. В результате нарушается обмен веществ, замедляется рост. В отдельных случаях эндемический зоб может привести к глухоте, к кретинизму... Эта болезнь больше распространена в горных районах и в местах, сильно удаленных от моря, а таких мест на нашей Земле великое множество.

О широком распространении болезни можно судить даже по произведениям живописи. Один из лучших женских портретов Рубенса «Соломенная шляпка». У красивой женщины, изображенной на портрете, заметна припухлость шеи (врач сразу сказал бы: увеличена щитовидка). Те же симптомы и у Андромеды с картины «Персей и Андромеда». Признаки иодной недостаточности видны также у некоторых людей, изображенных на портретах и картинах Рембрандта, Дюрера, Ван-Дейка...

В нашей стране, большинство областей которой удалены от моря, борьба с эндемическим зобом ведется постоянно — прежде всего средствами профилактики. Простейшее и надежнейшее средство — добавка микродоз иодидов к поваренной соли.

Интересно отметить, что история лечебного применения иода уходит в глубь веков. Целебные свойства веществ, содержащих иод, были известны за 3 тыс. лет до того, как был открыт этот элемент. Китайский кодекс 1567 г. до н. э. рекомендует для лечения зоба морские водоросли...

Антисептические свойства иода в хирургии первым использовал французский врач Буанэ. Как ни странно, самые простые лекарственные формы иода — водные и спиртовые растворы — очень долго не находили применения в хирургии, хотя еще в 1865—1866 гг. великий русский хирург Н. И. Пирогов применял иодную настойку при лечении ран.

Приоритет подготовки операционного поля с помощью иодной настойки ошибочно приписывается немецкому врачу Гроссиху. Между тем еще в 1904 г., за четыре года до Гроссиха, русский военврач Н. П. Филончиков в своей статье «Водные растворы иода как антисептическая жидкость в хирургии» обратил внимание хирургов на громадные достоинства водных и спиртовых растворов иода именно при подготовке к операции.

Надо ли говорить, что эти простые препараты не утратили своего значения и поныне. Интересно, что иногда иодную настойку прописывают и как внутреннее: несколько капель на чашку молока. Это может принести пользу при атеросклерозе, но нужно помнить, что иод полезен лишь в малых дозах, а в больших он достаточно токсичен.

Знакомство сугубо утилитарное

Иодом интересуются не только медики. Он нужен геологам и ботаникам, химикам и металлургам.

Подобно другим галогенам, иод образует многочисленные иодорганические соединения, которые входят в состав некоторых красителей.

Соединения иода используют в фотографии и кинопромышленности для приготовления специальных фотоэмульсий и фотопластинок.

Как катализатор иод используется в производстве искусственных каучуков.

Получение сверхчистых материалов — кремния, титана, гафния, циркония — также не обходится без этого элемента. Иодидный способ получения чистых металлов применяют довольно часто.

Иодные препараты используют в качестве сухой смазки для трущихся поверхностей из стали и титана.

Изготавливаются мощные иодные лампы накаливания. Стеклянная колба такой лампы заполнена не инертным газом, а парами иода, которые сами излучают свет при высокой температуре.

Иод и его соединения используются в лабораторной практике для анализа и в хемотронных приборах, действие которых основано на окислительно-восстановительных реакциях иода...

Немало труда геологов, химиков и технологов уходит на поиски иодного сырья и разработку способов добычи иода. До 60-х годов прошлого столетия водоросли были единственным источником промышленного получения иода. В 1868 г. иод стали получать из отходов селитряного производства, в которых есть иодат и иодид натрия. Бесплатное сырье и простой способ получения иода из селитряных маточных растворов обеспечили чилийскому иоду широкое распространение. В первую мировую войну поступление чилийской селитры и иода прекратилось, и вскоре недостаток иода начал сказываться на общем состоянии фармацевтической промышленности стран Европы. Начались поиски рентабельных способов получения иода. В нашей стране уже в годы Советской власти иод стали получать из подземных и нефтяных вод Кубани, где он был обнаружен русским химиком А. Л. Потылицыным еще в 1882 г. Позже подобные воды были открыты в Туркмении и Азербайджане.

Но содержание иода в подземных водах и попутных водах нефтедобычи очень мало. В этом и заключалась основная трудность при создании экономически оправданных промышленных способов получения иода. Нужно было найти «химическую приманку», которая бы образовывала с иодом довольно прочное соединение и концентрировала его. Первоначально такой «приманкой» оказался крахмал, потом соли меди и серебра, которые связывали иод в нерастворимые соединения. Испробовали керосин — иод хорошо растворяется в нем. Но все эти способы оказались дорогостоящими, а порой и огнеопасными.

В 1930 г. советский инженер В. П. Денисович разработал угольный метод извлечения иода из нефтяных вод, и этот метод довольно долго был основой советского подного производства. В килограмме угля за месяц накапливалось до 40 г иода...

Были испробованы и другие методы. Уже в последние десятилетия выяснили, что иод избирательно сорбируется высокомолекулярными ионообменными смолами. В иодной промышленности мира ионитный способ пока используется ограниченно. Были попытки применить его и у нас, но низкое содержание иода и недостаточная избирательность ионитов на иод пока не позволили этому, безусловно, перспективному методу коренным образом преобразить иодную промышленность.

Так же перспективны геотехнологические методы добычи иода. Они позволят извлекать иод из попутных вод нефтяных и газовых месторождений, не выкачивая эти воды на поверхность. Специальные реактивы, введенные через скважину, под землей сконцентрируют иод, и на поверхность будет идти не слабый раствор, а концентрат. Тогда, очевидно, резко возрастет производство иода и потребление его промышленностью — комплекс свойств, присущих этому элементу, для нее весьма привлекателен.

ИОД И ЧЕЛОВЕК. Организм человека не только не нуждается в больших количествах иода, но с удивительным постоянством сохраняет в крови постоянную концентрацию (10^{-5} — $10^{-6}\%$) иода, так называемое иодное зеркало крови. Из общего количества иода в организме, составляющего около 25 мг, больше половины находится в щитовидной железе. Почти весь иод, содержащийся в этой железе, входит в состав различных производных тирозина — гормона щитовидной железы, и только незначительная часть его, около 1%, находится в виде неорганического иода I^{-} .

Большие дозы элементарного иода опасны: доза 2—3 г смертельна. В то же время в форме иодида допускается прием внутрь немалого бóльших доз.

Если ввести в организм с пищей значительное количество неорганических солей иода, концентрация его в крови повысится в 1000 раз, но уже через 24 часа иодное зеркало крови придет к норме. Уровень иодного зеркала строго подчиняется закономерностям внутреннего обмена и практически не зависит от условий эксперимента.

В медицинской практике подорганические соединения используют для рентгенодиагностики. Достаточно тяжелые ядра атомов иода рассеивают рентгеновские лучи. При введении внутрь организма такого диагностического средства получают исключительно четкие рентгеновские снимки отдельных участков тканей и органов.

ИОД И КОСМИЧЕСКИЕ ЛУЧИ. Академик В. И. Вернадский считал, что в образовании иода в земной коре большую роль играют космические лучи, которые вызывают в земной коре ядерные реакции, то есть превращения одних элементов в другие. Благодаря этим превращениям в горных породах могут образовываться очень небольшие количества новых атомов, в том числе атомов иода.

ИОД — СМАЗКА. Всего 0,6% иода, добавленного к углеводородным маслам, во много раз снижают работу трения в подшипниках из нержавеющей стали и титана. Это позволяет увеличить нагрузку на трущиеся детали более чем в 50 раз.

ИОД И СТЕКЛО. Иод применяют для изготовления специального поляроидного стекла. В стекло (или пластмассу) вводят кристаллики солей иода, которые распределяются строго закономерно. Колебания светового луча не могут проходить через них во всех направлениях. Получается своеобразный фильтр, называемый поляроидом, который отводит встречный слепящий поток света. Такое стекло используют в автомобилях. Комбинируя несколько поляроидов или вращая поляроидные стекла, можно достигнуть исключительно красочных эффектов — это явление используют в кинотехнике и в театре.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО:

— содержание иода в крови человека зависит от времени года: с сентября по январь концентрация иода в крови снижается, с февраля начинается новый подъем, а в мае — июне иодное зеркало достигает наивысшего уровня. Эти колебания имеют сравнительно небольшую амплитуду, и их причины до сих пор остаются загадкой;

— из пищевых продуктов много иода содержат яйца, молоко, рыба; очень много иода в морской капусте, которая поступает в продажу в виде консервов, драже и других продуктов;

— первый в России иодный завод был построен в 1915 г. в Екатеринославе (ныне Днепропетровск); получали иод из золы черноморской водоросли филофоры; за годы первой мировой войны на этом заводе было добыто 200 кг иода;

— если грозовое облако «засеять» иодистым серебром или иодистым свинцом, то вместо града в облаке образуется мелкодисперсная снежная крупа: засеянное такими солями облако проливается дождем и не вредит посевам.

КСЕНОН



Инертные газы обнаружены в атмосфере в 1894 г. После того как были открыты гелий, неон, аргон и криптон, завершающие четыре первых периода таблицы Менделеева, уже не вызывало сомнений, что пятый и шестой периоды тоже должны оканчиваться инертным газом.

Но найти их удалось не сразу. Это и не удивительно: в 1 м³ воздуха 9,3 л аргона и всего лишь 0,08 мл ксенона.

Но к тому времени стараниями ученых, прежде всего англичанина Траверса, появилась возможность получать значительные количества жидкого воздуха. Стал доступен даже жидкий водород. Благодаря этому Рамзай совместно с Траверсом смог заняться исследованием наиболее труднолетучей фракции воздуха, получающейся после отгонки гелия, водорода, неона, кислорода, азота и аргона. Остаток содержал сырой (то есть неочищенный) криптон. Однако после откачки его в сосуде неизменно оставался пузырек газа. Этот газ голубовато светился в электрическом разряде и давал своеобразный спектр с линиями в областях от оранжевой до фиолетовой.

Характерные спектральные линии — визитная карточка элемента. У Рамзая и Траверса были все основания считать, что открыт новый инертный газ. Его называли ксеноном, что в переводе с греческого значит «чужой»: в криптоновой фракции воздуха он действительно выглядел чужаком.

В поисках нового элемента и для изучения его свойств Рамзай и Траверс переработали около 100 т жидкого воздуха; индивидуальность ксенона как нового химического элемента они установили, оперируя всего 0,2 см³ этого газа. Необычайная для того времени тонкость эксперимента!

Хотя содержание ксенона в атмосфере крайне мало, именно воздух — практически единственный и неисчерпаемый источник ксенона. Неисчерпаемый — потому, что почти весь ксенон возвращается в атмосферу.

Процесс выделения благородных газов из воздуха описан многократно. Воздух, очищенный предварительно от углекислоты и влаги, сжижают, а затем начппают испа-



Английский ученый и изобретатель Морис Уильям Траверс по праву считается не только ассистентом, но и соавтором великого Рамзая в работах, приведших к открытию неона, криптона и ксенона. Траверс сконструировал установки для фракционирования содержащихся в воздухе благородных газов. Это оборудование помогло открыть в воздухе новые элементы

рять. Сначала «летят» более легкие газы. После испарения основной массы воздуха рассортировывают оставшиеся тяжелые инертные газы.

Любопытно, что с точки зрения химика ксенон на самом деле оказался «чужим» среди инертных газов. Он первым вступил в химическую реакцию, первым образовал устойчивое соединение. И потому сделал неуместным сам термин «инертные газы».

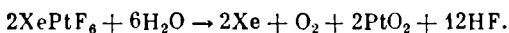
Ксенон вступает в реакции

Когда-то сочетание слов «химия ксенона» казалось абсурдным. И все же дерзкая мысль о том, что ксенон может образовывать устойчивые соединения с галогенами, приходила в голову многим ученым. Так, еще в 1924 г. высказывалась идея, что некоторые соединения тяжелых инертных газов (в частности, фториды и хлориды ксенона) термодинамически вполне стабильны и могут существовать при обычных условиях. Через девять лет эту идею поддержали и развили известные теоретики — Полинг и Оддо.

Изучение электронной структуры оболочек криптона и ксенона с позиций квантовой механики привело к заключению, что эти газы в состоянии образовывать устойчивые соединения с фтором. Нашлись и экспериментаторы, решившие проверить гипотезу, но шло время, ставились опы-

гы, а фторид ксенона не получался. В результате почти все работы в этой области были прекращены, и мнение об абсолютной инертности благородных газов утвердилось окончательно.

Однако в 1961 г. Бартлетт *, сотрудник одного из университетов Канады, изучая свойства гексафторида платины — соединения более активного, чем сам фтор, установил, что потенциал ионизации у ксенона ниже, чем у кислорода (12,13 и 12,20 эв соответственно). Между тем кислород образовывал с гексафторидом платины соединение состава O_2PtF_6 ... Бартлетт ставит опыт и при комнатной температуре из газообразного гексафторида платины и газообразного ксенона получает твердое оранжево-желтое вещество — гексафторплатинат ксенона $XePtF_6$, поведение которого ничем не отличается от поведения обычных химических соединений. При нагревании в вакууме $XePtF_6$ возгоняется без разложения, в воде гидролизуется, выделяя ксенон:



Последующие работы Бартлетта позволили установить, что ксенон в зависимости от условий реакции образует два соединения с гексафторидом платины: $XePtF_6$ и $Xe(PtF_6)_2$; при гидролизе их получают одни и те же конечные продукты.

Убедившись, что ксенон действительно вступил в реакцию с гексафторидом платины, Бартлетт выступил с докладом и в 1962 г. опубликовал в журнале «Proceedings of the Chemical Society» статью, посвященную сделанному им открытию. Статья вызвала огромный интерес, хотя многие химики отнеслись к ней с нескрываемым недоверием. Но уже через три недели эксперимент Бартлетта повторила группа американских исследователей во главе с Черником в Аргоннской национальной лаборатории. Кроме того, они впервые синтезировали аналогичные соединения ксенона с гексафторидами рутения, родия и плутония. Так были открыты первые пять соединений ксенона: $XePtF_6$, $Xe(PtF_6)_2$, $XeRuF_6$, $XeRhF_6$, $XePuF_6$ — миф об абсолютной инертности благородных газов развеян и заложено начало химии ксенона.

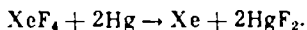
* Интервью с Н. Бартлеттом напечатано в первой книге, после статьи «Фтор».

Фториды ксенона

Настало время проверить правильность гипотезы о возможности прямого взаимодействия ксенона с фтором.

Смесь газов (1 часть ксенона и 5 частей фтора) поместили в никелевый (поскольку никель наиболее устойчив к действию фтора) сосуд и нагрели под сравнительно небольшим давлением. Через час сосуд быстро охладили, а оставшийся в нем газ откачали и проанализировали. Это был фтор. Весь ксенон прореагировал! Вскрыли сосуд и обнаружили в нем бесцветные кристаллы XeF_4 .

Тетрафторид ксенона оказался вполне устойчивым соединением, молекула его имеет форму квадрата с ионами фтора по углам и ксеноном в центре. Тетрафторид ксенона фторирует ртуть:



Платина тоже фторируется этим веществом, но только растворенным во фтористом водороде.

Интересно в химии ксенона то, что, меняя условия реакции, можно получить не только XeF_4 , но и другие фториды — XeF_2 , XeF_6 .

Советские химики В. М. Хуторецкий и В. А. Шпанский показали, что для синтеза дифторида ксенона совсем не обязательны жесткие условия. По предложенному ими способу смесь ксенона и фтора (в молекулярном отношении 1 : 1) подается в сосуд из никеля или нержавеющей стали,

Так выглядит кристаллический дифторид ксенона



и при повышении давления до 35 атм начинается самопроизвольная реакция.

Дифторид ксенона XeF_2 можно получить, не пользуясь элементарным фтором. Он образуется при действии электрического разряда на смесь ксенона и четырехфтористого углерода. Возможен, конечно, и прямой синтез. Очень чистый XeF_2 получается, если смесь ксенона и фтора облучить ультрафиолетом. Растворимость дифторида в воде невелика, однако раствор его — сильнейший окислитель. Постепенно он саморазлагается на ксенон, кислород и фтористый водород; особенно быстро разложение идет в щелочной среде. Дифторид имеет резкий специфический запах.

Большой теоретический интерес представляет метод синтеза дифторида ксенона, основанный на воздействии на смесь газов ультрафиолетового излучения (длина волн порядка 2500—3500 Å). Излучение вызывает расщепление молекул фтора F_2 на свободные атомы. В этом и заключается причина образования дифторида: атомарный фтор необычайно активен.

Для получения XeF_6 требуются более жесткие условия: 700° С и 200 атм. В таких условиях в смеси ксенона и фтора (отношение от 1 : 4 до 1 : 20) практически весь ксенон превращается в XeF_6 .

Гексафторид ксенона чрезвычайно активен и разлагается со взрывом. Он легко реагирует с фторидами щелочных металлов (кроме LiF): $\text{XeF}_6 + \text{RbF} = \text{RbXeF}_7$, но при 50° С эта соль разлагается: $2\text{RbXeF}_7 = \text{XeF}_6 + \text{Rb}_2\text{XeF}_8$.

Сообщения о синтезе высшего фторида XeF_8 , устойчивого лишь при температуре ниже 77° К, не подтвердились.

Синтез первых соединений ксенона поставил перед химиками вопрос о месте инертных газов в периодической системе элементов. Прежде благородные газы были выделены в отдельную нулевую группу, что вполне отвечало представлению об их валентности. Но, когда ксенон вступил в химическую реакцию, когда стали известны его высший оксид XeO_4 и оксифториды, в которых валентность ксенона равна 8 (а это вполне согласуется со строением его электронной оболочки), инертные газы решили перенести в VIII группу. Нулевая группа перестала существовать.

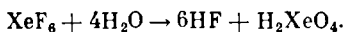
Созданы из фторидов

Заставить ксенон вступить в реакцию без участия фтора (или некоторых его соединений) пока не удалось. Все известные ныне соединения ксенона получены из его фторидов. Эти вещества обладают повышенной реакционной способностью. Лучшее всего изучено взаимодействие фторидов ксенона с водой.

Гидролиз XeF_4 в кислой среде ведет к образованию окиси ксенона XeO_3 — бесцветных, расплывающихся на воздухе кристаллов. Молекула XeO_3 имеет структуру приплюснутой треугольной пирамиды с атомом ксенона в вершине. Это соединение крайне неустойчиво; при его разложении мощность взрыва приближается к мощности взрыва тротила. Достаточно нескольких сотен миллиграммов XeO_3 , чтобы эксикатор разнесло в куски. Не исключено, что со временем трехокись ксенона будут использовать как взрывчатое вещество дробящего действия. Такая взрывчатка была бы очень удобна, потому что все продукты взрывной реакции — газы.

Пока же использовать для этой цели трехокись ксенона слишком дорого — ведь ксенона в атмосфере меньше, чем золота в морской воде, и процесс его выделения слишком трудоемок. Напомним, что для получения 1 м³ ксенона нужно переработать 11 млн. м³ воздуха.

Соответствующая трехокиси неустойчивая кислота шестивалентного ксенона H_2XeO_4 образуется в результате гидролиза XeF_6 при 0° С:



Если к продуктам этой реакции быстро добавить $\text{Ba}(\text{OH})_2$, выпадает белый аморфный осадок BaXeO_4 . При 125° С он разлагается на окись бария, ксенон и кислород. Получены аналогичные соли — ксенонаты аммония, натрия, лития, кальция и калия.

При действии озона на раствор XeO_3 в одномолярном едком натре образуется натриевая соль высшей кислоты ксенона Na_4XeO_6 . Перкксенонат натрия может быть выделен в виде бесцветного кристаллогидрата $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К образованию перкксенонатов приводит и гидролиз XeF_6 в гидроокисях натрия и калия. Если твердую соль Na_4XeO_6 обработать раствором нитрата свинца, серебра или уранила UO_2^{2+} , получают соответствующие перкксенонаты. Пер-

ксенонат серебра — черного цвета, свинца и уранила — желтого. Перксенонат-анион — самый сильный из ионов окислителей. Чрезвычайно мощный окислитель и перхлорат ксенона $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$, в котором ксенон играет роль катиона. Из всех окислителей-перхлоратов он самый сильный.

Окисел, соответствующий высшей кислоте ксенона, получают при взаимодействии Na_4XeO_6 с охлажденной безводной серной кислотой. Получается уже упоминавшаяся четырехокись ксенона XeO_4 . Ее молекула построена в виде тетраэдра с атомом ксенона в центре. Вещество это нестойко. При температуре выше 0°C оно разлагается на кислород и ксенон. Иногда разложение четырехокси ксенона (трехокси — тоже) носит характер взрыва.

И все-таки большинство известных ныне соединений ксенона (а всего их получено примерно полторы сотни) — бескислородные. Преимущественно это двойные соли — продукты взаимодействия фторидов ксенона с фторидами сурьмы, мышьяка, бора, тантала, ниобия, хрома, платиновых металлов.

Сильные окислительные свойства соединений ксенона химики уже используют в своих целях. Так, водные растворы дифторида ксенона позволили впервые в мировой практике получить перброматы — соединения семивалентного брома, состав которых MBrO_4 , где М — одновалентный металл.

Советские химики внесли большой вклад в синтез и изучение соединений благородных газов, ксенона в первую очередь. В 1976 г. группе ученых во главе с В. А. Легасовым за синтез и исследование физико-химических свойств этих веществ была присуждена Государственная премия.

Ксенон на практике

Без ксенона — тяжелого, редкого и пассивного газа сегодня не могут обойтись многие отрасли народного хозяйства. Области его применения разнообразны и порой неожиданны.

В светотехнике признание получили ксеноновые лампы высокого давления. В таких лампах светит дуговой разряд в ксенопе, находящемся под давлением в несколько десятков атмосфер. Свет в ксеноновых лампах появляется сразу после включения, он ярок и имеет непрерывный спектр — от ультрафиолетового до ближней области инфракрасного.

Цвет его близок к белому с **чуть** желтоватым оттенком; на него можно смотреть только через фильтр: глаза не выдерживают таких ярких лучей.

Ксеноновые лампы применяются во всех случаях, когда правильная цветопередача имеет решающее значение: при киносъемках и кинопроекциях, при освещении сцены и телевизионных студий, в текстильной и лакокрасочной промышленности.

Несколько лет назад на Московском электроламповом заводе было создано уникальное осветительное устройство — ксеноновый светильник «Сириус». В лампе используется непрерывный электрический разряд в сосуде из кварцевого стекла, наполненном ксеноном под высоким давлением. Между двойными стенками сосуда циркулирует охлаждающая его вода. Мощность лампы «Сириус» 300 киловатт. Одна такая лампа способна осветить большую городскую площадь.

Ксеноном пользуются и медики — при рентгеноскопических обследованиях головного мозга. Как и баритовая каша, применяющаяся при просвечивании кишечника, ксенон сильно поглощает рентгеновское излучение и помогает найти места поражения. При этом он совершенно безвреден. Радиоактивный изотоп элемента № 54, ксенон-133, используют при исследовании функциональной деятельности легких и сердца.

Промышленность начинает применять фториды ксенона, прежде всего моноизотопные. Изотопы ксенон-133 и особенно ксенон-135 имеют очень большие сечения захвата тепловых нейтронов, это сильные реакторные яды. Но после получения твердых и достаточно стойких соединений элемента № 54 появилась надежда использовать это свойство изотопов ксенона на благо ядерной физики. С другой стороны, возможность связать эти изотопы фтором позволяет решить и технически, и экологически важную задачу эффективного улавливания этих изотопов. А еще: в виде фторидов ксенона удобно хранить и транспортировать и дефицитный ксенон, и всеразрушающий фтор.

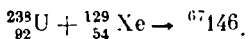
Окислительные свойства соединений ксенона, прежде всего того же дифторида, уже широко используют в лабораторной практике и несколько уже — при синтезе новых практически важных веществ. В частности, с помощью соединений ксенона получают некоторые медицински препараты, например 5-фторурацил. Но, как говорится,

это только цветочки — ягодки впереди. Как и другие новые области науки, химия благородных газов, в первую очередь ксенона, развивается очень быстрыми темпами. Скоро никого уже не удивит, например, реактивный двигатель с ксенонсодержащим окислителем.

Соединения элемента № 54 коренным образом преобразили его судьбу.

КЛАТРАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. В 1896 г. было сделано открытие, долгое время казавшееся абсурдным. Вайяр сообщил, что им синтезирован гидрат аргона $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Почти 30 лет не удавалось получить аналогичных соединений других инертных газов. Лишь в 1925 г. Форкан обнаружил, что при взаимодействии ксенона со льдом под давлением образуется гидрат ксенона $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В 1940 г. известный советский химик Б. А. Никитин при кристаллизации фенола под давлением 40 атм в присутствии ксенона получил соединение $\text{Xe} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Все эти соединения — клатратные (или соединения включения). В них нет химической связи. Процесс их образования сводится к внедрению «чужих» молекул в полости, которые уже существуют или могут возникнуть при определенных условиях в кристаллической решетке того или иного вещества. Нужно только, чтобы совпадали размеры пустот и размеры «внедряемых» атомов.

В ЦИКЛОТРОННОМ ТАНДЕМЕ. Сейчас физикам уже очевидно, что получать элементы далекой трансурановой области можно только в ядерных реакциях с участием тяжелых ионов, причем чем тяжелее будут ускоряемые частицы, тем тяжелее окажется и составное ядро. И пусть оно будет жить неизмеримо малое время; образование ядер новых элементов возможно не только в результате реакции слияния, но и распада! При распаде сверхтяжелых ядер могут образовываться и сверхтяжелые осколки — тоже новые ядра. И возможно — ядра атомов гипотетической пока области относительной стабильности в районе элементов с атомными номерами 114 и 126. Интерес представляет такая, к примеру, реакция:



Ученые надеются, что среди осколков деления такого ядра будут ядра элемента № 114 с 184 нейтронами, а они, по расчетам теоретиков, должны жить достаточно долго.

Опыты по ускорению тяжелых ионов ксенона начались в Дубне, в Объединенном институте ядерных исследований, в 1971 г. Оказалось, что даже мощности большого дубненского циклотрона

У-300 недостаточно, чтобы придать необходимую энергию таким тяжелым «снарядам» (их пучок к тому же должен быть достаточно интенсивным). Нашли обходный маневр: первоначально ионы ксенона ускорялись и «обдирались» — теряли электроны в большом циклотроне, а затем по ионопроводу направлялись в малый, где приобретали необходимую энергию и заряд. Так что не исключено, что ксенон будет полезен и при синтезе новых химических элементов.

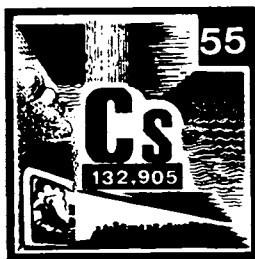
ИЗОТОПЫ. Обычный природный ксенон состоит из 9 изотопов, массовые числа которых — 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 и 136. В 1946 г. советский ученый В. Г. Хлопин с сотрудниками впервые установил присутствие ксенона в осколках, образующихся при спонтанном делении урана. Среди продуктов такого деления ксенона много — 19% общей суммы осколков. Радиогенный ксенон образуется не только из самого урана, но и из некоторых продуктов его деления. Например, в ксенон превращается радиогенный теллур — путем двойного бета-перехода. А при нейтронном захвате бета-активные изотопы теллура превращаются сначала в йод, а затем — в ксенон.

Радиоактивные изотопы ксенона тоже многочисленны. Их массовые числа — от 113 до 145, а период полураспада самого долгоживущего — ксенона-127 — 34,4 суток.

В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ. Под действием высокого давления замороженный ксенон способен переходить в металлическое состояние. Впервые это удалось сделать в начале 1979 г. группе сотрудников Института физики высоких давлений Академии наук СССР на той же установке, на которой четырьмя годами раньше был получен металлический водород. Почти одновременно об открытии металлического ксенона сообщили американские исследователи. Металлический ксенон, дополнительно охлажденный жидким гелием, оказался сверхпроводником. Сверхпроводящие свойства он сохранял до температуры $6,8 \pm 0,1$ К.

ЕСТЬ И ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. Сообщения о новых соединениях ксенона в наши дни появляются регулярно. И немногие из этих соединений становятся популярными даже среди химиков. Исключение составил, пожалуй, лишь впервые полученные в 1975 г. соединения, в которых есть связь ксенон — азот, да ксенонорганические соединения, такое, например: $\text{CF}_3\text{—Xe—CF}_3$. Его получили в реакции гексафторэтана с дифторидом ксенона.

ЦЕЗИЙ



Если бы писателю-беллетристу пришлось заняться «биографией» цезия, то он, может быть, начал так: «Открыт цезий сравнительно недавно, в 1860 г., в минеральных водах известных целебных источников Шварцвальда (Баден-Баден и др.). За короткий исторический срок прошел блистательный путь — от редкого, никому не ведомого химического элемента до стратегического металла. Принадлежит к трудовой семье щелочных металлов, но в жилах его течет голубая кровь последнего в роде... Впрочем, это нисколько не мешает ему общаться с другими элементами и даже, если они не столь знамениты, он охотно вступает с ними в контакты и завязывает прочные связи.

В настоящее время работает одновременно в нескольких отраслях: в электронике и автоматике, в радиолокации и кино, в атомных реакторах и на космических кораблях...».

Не принимая всерьез шутиwego тона и некоторых явно литературных преувеличений, это жизнеописание можно смело принять за «роман без вранья». Не беспредметен разговор о «голубой крови» цезия — впервые он был обнаружен по двум ярким линиям в синей области спектра и латинское слово «caesius», от которого произошло его название, означает небесно-голубой. Неоспоримо утверждение о том, что цезий практически последний в ряду щелочных металлов. Правда, еще Менделеев предусмотрительно оставил в своей таблице пустую клетку для «экацезия», который должен был следовать в I группе за цезием. И этот элемент (франций) в 1939 г. был открыт. Однако франций существует лишь в виде быстро распадающихся радиоактивных изотопов с периодами полураспада в несколько минут, секунд или даже тысячных долей секунды. Наконец, правда и то, что цезий применяется в некоторых важнейших областях современной техники и науки.

Распространенность цезия в природе и его производство

В литературе нет точных данных о том, сколько цезия имеется на земном шаре. Известно лишь, что он относится к числу редких химических элементов. Полагают, что его содержание в земной коре во всяком случае в несколько сот раз меньше, чем рубидия, и не превышает $3,7 \cdot 10^{-4}\%$.

Цезий встречается в крайне рассеянном состоянии (порядка тысячных долей процента) во многих горных породах; ничтожные количества этого металла были обнаружены и в морской воде. В большей концентрации (до нескольких десятых процента) он содержится в некоторых калиевых и литиевых минералах, главным образом в лепидолите. Но особенно существенно то, что, в отличие от рубидия и большинства других редких элементов, цезий образует собственные минералы — поллуцит, авогадрит и родицит. Родицит крайне редок, притом некоторые авторы причисляют его к литиевым минералам, так как в его состав $(R_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3B_2O_3)$, где R_2O — сумма окисей щелочных металлов) входит обычно больше лития, чем цезия. Авогадрит $(K, Cs)[BF_4]$ тоже редок, да и поллуциты встречаются нечасто; их залежи маломощны, зато цезия они содержат не менее 20, а иногда и до 35%. Наибольшее практическое значение имеют поллуциты США (Южная Дакота и Мэн), Юго-Западной Африки, Швеции и Советского Союза (Казахстан и др.).

Поллуциты — это алюмосиликаты, сложные и весьма прочные соединения. Их состав определяют формулой $(Cs, Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$, и хотя цезия в них много, извлечь его не так просто. Чтобы «вскрыть» минерал и перевести в растворимую форму ценные компоненты, его обрабатывают при нагревании концентрированными минеральными кислотами — плавиковой или соляной и серной. Затем освобождают раствор от всех тяжелых и легких металлов и, что особенно трудно, от постоянных спутников цезия — щелочных металлов: калия, натрия и рубидия.

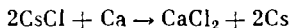
Современные методы извлечения цезия из поллуцитов основаны на предварительном сплавлении концентратов с избытком извести и небольшим количеством плавико-

вого шпата. Если вести процесс при 1200°C , то почти весь цезий возгоняется в виде окиси Cs_2O . Этот возгон, конечно, загрязнен примесью других щелочных металлов, но он растворим в минеральных кислотах, что упрощает дальнейшие операции.

Из лепидолитов цезий извлекается вместе с рубидием попутно, как побочный продукт производства лития. Лепидолиты предварительно сплавляют (или спекают) при температуре около 1000°C с гипсом или сульфатом калия и карбонатом бария. В этих условиях все щелочные металлы превращаются в легкорастворимые соединения — их можно выщелачивать горячей водой. После выделения лития остается переработать полученные фильтраты, и здесь самая трудная операция — отделение цезия от рубидия и громадного избытка калия. В результате его получают какую-либо соль цезия — хлорид, сульфат или карбонат. Но это еще только часть дела, так как цезиевую соль надо превратить в металлический цезий. Чтобы понять всю сложность последнего этапа, достаточно указать, что первооткрывателю цезия — крупнейшему немецкому химику Бунзену — так и не удалось получить элемент № 55 в свободном состоянии. Все способы, пригодные для восстановления других металлов, не давали желаемых результатов. Металлический цезий был впервые получен только через 20 лет, в 1882 г., шведским химиком Сеттербергом в процессе электролиза расплавленной смеси цианидов цезия и бария, взятых в отношении 4 : 1. Цианид бария добавляли для снижения температуры плавления. Однако барий загрязнял конечный продукт, а работать с цианидами было трудно ввиду их крайней токсичности, да и выход цезия был весьма мал. Более рациональный способ найден в 1890 г. известным русским химиком Н. Н. Бекетовым, предложившим восстанавливать гидроокись цезия металлическим магнием в токе водорода при повышенной температуре. Водород заполняет прибор и препятствует окислению цезия, который отгоняется в специальный приемник. Однако и в этом случае выход цезия не превышает 50% теоретического.

Наилучшее решение трудной задачи получения металлического цезия было найдено в 1911 г. французским химиком Акспилем. При методе Акспиля, до сих пор остающемся наиболее распространенным, хлорид цезия восстанавливают металлическим кальцием в вакууме,

причем реакция



идет практически до конца. Процесс ведут в специальном приборе (в лабораторных условиях — из кварца или тугоплавкого стекла), снабженном отростком. Если давление в приборе не больше 0,001 мм рт. ст., температура процесса может не превышать 675° С. Выделяющийся цезий испаряется и отгоняется в отросток, а хлористый кальций полностью остается в реакторе, так как в этих условиях летучесть соли ничтожна (температура плавления CaCl_2 равна 773° С, т. е. на 100° С выше температуры процесса). В результате повторной дистилляции в вакууме получается абсолютно чистый металлический цезий.

В литературе описаны еще многие другие способы получения металлического цезия из его соединений, но, как правило, они не сулят особых преимуществ. Так, при замене металлического кальция его карбидом температуру реакции приходится повышать до 800° С, и конечный продукт загрязняется дополнительными примесями. Можно разлагать азид цезия или восстанавливать цирконием его бихромат, но эти реакции взрывоопасны. Впрочем, при замене бихромата хроматом цезия процесс восстановления протекает спокойно, и, хотя выход не превышает 50%, отгоняется очень чистый металлический цезий. Этот способ применим для получения небольших количеств активнейшего металла в специальном вакуумном приборе.

Мировое производство цезия сравнительно невелико, но в последнее время оно постоянно растет. О масштабах этого роста можно только догадываться — цифры не публикуются.

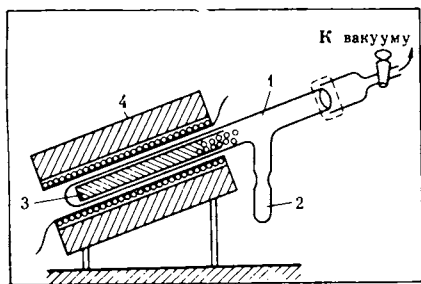


Схема прибора Аксипля для получения металлического цезия восстановлением его хлорида

1 — стеклянная трубка длиной 30–35 см; 2 — патрубок для сбора металлического цезия (по окончании процесса отпаивается); 3 — железная пробирка с исходными компонентами (смесь хлорида цезия и металлического кальция); 4 — электрическая печь

Свойства цезия

Блестящая поверхность металлического цезия имеет бледно-золотистый цвет. Это — один из самых легкоплавких металлов: он плавится при $28,5^{\circ}\text{C}$, кипит при 705°C в обычных условиях и при 330°C в вакууме. Легкоплавкость цезия сочетается с большой легкостью. Несмотря на довольно большую атомную массу (132,905) элемента, его плотность при 20°C всего 1,78. Цезий во много раз легче своих соседей по менделеевской таблице. Лантан, например, имеющий почти такую же атомную массу, по плотности превосходит цезий в три с лишним раза. Цезий всего вдвое тяжелее натрия, а их атомные массы относятся, как 6:1. По-видимому, причина этого кроется в своеобразной электронной структуре атомов цезия. Каждый его атом содержит 55 протонов, 78 нейтронов и 55 электронов, но все эти многочисленные электроны расположены относительно рыхло — ионный радиус цезия очень велик — $1,65\text{ \AA}^*$. Ионный радиус лантана, например, равен всего $1,22\text{ \AA}$, хотя в состав его атома входят 57 протонов, 82 нейтрона и 57 электронов.

Самое замечательное свойство цезия — его исключительно высокая активность. По чувствительности к свету он превосходит все другие металлы. Цезиевый катод испускает поток электронов даже под действием инфракрасных лучей с длиной волны $0,80\text{ мкм}$. Кроме того, максимальная электронная эмиссия, превосходящая нормальный фотоэлектрический эффект в сотни раз, наступает у цезия при освещении зеленым светом, тогда как у других светочувствительных металлов этот максимум проявляется лишь при воздействии фиолетовых или ультрафиолетовых лучей.

Долгое время ученые надеялись найти радиоактивные изотопы цезия в природе, поскольку они есть у рубидия и калия. Но в природном цезии не удалось обнаружить каких-либо иных изотопов, кроме вполне стабильного ^{133}Cs . Правда, искусственным путем получено 22 радиоактивных изотопа цезия с атомными массами от 123 до 144. В большинстве случаев они недолговечны: периоды полураспада измеряются секундами и минутами, реже — несколькими часами или днями. Однако три из них рас

* Атомный радиус цезия равен $2,62\text{ \AA}$.

падают не столь быстро — это ^{134}Cs , ^{137}Cs и ^{135}Cs , живущие 2,07; 26,6 и $3 \cdot 10^6$ лет. Все три изотопа образуются в атомных реакторах при распаде урана, тория и плутония; их удаление из реакторов довольно затруднительно.

Химическая активность цезия необычайна. Он очень быстро реагирует с кислородом и не только моментально воспламеняется на воздухе, но способен поглощать малейшие следы кислорода в условиях глубокого вакуума. Воду он бурно разлагает уже при обычной температуре; при этом выделяется много тепла, и вытесняемый из воды водород тут же воспламеняется. Цезий взаимодействует даже со льдом при -116°C . Его хранение требует большой осторожности.

Цезий взаимодействует и с углеродом. Только самая совершенная модификация углерода — алмаз — в состоянии противостоять его «натиску». Жидкий расплавленный цезий и его пары разрыхляют сажу, древесный уголь и даже графит, внедряясь между атомами углерода и образуя своеобразные, довольно прочные соединения золотисто-желтого цвета, которые в пределе, по-видимому, отвечают составу Cs_2C_2 . Они воспламеняются на воздухе, вытесняют водород из воды, а при нагревании разлагаются и отдают весь поглощенный цезий.

Даже при обычной температуре реакции цезия с фтором, хлором и другими галогенами сопровождаются воспламенением, а с серой и фосфором — взрывом. При нагревании цезий соединяется с водородом, азотом и другими элементами, а при 300°C разрушает стекло и фарфор. Гидриды и дейтериды цезия легко воспламеняются на воздухе, а также в атмосфере фтора и хлора. Неустойчивы, а иногда огнеопасны и взрывчаты соединения цезия с азотом, бором, кремнием и германием, а также с окисью углерода. Галогенидные соединения цезия и цезиевые соли большинства кислот, напротив, очень прочны и устойчивы. Активность исходного цезия проявляется у них разве только в хорошей растворимости подавляющего большинства солей. Кроме того, они легко превращаются в более сложные комплексные соединения.

Сплавы и интерметаллические соединения цезия всегда сравнительно легкоплавки.

У цезия имеется еще одно весьма важное свойство, тесно связанное с его электронной структурой. Дело в том, что он теряет свой единственный валентный электрон

легче, чем любой другой металл; для этого необходима очень незначительная энергия — всего 3,89 эв. Поэтому получение плазмы из цезия требует гораздо меньших энергетических затрат, чем при использовании любого другого химического элемента.

Где применяется цезий

Неудивительно, что замечательные свойства цезия давно открыли ему доступ в различные сферы человеческой деятельности.

Прежде всего он нашел применение в радиотехнике. Вакуумные фотоэлементы со сложным серебряно-цезиевым фотокатодом особенно ценны для радиолокации: они чувствительны не только к видимому свету, но и к невидимым инфракрасным лучам и, в отличие, например, от селеновых, работают без инерции. В телевидении и звуковом кино широко распространены вакуумные сурьмяно-цезиевые фотоэлементы; их чувствительность даже после 250 часов работы падает всего на 5–6%, они надежно работают в интервале температур от -30° до $+90^{\circ}$ С. Из них составляют так называемые многокаскадные фотоэлементы; в этом случае под действием электронов, вызванных лучами света в одном из катодов, наступает вторичная эмиссия — электроны испускаются добавочными фотокатодами прибора. В результате общий электрический ток, возникающий в фотоэлементе, многократно усиливается. Усиление тока и повышение чувствительности достигаются также в цезиевых фотоэлементах, заполненных инертным газом (аргоном или неоном).

В оптике и электротехнике широко используются бромиды, иодиды и некоторые другие соли цезия. Если при изготовлении флуоресцирующих экранов для телевизоров и научной аппаратуры ввести между кристаллическими сернистого цинка примерно 20% иодистого цезия, экраны будут лучше поглощать рентгеновские лучи и ярче светиться при облучении электронным пучком.

Кристаллы бромистого и иодистого цезия прозрачны для инфракрасных лучей с длиной волны от 15 до 30 мкм (CsBr) и от 24 до 54 мкм (CsI). Обычные призмы из хлористого натрия пропускают только лучи с длиной волны 14 мкм, а из хлористого калия — 25 мкм.

Поэтому применение бромистого и подпистого цезия сделало возможным снятие спектров сложных молекул в отраденной инфракрасной области.

Весьма чувствительны к свету соединения цезия с оловянной кислотой (ортостанпаты) и с окисью циркония (метацирконаты). Изготовленные на их основе люминесцентные трубки при облучении ультрафиолетовыми лучами или электронами дают зеленую люминесценцию.

Активность многих соединений цезия проявляется в их каталитической способности. Установлено, что при получении сиптола (синтетической нефти) из водяного газа и стирола из этилбензола, а также при некоторых других синтезах добавление к катализатору незначительного количества окиси цезия (вместо окиси калия) повышает выход конечного продукта и улучшает условия процесса. Гидроокись цезия служит превосходным катализатором синтеза муравьиной кислоты. С этим катализатором реакция идет при 300° С без высокого давления. Выход конечного продукта очень велик — 91,5%.

Металлический цезий лучше, чем другие щелочные металлы, ускоряет реакцию гидрогенизации ароматических углеводов.

В целом же каталитические свойства цезия изучались мало и его положительное действие оценивалось скорее качественно, чем количественно. Вероятно, это можно объяснить недостаточной актуальностью вопроса, поскольку на цезий имеется постоянный спрос в ряде других весьма важных областей. К числу последних относятся, в частности, медицина. Изотопом ^{137}Cs , образующимся во всех атомных реакторах (в среднем из 100 ядер урана 6 ядер ^{137}Cs), интересовались специалисты в области рентгенотерапии. Этот изотоп разлагается сравнительно медленно, теряя за год только 2,4% своей исходной активности. Он казался пригодным для лечения злокачественных опухолей, поскольку имеет определенные преимущества перед радиоактивным кобальтом-60: более длительный период полураспада (26,6 года против 5,27) и в четыре раза менее жесткое гамма-излучение. В связи с этим приборы на основе ^{137}Cs долговечнее, а защита от излучения менее громоздка. Впрочем, эти преимущества становятся реальными лишь при условии абсолютной радиохимической чистоты ^{137}Cs , отсутствия в

нем примесей ^{134}Cs , имеющего более короткий период полураспада и более жесткое гамма-излучение.

Очистить цезий-137 от цезия-134 весьма сложно. Именно из-за этого в промышленность и технику этот полезный изотоп пришел все же раньше, чем в медицинскую практику. В наши дни излучение ядер цезия-137 широко используют для стерилизации различных веществ и материалов, а также в технике. Известны гамма-дефектоскопы, различного рода плотномеры и уровнемеры с цезием-137. Для радиотерапии же этот изотоп, как и прежде, ходит в перспективных.

Не только радиоактивный, но и стабильный металлический цезий приобретает все большее значение. Он служит для изготовления специальных выпрямителей, во многих отношениях превосходящих ртутные. В военном и военно-морском деле вакуумные лампы с парами цезия применяются для инфракрасной сигнализации и контроля.

Но особенно большое внимание уделяется в последнее время цезиевой плазме, всестороннему изучению ее свойств и условий образования. Возможно, она станет «топливом» плазменных двигателей будущего. Кроме того, работы по исследованию цезиевой плазмы тесно связаны с проблемой управляемого термоядерного синтеза. Многие ученые считают, что целесообразно создавать цезиевую плазму, используя высокотемпературную тепловую энергию атомных реакторов, то есть непосредственно превращать эту тепловую энергию в электрическую.

Таков далеко не полный перечень возможностей цезия. **ВСКОРЕ ПОСЛЕ ОТКРЫТИЯ.** Цезий, как известно, был первым элементом, открытым с помощью спектрального анализа. Ученые, однако, имели возможность познакомиться с этим элементом еще до того, как Бунзен и Кирхгоф создали новый исследовательский метод. В 1846 г. немецкий химик Платтнер, анализируя минерал поллуцит, обнаружил, что сумма известных его компонентов составляет лишь 93%, но не сумел точно установить, какой еще элемент (или элементы) входит в этот минерал. Лишь в 1864 г., уже после открытия Бунзена, итальянец Пизани нашел цезий в поллуците и установил, что именно соединения этого элемента не смог идентифицировать Платтнер.

ЦЕЗИЙ И ДАВЛЕНИЕ. Все щелочные металлы сильно изменяются под действием высокого давления. Но именно цезий реагирует на него наиболее своеобразно и резко. При давлении в

100 тыс. атм его объем уменьшается почти втрое — сильнее, чем у других щелочных металлов. Кроме того, именно в условиях высокого давления были обнаружены две новые модификации элементного цезия. Электрическое сопротивление всех щелочных металлов с ростом давления увеличивается; у цезия это свойство выражено особенно сильно.

АТОМНЫЕ ЧАСЫ. Ядро атома цезия и его валентный электрон обладают собственными магнитными моментами. Эти моменты могут быть ориентированы двояко — параллельно или антипараллельно. Разница между энергиями обоих состояний постоянна, и, естественно, переход из одного состояния в другое сопровождается колебаниями со строго постоянными характеристиками (длина волны 3,26 см). Используя это свойство, ученые создали цезиевые «атомные часы» — едва ли не самые точные в мире.

ГРИБНЫЕ НАКОПЛЕНИЯ. Радиоактивный цезий-137, о котором выше рассказано достаточно подробно, способен накапливаться в съедобных грибах. Еще выше коэффициент накопления цезия-137 у пресноводных водорослей и арктических лишайников. В недалеком прошлом, когда еще не были запрещены испытания атомного оружия в трех средах, особенно много цезия-137 находили в организмах оленей и водоплавающих птиц, обитавших — сейчас о них уже не скажешь «обитающих» — на севере Северной Америки.

БАРИЙ



В 1774 г. шведский химик Карл Вильгельм Шееле и его друг Юхан Готлиб Ган исследовали один из самых тяжелых минералов — тяжелый шпат BaSO_4 . Им удалось выделить неизвестную раньше «тяжелую землю», которую потом называли баритом (от греческого βαρος — тяжелый). А через 34 года Хэмфри Дэви, подвергнув электролизу мокрую баритовую землю, получил из нее новый элемент — барий. Следует отметить, что в том же 1808 г., несколько раньше Дэви, Йенс Якоб Берцелиус с сотрудниками получил амальгамы кальция, стронция и бария. Так появился элемент барий.

Естествен вопрос: почему барий не открыли раньше, ведь главный его минерал BaSO_4 известен с XVII в.? «Вскрыть» этот минерал, выделить из него «землю», окисел, оказалось не под силу предшественникам Шееле и Гана. Еще алхимики прокаливали BaSO_4 с деревом или древесным углем и получали фосфоресцирующие «болонские самоцветы». Но химически эти самоцветы не BaO , а серпистый барий BaS .

Интересно, что в чистом виде сульфид бария не светится: необходимы микропримеси веществ-активаторов — солей висмута, свинца, молибдена и других металлов.

Барий вокруг нас

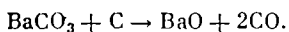
В земной коре содержится 0,05% бария. Это довольно много — значительно больше, чем, скажем, свинца, олова, меди или ртути. В чистом виде в земле его нет: барий активен, он входит в подгруппу щелочноземельных металлов и, естественно, в минералах связан достаточно прочно.

Основные минералы бария — уже упоминавшийся тяжелый шпат BaSO_4 (чаще его называют баритом) и витерит BaCO_3 , названный так по имени англичанина Уильяма Витеринга (1741—1799), который открыл этот минерал в 1782 г. В небольшой концентрации соли бария содержатся во многих минеральных водах и морской воде. Малое содержание в этом случае плюс, а не минус, ибо все соли бария, кроме сульфата, ядовиты.

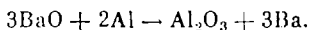
Знаменитый польский писатель-фантаст и философ Станислав Лем в своей книге «Сумма технологий» высказал мысль, что природа — вовсе не такой уж гениальный конструктор, каким ее хотят представить многие ученые. Возможно, что это и так, но природе нельзя отказать в одном — в большой придирчивости. Так, создавая живое вещество, она из 107 известных нам элементов использовала около 20 (включая микроэлементы). И барий здесь повезло. Он попал в число «избранных», правда, в основном как спутник кальция. Барий встречается в стеблях морских водорослей, в известковом покрове морских животных, в золе деревьев и растений.

Чистый барий и баритовая вода

Барий можно получить разными способами, в частности при электролизе расплавленной смеси хлористого бария и хлористого кальция. Можно получать барий и восстанавливая его из окиси алюмотермическим способом. Для этого витерит обжигают с углем и получают окись бария:

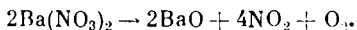


Затем смесь BaO с алюминиевым порошком нагревают в вакууме до 1250° С. Пары восстановленного бария конденсируются в холодных частях трубы, в которой идет реакция:



Интересно, что в состав запальных смесей для алюмотермии часто входит перекись бария BaO₂.

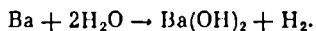
Получить окись бария простым прокаливанием витерита трудно: витерит разлагается лишь при температуре выше 1800° С. Легче получать BaO, прокаливая нитрат бария Ba(NO₃)₂:



И при электролизе, и при восстановлении алюминием получается мягкий (тверже свинца, но мягче цинка) блестящий белый металл. Он плавится при 710° С, кипит при 1638° С, его плотность 3,76 г/см³. Все это полностью соответствует положению бария в подгруппе щелочноземельных металлов.

Известны семь природных изотопов бария. Самый распространенный из них барий-138; его больше 70%.

Барий весьма активен. Он самовоспламеняется от удара, легко разлагает воду, образуя растворимый гидрат окиси бария:



Водный раствор гидрата окиси бария называют баритовой водой. Эту «воду» применяют в аналитической химии для определения CO_2 в газовых смесях. Но это уже из рассказа о применении соединений бария. Металлический же барий практического применения почти не находит. В крайне незначительных количествах его вводят в подпигуновые и титановые сплавы. Сплав бария с никелем используют в радиолампах, чистый барий — только в вакуумной технике как геттер (газопоглотитель).

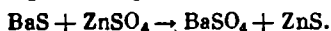
Польза бариевых солей

Важнее оказались соединения бария. Так, карбонат бария BaCO_3 добавляют в стекляную массу, чтобы повысить коэффициент преломления стекла. Сернистый барий применяют в бумажной промышленности как наполнитель; качество бумаги во многом определяется ее



Соли бария придают зеленую окраску пламени сигнальных ракет: без элемента № 56 не обходится ни один праздничный фейерверк.

весом, барит BaSO_4 утяжеляет бумагу. Эта соль обязательно входит во все дорогие сорта бумаги. Кроме того, сульфат бария широко используется в производстве белой краски литопона — продукта реакции растворов сернистого бария с сернокислым цинком:



Обе соли, имеющие белый цвет, выпадают в осадок, в растворе остается чистая вода. Белая краска на основе мелкокристаллических сульфата бария и сульфида цинка неядовита и обладает хорошей кроющей способностью.

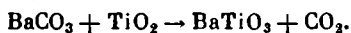
При бурении глубинных нефтяных и газовых скважин используется в качестве буровой жидкости взвесь сернокислого бария в воде.

Еще одна бариевая соль находит важное применение. Это титанат бария BaTiO_3 — один из самых главных сегнетоэлектриков*, считающихся очень ценными электротехническими материалами. Свое название сегнетоэлектрики (правильнее было бы «сеньетоэлектрики») получили от имени французского аптекаря Сеньета, открывшего около 1655 г. двойную калиево-натриевую соль винной кислоты. Сеньет и не думал, что его соль обладает какими-то особыми физическими свойствами, в течение многих лет ее применяли только как слабительное. И лишь в 1918 г. американский физик Андерсон обратил внимание на то, что при температуре от -15 до $+22^\circ \text{C}$ эта соль имеет необычно большую диэлектрическую проницаемость. Тогда и родилось понятие о новом классе веществ, называемых теперь сегнетоэлектриками.

В 1944 г. этот класс пополнился титанатом бария, сегнетоэлектрические свойства которого были открыты советским физиком Б. М. Вулом. Особенность титаната бария состоит в том, что он сохраняет сегнетоэлектрические свойства в очень большом интервале температур — от

* Любой диэлектрик, помещенный в электрическое поле, поляризуется: положительные заряды скапливаются на одном конце, а отрицательные — на другом. Сегнетоэлектрики же поляризуются сами по себе, без воздействия внешнего поля. Среди диэлектриков они выделяются так же, как ферромагнитные материалы среди проводников. Способность к такой поляризации сохраняется только при определенной температуре. Поляризованные сегнетоэлектрики отличаются большей диэлектрической проницаемостью.

близкой к абсолютному нулю до $+125^{\circ}\text{C}$. Это обстоятельство, а также большая механическая прочность и влагостойкость титаната бария способствовали тому, что он стал одним из самых важных сегнетоэлектриков. Получить его сравнительно просто. Витерит BaCO_3 при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ реагирует с двуокисью титана TiO_2 , получается как раз то, что нужно:



Титанат бария, как и все сегнетоэлектрики, обладает также пьезоэлектрическими свойствами: изменяет свои электрические характеристики под действием давления. При действии переменного электрического поля в его кристаллах возникают колебания, в связи с чем их используют в радиосхемах и автоматических системах. Титанат бария применяли при попытках обнаружить волны гравитации.

На вопрос, найдет ли этот скромный элемент № 56 какое-либо новое применение в народном хозяйстве, сейчас, пожалуй, ответить пельзя. Не следует, конечно, ждать от него слишком многого. Он не очень специфичен, довольно рассеян и уже потому недешев. Кроме того, технология получения многих соединений бария трудоемка и требует больших затрат энергии. Но, думается, что еще не все полезные свойства бария и его соединений известны людям. Не случайно же главная на сегодня бариевая соль — его титанат — служит людям менее полувека...

ЗЕЛЕНый ОГОНЬ. Окуните стеклянную палочку в раствор соли бария, а затем внесите ее в огонь горелки — пламя сразу же окрасится в зеленый цвет. Это одна из характерных качественных реакций элемента № 56. Зеленая окраска пламени — «визитная карточка» бария, даже если он присутствует в микроскопических количествах. Когда во время салютов вы видите зеленые ракеты или как, разбрасывая искры, медленно горит зеленый бенгальский огонь, вспомните, что в их составе обязательно есть соли бария. К примеру, в состав зеленого бенгальского огня входят $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и BaCl_2 .

КАК ДОБЫВАЛИ КИСЛОРОД. Прокаливаемая окись бария при $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ начинает поглощать кислород воздуха, образуя перекись бария BaO_2 . Однако при дальнейшем нагреве (выше 700°C) от перекиси бария отщепляется кислород, и она вновь переходит в окись. В XIX в. этими реакциями пользовались для получения

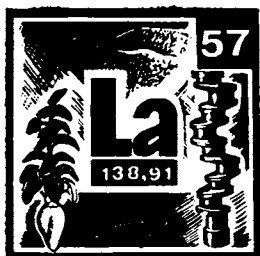
кислорода: окись бария превращали в перекись, а затем, нагревая последнюю, получали кислород. Этот метод применяли до 90-х годов прошлого века, пока не был найден способ извлечения кислорода из жидкого воздуха.

БАРИЙ В РЕНТГЕНОСКОПИИ. Старинная арабская пословица говорит: «Все несчастья в жизни — от желудка». Действительно, желудочные заболевания причиняют много беспокойства медикам, а еще больше — некоторым их пациентам. Здесь врачам помогает барий. Его сернокислую соль применяют при диагностике желудочных заболеваний. BaSO_4 смешивают с водой и дают проглотить пациенту. Сульфат бария непрозрачен для рентгеновских лучей, и поэтому те участки пищеварительного тракта, по которым идет «бариевая каша», остаются на экране темными. Так врач получает представление о форме желудка и кишок, определяет место, где может возникнуть язва.

СОВМЕСТНОЕ ИЗОБРЕТЕНИЕ. При всех достоинствах бариевой каши назвать ее вкусной — трудно. А если обследование желудка предстоит проделать у маленького пациента? На этот случай изобретена специальная бариево-шоколадная помадка. Кроме шоколада и сульфата бария в ее рецептуру входят сгущенное молоко, масло, сахар и поверхностно-активные вещества растительного происхождения. Эта помадка — совместное изобретение кондитеров и врачей-рентгенологов.

БАРИЙ И РАДИАЦИЯ. В последние годы элемент № 56 нашел применение в атомной технике. Во-первых, барий, хорошо поглощающий рентгеновское излучение и гамма-лучи, вводят в состав защитных материалов. Во-вторых, платиноцианатом бария $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ покрывают светящиеся экраны приборов. Под действием рентгеновских или гамма-лучей кристаллы этой соли начинают ярко светиться желто-зеленым цветом. В-третьих, соединения бария используют в качестве поглотителя при извлечении радия из урановых руд.

ЛАНТАН



Самое знаменательное в элементе № 57, несомненно, то, что он возглавляет шеренгу из 14 лантаноидов — элементов с чрезвычайно сходными свойствами. Лантан и лантаноиды — всегда вместе: в минералах, в нашем представлении, в металле. На Всемирной выставке в Париже в 1900 г. были впервые продемонстрированы образцы некоторых чистых, как считалось, лантаноидов. Но можно не сомневаться, что в каждом образчике, независимо от ярлыка, присутствовали и лантан, и церий, и неодим с празеодимом, и самые редкие из лантаноидов — тулий, гольмий, лютеций. Самые редкие, если не считать «вымершего» и воссозданного в ядерных реакциях элемента № 61 — прометия. Впрочем, будь у прометия стабильные изотопы, он тоже присутствовал бы в любом образце любого редкоземельного элемента.

Лишь в последние десятилетия развитие науки и техники достигло того уровня, при котором человечество смогло поставить себе на службу индивидуальные качества каждого (или почти каждого) из лантаноидов, хотя, как и прежде, одним из самых массовых и дешевых редкоземельных продуктов остается мишметалл — «природный сплав» лантана и лантаноидов... Поэтому было бы логично посвятить лишь половину этого рассказа непосредственно элементу № 57, а другую половину — редкоземельной «команде» в целом*. Разумеется, каждый из лантаноидов — как химический индивидуум — заслуживает самостоятельного рассказа; здесь же — об их «предводителе» и об общем для всех них.

Лантан без лантаноидов

Как ни грустно сознавать, герой нашего рассказа — личность вполне заурядная. Это металл, обыкновенный по внешнему виду (серебристо-белый, покрытый сероватой оксидной пленкой) и по физическим свойствам: температура плавления 920, кипения 3469° С; по прочности,

* Кроме лантана и лантаноидов, к редкоземельным элементам относят скандий и иттрий.

твердости, электропроводности и прочим характеристикам металл лантан всегда оказывается в середине таблиц. Обыкновенен лантан и по химическим свойствам. В сухом воздухе он не изменяется — окисная пленка падежно защищает от окисления в массе. Но если воздух влажен (а в обычных земных условиях он влажен почти всегда), металлический лантан постепенно окисляется до гидроокиси. $\text{La}(\text{OH})_3$ — основание средней силы, что опять-таки характерно для металла-«середнячка».

Что еще можно сказать о химических свойствах лантана? В кислороде при нагревании до 450°C он сгорает ярким пламенем (при этом выделяется довольно много тепла). Если же прокалывать его в атмосфере азота, образуется черный нитрид. В хлоре лантан загорается при комнатной температуре, а с бромом и иодом реагирует лишь при нагревании. Хорошо растворяется в минеральных кислотах, с растворами щелочей не реагирует. Во всех соединениях лантан проявляет валентность $3+$. Словом, металл как металл — и по физическим свойствам, и по химическим.

Единственная, пожалуй, отличительная черта лантана — характер его взаимодействия с водородом. Реакция между ними начинается уже при комнатной температуре и идет с выделением тепла. Образуются гидриды переменного состава, поскольку одновременно лантан поглощает водород — тем интенсивнее, чем выше температура.

Так же взаимодействуют с водородом и лантаноиды. Один из них — церий — даже используют как газопоглотитель в электровакуумной промышленности и в металлургии.

Здесь мы подошли к одной из важных частей нашего рассказа, к теме «Лантан и церий», и в связи с ней — к истории лантана.

По распространенности в природе, по масштабам производства, по широте использования лантан уступает своему ближайшему аналогу — первому из лантаноидов. «Родоначалник» и — вечно второй, таково положение лантана в его семействе. И когда редкоземельные элементы по совокупности свойств стали делить на две подгруппы, лантан был отнесен в подгруппу, название которой дали в честь церия... И открыт лантан был после церия, как примесь к церию, в минерале церите. Вот эта история, история об учителях и учениках.

Карл Густав Мозандер
(1797—1858) — шведский химик,
первооткрыватель лантана и ди-
дима, оказавшегося смесью двух
редкоземельных элементов — пра-
зеодима и неодима



В 1803 г. 24-летний шведский химик Йеис Якоб Берцелиус вместе со своим учителем Хизингером исследовал минерал, известный теперь под названием церита. В этом минерале была обнаружена открытая Гадолином в 1794 г. иттриевая земля и еще одна редкая земля, очень похожая на иттриевую. Ее назвали церисовой. Почти одновременно с Берцелиусом цериевую землю открыл знаменитый немецкий химик Мартин Клапрот.

К работе с этим веществом Берцелиус вернулся через много лет, будучи уже именитым ученым. В 1826 г. Карл Мозандер — ученик, ассистент и один из близких друзей Берцелиуса — исследовал цериевую землю и заключил, что она неоднородна, что в ней, помимо церия, содержится еще один, а может быть и не один, новый элемент. Но, чтобы проверить это предположение, нужно было много церита. Доказать сложность цериевой земли Мозандеру удалось лишь в 1839 г.

Интересно, что годом раньше неизвестный среди химиков студент Эрдманн нашел в Норвегии новый минерал и назвал его в честь своего учителя Мозандера — мозандеритом. Из этого минерала также были выделены две редкие земли — цериевая и новая.

Новый элемент, обнаруженный в церите и мозандерите, по предложению Берцелиуса называли лантаном. Название с намеком: оно происходит от греческого λανθάνειν —

скрываться, забываться. Лантан, содержащийся в церите, успешно скрывался от химиков в течение 36 лет!

Долгое время считали, что лантан двухвалентен, что он — аналог кальция и других щелочноземельных металлов, а его атомный вес равен 90—94. В правильности этих цифр не сомневались до 1869 г. Менделеев же увидел, что во II группе периодической системы редкоземельных элементов нет места и поставил их в III группу, приписав лантану атомный вес 138—139. Но правомерность такого перемещения еще надо было доказать. Менделеев предпринял исследование теплоты лантана. Полученная им величина прямо указывала на то, что этот элемент должен быть трехвалентным...

Металлический лантан, разумеется, далеко не чистый, впервые был получен Мозандером при нагревании хлористого лантана с калием.

В наше время в промышленных масштабах получают лантан чистотой более 99%. Проследим, как это делается, но прежде познакомимся с главными минералами лантана и первыми стадиями сложнейшего процесса разделения редкоземельных элементов.

Уже упоминалось, что в минералах лантан и лантаноиды неизменно сопутствуют друг другу. Есть минералы селективные, в которых доля того или иного редкоземельного элемента больше, чем обычно. Но нет минералов чисто лантановых или чисто цериевых, не говоря уже о других лантаноидах. Примером селективного лантанового минерала может служить давидит, в котором до 8,3% La_2O_3 и лишь 1,3% окиси церия. Но получают лантан преимущественно из монацита и бастнезита, как, впрочем, и церий, и все остальные элементы цериевой подгруппы.

Монацит — тяжелый блестящий минерал, обычно желто-бурый, но иногда и других цветов, поскольку постоянством состава он не отличается. Точнее всего его состав описывает такая странная формула: $(\text{PЗЭ})\text{PO}_4$. Она означает, что монацит — фосфат редкоземельных элементов (PЗЭ). Обычно в монаците 50—68% окислов PЗЭ и 22—31,5% P_2O_5 . А еще в нем до 7% двуокиси циркония, 10% (в среднем) двуокиси тория и 0,1—0,3% урана. Эти цифры со всей очевидностью показывают, почему так тесно переплелись пути редкоземельной и атомной промышленности.

Смешанный металл редких земель — минметалл — и

смесь их окислов начали применять в конце прошлого века, а в начале нынешнего в связи с ними был продемонстрирован выдающийся образец международного воровства. Немецкие суда, доставлявшие грузы в Бразилию, собираясь в обратный путь, заполняли трюмы песком с пляжей Атлантического побережья этой страны, причем из определенных мест. Капитаны заявляли, что песок — это просто балласт, необходимый для большей устойчивости судна. В действительности же они, выполняя заказы германских промышленников, крали ценное минеральное сырье — прибрежные пески штата Эспириту-Санту, богатые монацитом...

Монацитовые россыпи распространены по берегам рек, озер и морей на всех континентах. В начале века (данные за 1909 г.) 92% мировой добычи редкоземельного сырья, и прежде всего монацита, приходилось на долю Бразилии. Спустя десять лет центр тяжести переместился на тысячи километров к востоку (или к западу, смотря как считать) — в Индию. А в 1980 г., как утверждал американский «Engineering and Mining Journal» (т. 182, № 3), «концентраты монацитовых руд, производимых в основном в Австралии, покрыли почти полностью мировую потребность в редкоземельных элементах». Очевидно, под мировой потребностью авторы имели в виду потребности капиталистических стран.

Советский Союз создал свою развитую промышленность редкоземельных металлов, и сырьевой базой для нее служат, разумеется, не монацитовые россыпи Австралии.

Проследим же в общих чертах путь от монацитового песка до лантана.

Хотя песок и называют монацитовым, монацита в нем немного — доли процента. К примеру, в известных монацитовых россыпях Айдахо (США) тонна песка содержит лишь 330 г монацита. Поэтому прежде всего получают монацитовый концентрат.

Первая стадия концентрирования происходит уже на драге. Плотность монацита 4,9–5,3, а обычного песка — в среднем 2,7 г/см³. При такой разнице в весе гравитационное разделение не представляет особого труда. Но, кроме монацита, в тех же песках есть другие тяжелые минералы. Поэтому, чтобы получить монацитовый концентрат чистотой 92–96%, применяют комплекс гравитационных, магнитных и электростатических методов обогащения.

В результате попутно получают ильменитовый, рутиловый, цирконовый и другие ценные концентраты.

Как и всякий минерал, монацит надо «вскрыть». Чаще всего монацитовый концентрат обрабатывают для этого концентрированной серной кислотой*. Образующиеся сульфаты редкоземельных элементов и тория выщелачивают обычной водой. После того как они перейдут в раствор, в осадке остаются кремнезем и не отделившаяся на предыдущих стадиях часть циркона.

На следующей стадии разделения извлекают короткоживущий мезоторий (радий-228), а затем и сам торий — иногда вместе с церием, иногда отдельно. Отделение церия от лантана и смеси лантаноидов не особенно сложно: в отличие от них, он способен проявлять валентность $4+$ и в виде гидроокиси $\text{Ce}(\text{OH})_4$ переходить в осадок, тогда как его трехвалентные аналоги остаются в растворе. Отметим только, что операция отделения церия, как, впрочем, и предыдущие, проводится многократно — чтобы как можно полнее «выжать» дорогой редкоземельный концентрат.

После того как выделен церий, в растворе больше всего лантана (в виде нитрата $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, так как на одной из промежуточных стадий серная кислота была заменена азотной, чтобы облегчить дальнейшее разделение). Из этого раствора и получают лантан, добавляя аммиак, нитраты аммония и кадмия. В присутствии $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ разделение более полно. С помощью этих веществ все лантаноиды переходят в осадок, в фильтрате же остаются лишь кадмий и лантан. Кадмий осаждают сероводородом, отделяют осадок, а раствор нитрата лантана еще несколько раз очищают дробной кристаллизацией от примесей лантаноидов.

В конечном счете обычно получают хлорид лантана LaCl_3 . Электролиз расплавленного хлорида дает лантан чистотой до 99,5%. Еще более чистый лантан (99,79% и выше) получают кальциотермическим способом. Такова классическая традиционная технология.

Как видим, получение элементного лантана — дело сложное.

Разделение лантаноидов — от празеодима до лютеция — требует еще больших затрат сил и средств, и времени разумеется. Поэтому в последние десятилетия химики и технологи многих стран мира стремились создать новые бо-

* Распространен также щелочной способ вскрытия монацита.

лее совершенные методы разделения этих элементов. Такие методы — экстракционные и ионообменные — были созданы и внедрены в промышленность. Уже в начале 60-х годов на установках, работающих по принципу ионного обмена, достигли 95%-ного выхода редкоземельных продуктов чистотой до 99,9%.

К 1965 г. внешнеторговые организации нашей страны могли предложить покупателям все лантаноиды в виде металлов чистотой выше 99%. Кроме прометия, разумеется, хотя радиоактивные препараты этого элемента — продукты ядерного распада урана — тоже стали вполне доступны.

Сейчас в нашей стране производится несколько сотен химически чистых и особо чистых соединений лантана и лантаноидов. Это свидетельство высокого уровня развития советской редкоземельной промышленности.

Но вернемся к лантану.

Коротко о применении лантана и его соединений

В качестве легирующего металла чистый лантан почти не применяют, используя для этого более дешевый и доступный церий или мишметалл, — легирующее действие лантана и лантаноидов практически одинаково.

Выше упоминалось, что иногда лантан из смеси извлекают методом экстракции, используя разную растворимость некоторых (в основном комплексных) соединений редкоземельных элементов в органических растворителях. Но бывает, что в качестве экстрагента используют сам элемент № 57. Расплавленным лантаном экстрагируют плутоний из жидкого урана. Здесь еще одна точка соприкосновения атомной и редкоземельной промышленности.

Намного шире используют окись лантана La_2O_3 . Этот белый аморфный порошок, нерастворимый в воде, но растворимый в кислотах, стал важным компонентом оптических стекол. Фотообъективы знаменитой фирмы «Кодак» содержат от 20 до 40% La_2O_3 . Благодаря добавкам лантана удалось уменьшить размеры объектива при той же светосиле, намного улучшить качество цветной съемки. Известно, что во время второй мировой войны лантановые стекла применяли в полевых оптических приборах. Лучшие отечественные фотообъективы, например «Индустар-61ЛЗ», тоже сделаны из лантанового стекла, а одна из лучших наших любительских кинокамер так и называется

«Лантан»... В последнее время лантановое стекло идет также на изготовление лабораторной посуды. Окись лантана придает стеклу не только ценные оптические свойства, но и большую термостойкость и кислотоупорность.

Вот, пожалуй, все главное, что можно рассказать о лантане без лантанов, хотя от принципа «без» кое-где нельзя было не отступить...

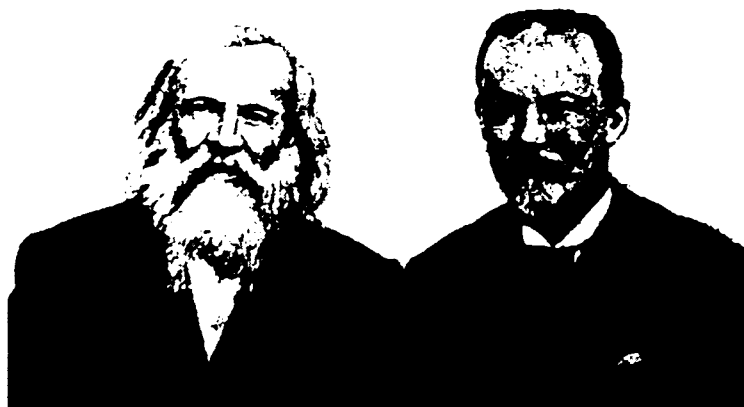
Лантан и его команда

Сравнение лантана и лантанов со спортивной командой, возможно, кому-то покажется падающим. Однако это сравнение ничуть не крамольнее таких известных определений, как «семейство лантанов» или «химические близнецы». Судите сами: у лантана и его команды единая форма (серебристо-белого цвета) и, как у хоккеистов, у всех есть защитная амуниция (из окисных пленок). Всем им природой отпущено примерно поровну (сходство предельно велико), но, как и в спорте, в силу разных причин «способности» реализуются в не одинаковой мере: одни «играют» лучше, другие хуже... И конечно, у каждого члена этой команды свои излюбленные «фишты» и «приемы» — ферромагнитность гадолиния, например.

И по химическим свойствам лантаны все-таки не близнецы — иначе не удалось бы их разделить. Как в хорошей спортивной команде, они едины в главном и индивидуальны в частности. Что же касается числа участников, то в разных играх разное число игроков, 14 — в пределах нормы...

Правда, было время, когда в эту «команду» рекомендовали почти полсотни кандидатов. Число открываемых лантаноподобных элементов росло с катастрофической быстротой. В составленном профессором Н. А. Фигуровским списке ложно открытых элементов больше всего лжелантанов. Ошибок не избежали даже крупные ученые — Мозандер, Лекок де Буабодран, Ауэр фон Вельсбах, Крукс, Урбен.

Непериодичность свойств лантана и его команды, выпадающей из строгой последовательности периодической системы, доставляла неприятности Менделееву. Но со временем все разрешилось. Вынести лантаны за пределы основной части таблицы первым предложил профес-



Д. И. Менделеев и Б. Ф. Браунер — чешский химик, первым предложивший выделить лантаноподобные элементы в «междупериодическую группу или узел в таблице»

сор Пражского университета Богуслав Францевич Браунер.

«Надо быть таким знатоком «редких земель», каков Б. Ф. Браунер, чтобы разобраться в этом сложном, трудном и еще едва ли сколько-либо законченном предмете, в котором проверка затруднена не только своеобразностью и сходственностью многих начальных отношений, но и трудностями в получении самого природного материала», — писал Менделеев в 1902 г.

«Что касается систематики элементов редких земель и их места в периодической системе, то в настоящее время можно с уверенностью считать, что скандий, иттрий и лантан стоят в четных рядах III группы, как это следует из их атомных весов и объема их окисей... Прочие элементы редких земель образуют, вероятно, междупериодическую группу или узел в системе, где они следуют друг за другом по величине атомных весов». Это слова Браунера из статьи «Элементы редких земель», написанной для предпоследнего (1903 г.) прижизненного издания менделеевских «Основ химии».

Распутать «узел в системе» окончательно удалось только после того, как в основу менделеевской таблицы был положен новый, физически более точный критерий — за-

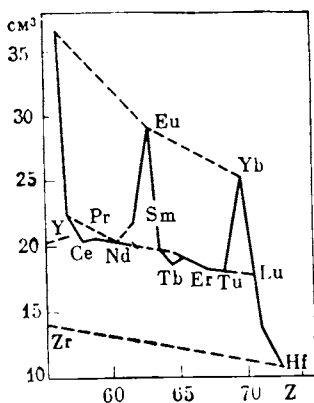
ряд атомного ядра. Тогда стало ясно, что между лантаном и танталом могут поместиться всего 15 элементов, причем последний должен быть аналогом циркония. Этот элемент — гафний — был открыт Костером и Хевеши в 1923 г. Последний (по атомным номерам) лантаноид, лютеций, был обнаружен раньше — в 1907 г.

Причины общности свойств лантана и лантаноидов естественно искать в строении электронных оболочек их атомов.

По законам квантовой механики электроны могут вращаться вокруг ядер не по любым орбитам. Они как бы распределяются по слоям — оболочкам. Емкость этих оболочек, максимальное число электронов в них, определяется формулой $n_e = 2N^2$, где n_e — число электронов, а N — номер оболочки, считая от ядра. Отсюда следует, что на первой оболочке может быть всего два электрона, на второй — восемь, на третьей — восемнадцать, на четвертой — тридцать два и т. д.

Уже в четвертом периоде таблицы Менделеева, начиная со скандия, «очередные» электроны попадают не в паружный четвертый слой, а в предыдущий. Именно поэтому у элементов с атомными номерами от 21 до 30 разница в свойствах не такая резкая, как у более легких элементов. Подобная же картина наблюдается в пятом периоде. И здесь, начиная с иттрия, новые электроны заполняют не пятую, а предпоследнюю, четвертую оболочку — при этом образуется еще один ряд так называемых переходных металлов. Перенеся эту аналогию на шестой период,

было бы логично предположить, что, начиная с лантана (он аналог скандия и иттрия), и здесь будет происходить то же самое. Электроны, однако, не считаясь с нашей логи-



Кривая атомных объемов редкоземельных элементов. На ней два максимума, образуемых элементами, проявляющими валентность 2+ (европием и иттербием). Напротив, церий, неодим, тербий и другие элементы, которые могут быть четырехвалентными, имеют минимальные атомные объемы

кой, заполняют здесь не предпоследнюю, а третью снаружи оболочку, благо на ней есть вакансии. Согласно формуле $n_c = 2N^2$, на этой оболочке — четвертой от ядра — может быть 32 электрона. Сюда, за редким исключением, и попадают «новые» электроны очередных лантаноидов. А поскольку химические свойства элемента определяются прежде всего строением наружных электронных оболочек, свойства лантаноидов оказываются еще более близкими, чем свойства переходных металлов.

Как и положено элементам III группы, лантаноиды обычно трехвалентны. Но некоторые из них могут проявлять и другую валентность: церий, празеодим и тербий — 4+; самарий, европий и иттербий — 2+.

Аномальные валентности лантаноидов исследовал и объяснил немецкий химик Вильгельм Клемм. По рентгеновским спектрам он определил основные параметры их кристаллов и атомные объемы. На кривой атомных объемов явно выражены максимумы (европий, иттербий) и менее резко — минимумы (церий, тербий). Празеодим и самарий тоже выпадают, хотя и не так сильно, из ряда, определяемого плавно ниспадающей кривой. Поэтому первый «тяготеет» к малообъемным церию и тербию, а второй — к крупным европию и иттербию. Элементы с большими атомными объемами крепче удерживают электроны, и потому бывают лишь трех- или даже двухвалентными. В «малообъемных» атомах, напротив, один из «внутренних» электронов заключен в оболочке недостаточно прочно — потому атомы церия, празеодима и тербия могут быть четырехвалентными.

В работах Клемма дано и физическое обоснование давно сложившегося разделения редкоземельных элементов на две подгруппы — цериевую и иттриевую. В первую входят лантан и лантаноиды от церия до гадолиния, во вторую — иттрий и лантаноиды от тербия до лютеция. Отличие между элементами двух этих групп — направление спинов у электронов, заполняющих главную для лантаноидов четвертую оболочку.

Спины — собственные моменты количества движения электронов — у первых имеют один и тот же знак; у вторых же половина электронов имеет спины одного знака, а половина — другого.

Но хватит об аномалиях, объяснимых только с помощью квантовой механики, — вернемся к закономерностям.

Sc	
	Lu
	Yb
	Tu
	Er
Y	Hc
	Dy
	Tb
	Gd
	Eu
	Sm
	Pm
	Nd
	Pr
La	Ce

Лантаноидное сжатие: относительные размеры трехвалентных ионов редкоземельных элементов

Когда речь идет о лантаноидах, закономерности тоже порой кажутся алогичными. Пример тому — лантаноидное сжатие.

Лантаноидным сжатием называют открытое норвежским геохимиком Гольдшмидтом закономерное уменьшение размеров трехвалентного иона редкоземельных элементов — от лантана к лютецию. Казалось бы, все должно быть наоборот: в ядре атома церия на один протон больше, чем в ядре атома лантана; ядро празеодима больше, тем ядро церия, и так далее. Соответственно растет и число электронов, вращающихся вокруг ядра. И если представить атом таким, как его обычно рисуют на схемах, — в виде маленького диска, окруженного вытянутыми орбитами невидимых электронов, орбитами разных размеров, то, очевидно, прибавь электронов должна была бы увеличить размеры атома в целом. Или, если отбросить наружные электроны, число которых может быть неодинаковым, такая же закономерность должна наблюдаться в размерах трехвалентных ионов лантана и его команды.

Истинное положение вещей иллюстрирует диаграмма лантаноидного сжатия. Радиус трехвалентного иона лантана равен 1,22 Å, а такого же иона лютеция — всего 0,99 Å. Все не по логике, а как раз наоборот. Однако до физического смысла явления лантаноидного сжатия докопаться нетрудно и без квантовой механики, достаточно лишь вспомнить основные законы электромагнетизма.

Заряд ядра и число электронов вокруг него растут параллельно. Сила притяжения между разноименными зарядами тоже растет: более тяжелое

ядро сильнее притягивает электроны, укорачивает их орбиты. А поскольку в атомах лантаноидов наиболее насыщены электронами глубинные орбиты, электрическое притяжение оказывает еще более сильное действие.

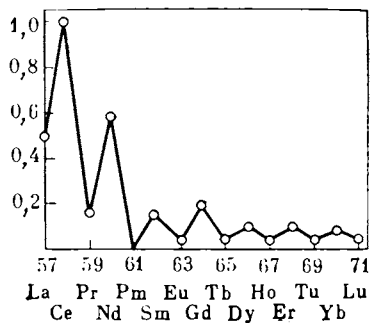
Близость полных радиусов и общность химических свойств — вот главные причины совместного присутствия лантаноидов в минералах.

О минералах редких земель

О главном из них — монаците — рассказано выше. Второй по важности редкоземельный минерал — бастнезит — во многом похож на него. Бастнезит тоже тяжелый, тоже блестящий, тоже не постоянен по окраске (чаще всего светло-желтый). Но химически с монацитом его роднит только большое содержание лантана и лантаноидов. Если монацит — фосфат, то бастнезит — фторокарбонат редких земель, его состав обычно записывают так: $(La, Ce)FCO_3$. Но, как часто бывает, формула минерала не полностью отражает его состав. В данном случае она указывает лишь на главные компоненты: в бастнезите 36,9—40,5% окиси церия и почти столько же (в сумме) окислов лантана, празеодима и неодима. Но, конечно, в нем есть и остальные лантаноиды.

Кроме бастнезита и монацита, практически используют, хотя и ограниченно, еще несколько редкоземельных минералов, в частности гадолинит, в котором бывает до 32% окислов РЗЭ цериевой подгруппы и 22—50% — иттриевой. В некоторых странах редкоземельные металлы извлекают при комплексной переработке лопарита и апатита.

Всего известно около 70 собственно редкоземельных минералов и еще около 200 минералов, в которые эти элементы входят как примеси. Это свидетельствует о том, что «редкие» земли вовсе не такие уж редкие, а это старинное общее название скандия, иттрия и



Относительное содержание лантаноидов в земной коре. Закономерность: четные распространены больше нечетных

лантана с лантаноидными -- не более чем дань уважения прошлому. Они не редки -- церия в земле больше, чем свинца, а самые редкие из редкоземельных распространены в земной коре намного больше, чем ртуть. Все дело в рассеянности этих элементов и сложности отделения их один от другого. Но, конечно, лантаноиды распространены в природе не одинаково. Элементы с четными атомными номерами встречаются значительно чаще, чем их нечетные соседи. Это обстоятельство, естественно, сказывается на масштабах производств и ценах на редкоземельные металлы. Самые труднодоступные лантаноиды -- тербий, тулий, лютеций (заметьте, все это лантаноиды с нечетными атомными номерами) -- стоят дороже золота и платины. А килограмм церия чистоты более 99% в 70-х годах стоил 55 рублей, а ферроцерия (10% железа, 90% редкоземельных элементов) всего 5 рублей.

Масштабы потребления РЗЭ, как правило, пропорциональны ценам, хотя, конечно, бывают исключения. Например, в прошлом десятилетии в связи с использованием соединений европия в производстве цветных телевизоров цены на него на мировом рынке значительно подскочили. А производство, естественно, росло...

Лантаноиды в практике

Осенью 1970 г. Ученый совет Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР собрался на расширенное заседание с довольно необычной повесткой дня. Обсуждались возможности редкоземельных элементов «в свете проблем сельского хозяйства».

Вопрос о влиянии этих элементов на живые организмы возник не случайно. С одной стороны, известно, что редкие земли часто входят как примесь в состав важнейших для агрохимии минералов -- фосфоритов и апатита. С другой стороны, выявлены растения, могущие служить биохимическими индикаторами лантана и его аналогов. Так, например, в золе листьев южного ореха гикори до 2,5% редкоземельных элементов. Повышенная концентрация этих элементов обнаружена также в сахарной свекле и люпине. Содержание редкоземельных элементов в почве тундр достигает почти 0,5%.

Маловероятно, чтобы эти распространенные элементы не влияли на развитие растений, а возможно, и организм-

мов, стоящих на других ступенях лестницы эволюции. Еще в середине 30-х годов советский ученый А. А. Дробков исследовал влияние редких земель на разные растения. Он экспериментировал с горохом, репой и другими культурами, вводил редкие земли вместе с бором, марганцем или без них. Результаты опытов говорили, что редкие земли пугны для нормального развития растений... Но прошло четверть века, прежде чем эти элементы стали относительно доступны. Окончательный ответ на вопрос о биологической роли лантана и его команды еще предстоит дать.

Металлурги в этом смысле значительно обогнали агрохимиков. С лантаном и его командой связано одно из самых значительных событий последних десятилетий в черной металлургии.

Высокопрочный чугун обычно получали, модифицируя его магнием. Физический смысл этой добавки станет ясным, если вспомнить, что в чугуне 2—4,5% углерода в виде чешуйчатого графита, который и придает чугуну главный его технический недостаток — хрупкость. Добавка магния заставляет графит перейти в более равномерно распределяющуюся в металле шаровидную или глобулярную форму. В результате значительно улучшается структура, а с ней и механические свойства чугуна. Однако легирование чугуна магнием требует дополнительных затрат: реакция идет очень бурно, расплавленный металл брызжет во все стороны, в связи с чем приходилось сооружать для этого процесса специальные камеры.

Редкоземельные металлы действуют на чугун аналогично: «убирают» окисные примеси, связывают и выводят серу, способствуют переходу графита в глобулярную форму. И при этом не требуют специальных камер — реакция протекает спокойно. А результат?

На тонну чугуна вводят всего 4 кг (0,4%) сплава ферроцерия с магнием, и прочность чугуна увеличивается вдвое! Такой чугун во многих случаях можно использовать вместо стали, в частности при изготовлении коленчатых валов. Мало того, что высокопрочный чугун на 20—25% дешевле стальных отливок и в 3—4 раза дешевле стальных поковок. Стойкость против истирания у чугунных шеек валов оказалась в 2—3 раза выше, чем у стальных. Коленчатые валы из высокопрочного чугуна уже работают в тепловозах и других тяжелых машинах.

Редкоземельные элементы (в виде мишметалла и ферроцерия) добавляют и в сталь разных сортов. Во всех случаях эта добавка работает как сильный раскислитель, превосходный дегазатор и десульфатор. В некоторых случаях редкими землями легируют... легированную сталь. Хромоникелевые стали трудно прокатывать — всего 0,03% мишметалла, введенные в такую сталь, намного увеличивают ее пластичность. Это облегчает прокатку, изготовление поковок, обработку металла резанием.

Редкоземельные элементы вводят и в состав легких сплавов. Известен, например, жаропрочный сплав алюминия с 11% мишметалла. Добавки лантана, церия, неодима и празеодима позволили в три с лишним раза поднять температуру размягчения магниевых сплавов и одновременно повысили их коррозионную стойкость. После этого сплавы магния с редкоземельными элементами стали применять для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов и облоочек искусственных спутников Земли.

Редкоземельные добавки улучшают свойства и других важных металлов — меди, хрома, ванадия, титана... Не удивительно, что металлурги год от года все шире используют редкоземельные металлы.

Лантан и его аналоги нашли применение и в других областях современной техники. В химической и нефтяной промышленности они (и их соединения) выступают в качестве эффективных катализаторов, в стекольной — как красители и как вещества, придающие стеклу специфические свойства. Разнообразно применение лантаноидов в атомной технике и связанных с нею отраслях. Но об этом — позже, в разделах, посвященных каждому из лантаноидов. Укажем только, что даже созданный искусственно прометий нашел применение: энергию распада прометия-147 используют в атомных электрических батареях. Одним словом, время безработицы редкоземельных элементов закончилось давно и бесповоротно.

Не надо считать, однако, что все проблемы, связанные с «узлом» в периодической системе, уже разрешены. В наши дни особенно актуально звучат слова Дмитрия Ивановича Менделеева о «редких землях»: «Тут скопилось за последние годы очень много нового»... Считать, что познано все и вся, что редкоземельная тематика себя исчерпала, могут только дилетанты. Специалисты же, напротив, уверены, что познание лантана и его команды

только начинается, что эти элементы еще не раз удивят научный мир. А может,— не только научный.

РЕАКТОРНЫЙ ЯД. Природный лантан состоит из двух изотопов с массовыми числами 138 и 139, причем первый (его доля всего 0,089%) радиоактивен. Он распадается путем K -захвата с периодом полураспада $3,2 \cdot 10^{11}$ лет. Изотоп лантан-139 стабилен. Между прочим, он образуется в атомных реакторах при распаде урана (6,3% массы всех осколков). Этот изотоп считается реакторным ядом, поскольку он довольно активно захватывает тепловые нейтроны, что характерно и для лантаноидов. Из искусственных изотопов лантана наибольший интерес представляет лантан-140 с периодом полураспада 40,22 часа. Этот изотоп применяют в качестве радиоактивного индикатора при изучении процессов разделения лантана и лантаноидов.

КАКОЕ ИЗ ТРЕХ? Элементы, следующие за лантаном, называют редкоземельными, или лантанидами, или лантаноидами. Какое из этих названий наиболее оправданно? Термин «редкие земли» появился в XVIII в. Теперь его относят к окислам скандия, иттрия, лантана и его аналогов: первоначально же этот термин имел более широкий смысл. «Землями» вообще называли все тугоплавкие окислы металлов. По отношению к элементам с атомными номерами от 57 до 71 это справедливо: температура плавления La_2O_3 — около $2600^\circ C$. В чистом виде многие из этих «земель» редки и поныне. Но о редкости редкоземельных элементов в земной коре говорить уже не приходится...

Термин «лантаниды» ввели для того, чтобы показать, что следующие четырнадцать элементов идут за лантаном. Но тогда с равным успехом фтор можно назвать кислородидом (или оксидом) — он же следует за кислородом, а хлор — сульфидом... Но в понятия «сульфид», «фосфид», «гидрид», «хлорид» и так далее химия издавна вложила другой смысл. Поэтому термин «лантаниды» большинство ученых считают неудачным и пользуются им все реже.

«Лантаноиды» — более оправданно. Окончание «оид» указывает на подобие. «Лантаноиды» — значит «лантаноподобные». Видимо, этим термином и следует пользоваться для обозначения 14 элементов — аналогов лантана.

«НОВАЯ ИСТОРИЯ». В истории лантана и лантаноидов можно выделить два отрезка времени, особенно насыщенных открытиями и спорами. Первый из них относится к концу XIX в., когда лантаноиды открывали и «закрывали» так часто, что в конце концов

это стало даже не интересно... Второй бурный период — 50-е годы XX в., когда развитие атомной техники помогло получать большие количества редкоземельного сырья и стимулировало новые исследования в этой области. Именно тогда наметилась тенденция получать и применять редкоземельные элементы не в смеси, а каждый по отдельности, используя их специфические свойства. Не случайно за 15 лет (с 1944 по 1958 г.) количество научных публикаций, посвященных лантаноидам, выросло в 7,6 раза, а по некоторым индивидуальным элементам и того больше: по гольмию, например, — в 24, а по тулию — в 45 раз!

МАСКИРУЯСЬ ПОД КРАХМАЛ. Одно из соединений лантана — его основной ацетат — ведет себя как крахмал, если к нему добавят иод. Белый гель принимает ярко-синюю окраску. Этим свойством аналитики иногда пользуются для открытия лантана в смесях и растворах.

ДВУХВАЛЕНТЕН ЛИШЬ ФОРМАЛЬНО. Установлено, что во всех соединениях лантан проявляет одну и ту же валентность — 3^+ . Но как тогда объяснить существование серо-черного дигидрида LaH_2 и желтого сульфида LaS ? Установлено, что LaH_2 — это относительно устойчивый полупродукт реакции образования LaH_3 и что в обоих гидридах лантан трехвалентен. В молекуле дигидрида есть металлическая связь $\text{La} - \text{La}$. С сульфидом все объясняется еще проще. Это вещество обладает высокой электропроводностью, что заставляет полагать наличие в нем ионов La^{3+} и свободных электронов. Кстати, LaH_2 тоже хорошо проводит ток, в то время как LaH_3 — полупроводник.

ЦЕРИЙ



Церий называют металлом с большим будущим, и для этого есть основания.

Настоящее церия — более многогранно, чем у любого из его аналогов.

Начнем, однако, с прошлого, с истории открытия и получения элемента № 58 — церия.

В честь самой большой из малых планет

Церий — не единственный элемент, название которого связано с одним из небесных тел. Названия селена, урана, нептуния, плутона, палладия тоже «взяты с потолка», точнее с неба, и в этом смысле церий — не исключение. Но вот поразительное совпадение.

...В начале нынешнего века менделеевскую таблицу нередко сравнивали с солнечной системой, уподобляя элементы планетам. Лантаноидам же в этой аналогии отводилась роль астероидов. Церий назвали в честь Цереры — самого большого из астероидов. И этот элемент из химических «астероидов» оказался самым «большим» — самым распространенным, получаемым в наибольших количествах и самым важным, по крайней мере сегодня.

Между прочим, Клапрот, открывший цериевую землю почти одновременно со своими шведскими коллегами — Хизингером и Берцелиусом, возражал против названия «церий»: уж если в честь Цереры, то «церерий». Берцелиус, однако, отстоял свое название, ссылаясь на трудности произношения того имени, которое предлагал повому элементу Клапрот.

Цериевая земля открыта в 1803 г., в чистом виде ее первым получил Мозандер в 1839 г. (одновременно с лантановой), но лишь в 1875 г. впервые получен металлический церий. Сделал это американский химик Уильям Франсис Гиллебранд, работавший вместе со своим помощником Портопом. Церий получили при электролизе тщательно очищенного четыреххлористого церия CeCl_4 . Он оказался светлым металлом, похожим на лантан, и

таким же обыкновенным, как лантап. Однако не прошло и десяти лет, как был взят патент на первое практическое применение церия. Точнее, его окиси.

Началось с газокалильных сеток

Австрийский химик Ауэр фон Вельсбах (1858—1928) был большим специалистом в области редких земель. Он открыл четыре новых лантаноида, правда, в таблицу Менделеева из них вошли только два — неодим и празеодим. Альдебараний же, названный в честь Альдебарана — главной звезды созвездия Тельца, оказался идентичен открытому несколькими месяцами раньше иттербием, а касиюпей (в честь созвездия Кассиопеи) тоже за несколько месяцев до Ауэра фон Вельсбаха открыл француз Урбен и назвал лютецием...

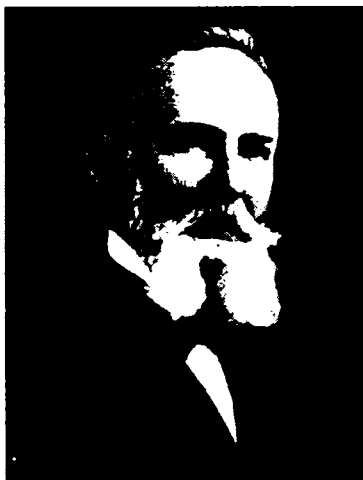
Ауэр фон Вельсбах был не только очень требовательным к себе исследователем. Та сторона научной работы, которую ныне называют «связью с производством» или «внедрением», у него была организована значительно лучше, чем у многих его коллег и современников. Не удивительно, что именно он в 1884 г. взял патент на применение окиси церия в газокалильных лампах. В то время газовое освещение еще могло конкурировать с электрическим.

На газовые рожки стали надевать «ауэровские колпачки», и света в домах прибавилось. Особенно полезными оказались эти колпачки в больших помещениях — вестибюлях театров, на вокзалах, в выставочных залах. Тусклое пламя газовых светильников становилось ярче потому, что сетчатые ауэровские колпачки были пропитаны окислами тория и церия. (Заметим, что пропитка чистой окисью тория мало что давала.)

Конечно, это применение элемента № 58 теперь кажется архаичным, но рассказ о нем — это не только дань прошлому. В подобной роли церий иногда выступает и в наши дни. Нынешнее кино — и съемка и демонстрация фильмов — не обходится без ярких дуговых ламп. Чтобы сделать их свет еще ярче, в состав углей, между которыми вспыхивает дуга, вводят трифторид церия CeF_3 .

Есть еще одна давняя область применения элемента № 58. Даже современная газовая зажигалка не может работать без кремния. Но в зажигалках работают не те

Американский химик Уильям Фрэнсис Гиллебранд (1853—1925) больше всего известен своими работами по гелию. Еще до открытия гелия на Земле, он в 1889 г. обнаружил гелий в газообразных включениях урансодержащих минералов. Менее известно, что этот же ученый успешно работал и в области редких земель. Он первым получил элементный церий в компактном виде



темно-рыжие камешки, из которых высекают искры мальчишки. Кремни, которые мы покупаем в табачных пачках, это хрупкие светлые столбики из пиррофорного сплава железа с редкоземельными металлами, среди которых больше всего церий. Тот же сплав работает в трассирующих снарядах. Сделанная из него специальная насадка надета на снаряд спаружи, а роль рифленого металлического диска, высекающего искру, здесь играет воздух. При больших скоростях трение насадки о воздух заставляет пиррофорный сплав искрить.

Церий в металлургии

В современной технике широко используют способность церия (как и других лантаноидов) модифицировать сплавы на основе железа, магния, алюминия, меди, никеля, титана. Легирование конструкционных сталей церием значительно повышает их прочность. Здесь действие церия в целом аналогично действию лантана. Но, поскольку церий и его соединения дешевле и доступнее, чем лантан, значение церия как легирующей добавки больше, нежели лантана.

О качественной стороне легирования церием (и его редкоземельными аналогами), видимо, не стоит рассказывать — это будет, по существу, повторение рассказанного



Коленчатый вал теплового двигателя Д-100, отлитый из чугуна, модифицированного церием

в статье «Лаптан». Здесь же уместен вопрос о количестве: каковы оптимальные размеры редкоземельных добавок?

Влияние разных доз церия на структуру и свойства литой и ковальной стали исследовали несколько лет назад в Центральной заводской лаборатории Челябинского тракторного завода. Вот один из выводов, сделанных в результате этого исследования. «Размер вводимых добавок церия определяется составом стали. Чем больше легирована сталь, тем меньше оптимальная величина добавок церия. Для ответственных отливок из углеродистой стали эта величина составляет 0,2–0,3%; для стали, легированной никелем в количестве 1,5–3%, хромом и кремнием — порядка 0,10–0,15%. Во всех случаях следует избегать остаточного содержания церия в стали свыше 0,1%, т. е. перехода от микро- к макролегированию стали».

Видимо, и для металлургии часто оказывается справедливым старое медицинское правило: малые дозы — лекарство, большие — яд...

Малые добавки церия очищают сталь от вредных неметаллических включений, прежде всего серы и газов, большие же — образуют самостоятельные окисные вклю-

чепия, которые полезны далеко не всегда. Известно, например, что церий ухудшает окалиностойкость стали марки 12-ХМФ. Церий чаще всего вводят в сталь в виде мисметалла или ферроцерия — сплава с железом.

С 1954 г. в качестве легирующей добавки к стали начали вводить микроприсадки окиси и других соединений редкоземельных металлов, поскольку они дешевле, чем сами металлы. Это справедливо и для церия: когда килограмм металла чистоты 99,8% стоил 55 рублей, килограмм двуокиси той же чистоты — только 15.

Церий — катализатор

В химической и нефтяной промышленности двуокись церия CeO_2 используют как катализатор. В частности, CeO_2 хорошо ускоряет практически важную реакцию между водородом и окисью углерода. Так же хорошо и надежно работает двуокись церия в аппаратах, где происходит дегидрогенизация спиртов. Другое соединение элемента № 58 — его сульфат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — считают перспективным катализатором для серноокислого производства. Он намного ускоряет реакцию окисления сернистого ангидрида в серный.

В начале 60-х годов каталитическая активность соединений церия была продемонстрирована довольно необычным способом. Головки поршней автомобильного двигателя «Шевроле» покрыли керамическим материалом, который на 80% состоял из соединений редкоземельных элементов. Среди них, как сообщалось, преобладала окись церия. Во всем остальном опытный двигатель был идентичен серийным. Но — при его работе выделялось вдвое меньше несгоревших углеводородов, на 10–20% уменьшилось и количество образующейся окиси углерода. Когда появилась первая публикация об этом опыте, авторы ее утверждали, что, если бы редкоземельным катализатором были покрыты еще и головки цилиндров, результат оказался бы еще лучше.

Еще раньше керамику с добавкой редких земель пытались использовать в качестве теплозащиты в атомных реакторах. Здесь пути церия и его аналогов разошлись. Если соединения других лантанов, прежде всего самария, европия и гадолиния, интересны тем, что они активно захватывают тепловые нейтроны, то соединения

церия, обладая почти такими же химическими свойствами, в принципе пригодны как материалы горячей зоны: величина сечения захвата тепловых нейтронов атомами церия очень мала — втрое меньше, чем атомами железа, и в 60 тыс. раз меньше, чем гадолинием.

Церий и стекло

В атомной технике широко применяют и церийсодержащие стекла — они не тускнеют под действием радиации. Между прочим, участие в рецептурах специальных стекол — одна из многих ролей церия в стекольной промышленности. Его двуокись вводят в стекло как осветлитель и иногда как светло-желтый краситель. То же вещество — основной компонент полирита, самого эффективного порошка для полировки оптического и зеркального стекла. Полирит — коричневатый порошок, состоящий из окислов редкоземельных элементов. Окиси церия в нем не меньше 45%. Известно, что с переходом на полирит качество полировки значительно улучшилось. На заводе им. Ф. Э. Дзержинского, например, выход первосортного зеркального стекла после перехода на полирит увеличился в 10 раз! Выросла и производительность конвейера — за то же время полирит снимает примерно вдвое больше материала, чем другие полирующие порошки.

Двойная валентность

Уже упоминалось, что в соединениях церий склонен проявлять две валентности: $3+$ и $4+$. В последнем случае помимо трех электронов, которые должен отдавать элемент III группы, атом церия отдает, по-видимому, и второй электрон с четвертой от ядра оболочки, обозначаемой латинской буквой *N*. Часто он с четырьмя электронами расстается даже более охотно, чем с тремя.

В сухом воздухе церий воспламеняется при 320°C и сразу же превращается в желтый порошок двуокиси CeO_2 . Получить Ce_2O_3 — окись трехвалентного церия — намного труднее. Из CeO_2 она получается лишь при сильном прокаливании последней в токе водорода. В щелочной среде трехвалентный церий легко окисляется до четырехвалентного; в кислой же, наоборот, соединения четырехвалентного церия малоустойчивы. В таких усло-

виях они выступают как довольно сплывшие окислители. «Нестандартная» валентность помогает выделить церий из смеси с лантаном и лантаноидами.

Как правило, соединения церия по свойствам мало отличаются от аналогичных соединений лантана. Да и сам церий по комплексу свойств очень похож на лантан. Есть, правда, одна интересная деталь. На свойства металлического церия сильно влияет давление.

Если церий сжать до 7 тыс. атм, его кристаллическая решетка не перестраивается. Но объем цериевого образца при этом уменьшается намного сильнее, чем такого же образца лантана или неодима — примерно на четверть. Еще сильнее падает при этом электросопротивление церия. Полагают, что причина таких пертурбаций — электронные переходы: с $4f$ -подоболочки электрон переходит на $5d$ -подоболочку. Если до сжатия металл состоял из ионов Ce^{3+} и электронов, то теперь в электронном облаке находятся четырехвалентные ионы.

Химический портрет церия будет явно неполным, если не упомянуть о его комплексных соединениях. Комплексообразование характерно для всех лантаноидов и очень полезно. Именно комплексные соединения редкоземельных элементов разделяют на ионообменных колонках. Но церий и здесь первый, его комплексы изучены лучше всего.

ИЗОТОПЫ ЦЕРИЯ. Природных изотопов церия четыре: три стабильных с массовыми числами 136, 138 и 140, а вот четвертый изотоп этого элемента — церий-142 — многие исследователи считают слабо радиоактивным, рассматривая его как альфа-излучатель с огромным (порядка 10^{15} лет) периодом полураспада. Еще 20 изотопов церия получены искусственным путем. Их массовые числа — от 128 до 151. Есть среди них «долгожители»: бета-излучатель с периодом полураспада 284,5 суток — церий-144 — самый долгоживущий из изотопов церия.

ВМЕСТО ТЭС. Несколько лет назад синтезирован эффективный антидетонатор моторных топлив, способный заменить тетраэтилсвинец (ТЭС), являющийся одной из главных причин загрязнения атмосферы свинцом. На роль заменителя ТЭС предлагаются некоторые элементоорганические соединения церия, в частности 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионат церия.

ПРАЗЕОДИМ



Через два года после открытия лантановой земли Мозандеру удалось разделить и ее. Свойства двух полученных земель были чрезвычайно сходны, и потому элемент новой земли Мозандер назвал дидимом — от греческого διδῑμος, что означает — близнец, парный. Дидим оказался двумя близнецами; в 1882 г. после скрупулезного спектроскопического исследования

окиси дидима Браунер сообщил о ее неоднородности; а через три года Ауэр фон Вельсбах сумел аналитически разделить дидим на два элемента. Их назвали празеодимом — по-гречески πρασίνος — светло-зеленый — и неодимом (новый дидим).

Большинство солей празеодима действительно светло-зеленые, а сам металл внешне не отличить от лантана и церия — белый, покрытый окисной пленкой. Правда, окись празеодима на окислы церия и лантана не похожа — ни по внешнему виду, ни по строению. Окисление элемента № 59 приводит к образованию темно-серого, почти черного порошка состава Pr_6O_{11} , с молекулярной массой 1021,5.

Однако стеклянную массу этот серый порошок окрашивает в обычный для празеодима светло-зеленый цвет. Производство сортового стекла стало одним из немногих потребителей элемента № 59. Почему немногих, объясним чуть ниже. Здесь же отметим, что и многие «собратья» празеодима тоже стали необходимы этой отрасли промышленности. Его сосед слева по менделеевской таблице — церий придает стеклу светло-желтую окраску.

Аналогия между празеодимом и церием станет еще глубже, если вспомнить о том, что, как и церий, празеодим склонен проявлять валентность 4+, помимо обычной для всех лантаноидов валентности 3+.

Известны довольно многочисленные соединения четырехвалентного празеодима, например желтого цвета сульфат $\text{Pr}(\text{SO}_4)_2$, полученный при взаимодействии PrO_2 с концентрированной серной кислотой в токе сухого кислорода. В то же время такие простые соединения, как хлорид и нитрат четырехвалентного празеодима, в чистом

виде получить очень трудно. Нитрат четырехвалентного празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$ впервые получили лишь в смеси с $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, а устойчивые на воздухе хлорсодержащие соединения четырехвалентного празеодима долгое время были представлены лишь двумя солями: Cs_2PrCl_6 и Rb_2PrCl_6 . Обе эти соли, как и упоминавшийся выше сульфат, желтого цвета. Как видим, потеря еще одного электрона приводит и к изменению доминирующей окраски.

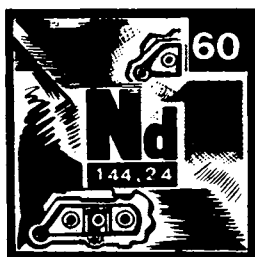
Очевидно, что получить соединения четырехвалентного празеодима довольно сложно, намного сложнее, чем аналогичные соединения церия, и все-таки сходство этих двух элементов очень велико. В то же время празеодим очень похож и на другой соседний элемент — неодим. Константы и свойства большинства соединений трехвалентного празеодима и трехвалентного неодима чрезвычайно близки.

Поскольку оба соседа элемента № 59 по периодической системе распространены значительно больше, чем он, то и применяют его намного реже их и обычно в смеси с неодимом или церием. Хотя элемент дидим официально был «закрыт» еще в прошлом веке, с этим термином можно встретиться до сих пор: природную смесь неодима с празеодимом называют так, как когда-то назвал ее Мозандер. Дидимовые стекла, хорошо задерживающие ультрафиолетовые лучи, используют в защитных очках. Эти стекла, кстати, почти бесцветны. Салициловокислый дидим — смесь соответствующих солей празеодима и неодима — входит в состав антисептического средства «дималь». В цветной металлургии для улучшения свойств некоторых сплавов тоже пользуются дидимом...

А вот по числу природных изотопов празеодим подобен тербию, гольмию и тулию. У всех этих лантаноидов лишь по одному стабильному изотопу. Массовое число природного изотопа празеодима 141. Радиоактивные изотопы элемента № 59 образуются в природе и в атомных реакторах при делении ядер урана. Между прочим, в реакторах образуется и стабильный празеодим-141 — один из «реакторных ядов». Но этот «яд» не очень сильный; по сечению захвата тепловых нейтронов ^{141}Pr намного уступает изотопам других лантаноидов, кроме церия.

Искусственные радиоактивные изотопы празеодима с массовыми числами 121, 129, 130, 132–140 и 142–151 короткоживущи.

НЕОДИМ



«Новый близнец» — второй по распространённости среди всех лантаноидов. Его в земной коре даже больше, чем самого лантана, — $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,8 \cdot 10^{-30} \%$ соответственно. Есть даже селективный неодимовый минерал — эпинит. В этот минерал входят окислы кальция, тория, тантала, ниобия, иттрия, лантана и лантаноидов, больше всего церия и неодима.

Природный неодим состоит из семи изотопов — с массовыми числами от 142 до 146, а также 148 и 150. Самый распространённый из них — неодим-142. Второй по распространённости изотоп — неодим-144 — слабо радиоактивен; период его полураспада $5 \cdot 10^{15}$ лет — величина на много порядков большая, чем возраст нашей планеты. А вот искусственные изотопы неодима, напротив, живут очень недолго. Время их жизни исчисляется в лучшем случае считанными днями.

Хорошо изучены многие соединения неодима, не отличающиеся единством окраски. Так, окись неодима Nd_2O_3 , — голубого цвета, его нитрат, бромид и иодид — сиреневого. Последний, правда, на свету разлагается и буреет — выделяется элементный иод. Нерастворимый в воде, а на холоде и в кислотах, трифторид неодима окрашен в розовый цвет, сульфид Nd_2S_3 — в зелёный, карбид — в коричнево-золотистый, а гексаборид NdB_6 — в синий. Не потому ли стеклам, содержащим не менее 4,3% окиси неодима, свойствен «александритовый эффект»? Как и этот драгоценный камень, неодимовое стекло меняет окраску в зависимости от освещения. Художественные изделия из сортового неодимового стекла советского производства не раз с успехом демонстрировались на международных выставках.

Неодимовое стекло используют не только для изготовления красивых ваз и художественных изделий. Применяется оно и в лазерной технике. Ион Nd^{3+} даёт лазерное излучение в инфракрасной области спектра. Для специальных стекол получают окись неодима чрезвычайно высокой чистоты — 99,996% Nd_2O_3 .

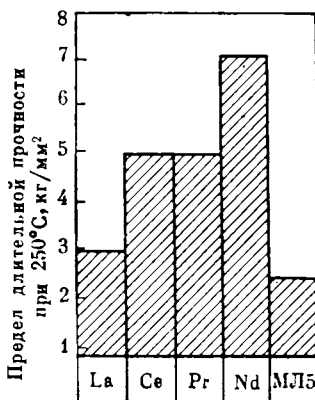
В общем не удивительно, что из всех соединений элемента № 60 самым важным стала его окись Nd_2O_3 . Она обладает комплексом превосходных физико-химических свойств и, кроме того, достаточно доступна. Важное применение нашла она, в частности, в электрических приборах — как диэлектрик, отличающийся минимальными коэффициентами теплового расширения.

Области применения других соединений элемента № 60 ограничены производством стекла, керамики, глазури.

Достаточно широко используется и сам неодим.

Из всех лантаноидов элемент № 60 лучше всего влияет на свойства магниевых, алюминиевых и титановых сплавов. В Советском Союзе созданы высокопрочные магниевые сплавы, легированные неодимом и цирконием. Предел длительной прочности при повышенных температурах у таких сплавов намного больше, чем у магниевых сплавов, легированных иными элементами. Об этом наглядно свидетельствует приведенная здесь диаграмма. Что же касается причин столь эффективного действия неодима, то, видимо, здесь лучше всего сослаться на мнение специалистов. Цитируем одну из серьезных научных статей о легировании неодимом. «1) Неодим обладает максимальной растворимостью в магнии, которая способствует наибольшему эффекту упрочнения сплава в результате термической обработки; 2) скорость диффузии неодима в магнии по сравнению с другими изученными редкоземельными металлами оказывается наименьшей — это служит причиной меньшей скорости разупрочнения сплава

Влияние 3%-ных добавок редкоземельных металлов на прочность магния. Для сравнения приведена величина предела длительной прочности сплава МЛ5, в который не входят редкоземельные элементы. Состав этого сплава: 8,5% Al, 0,5% Zn, 0,2% Mn, остальное — магний



при повышенных температурах, а следовательно, более высокой жаропрочности».

Алюминий, легированный неодимом, химически взаимодействует с пим. Образуются соединения состава NdAl и NdAl_2 . В итоге 5%-ная добавка неодима почти вдвое увеличивает предел прочности алюминия. Во много раз возрастает и твердость сплава. Эти закономерности установлены работниками Института металлургии АН СССР.

Подобным же образом неодим действует и на свойства титана: добавка 1,2% церия увеличивает предел прочности титана с 32 до 38–40 кг/мм², а примерно такая же добавка неодима — до 48–50 кг/мм².

Говорить о том, насколько важны в наше время сплавы на основе магния, алюминия и титана, вероятно, излишне. Безусловно благотворное влияние неодима на эти важные металлы — главное, чем сегодня интересен для металлургов элемент с атомным номером 60.

В последнее десятилетие чрезвычайно выросло значение элемента № 60 для лазерной техники. Концентрация ионов Nd^{3+} в стеклах, предназначенных для этой цели, достигает 6%. У стекол, применяемых в качестве лазерных материалов, есть два неоспоримых достоинства: уже упомянутая высокая концентрация активных частиц и возможность изготовления активных элементов больших размеров. Компоненты таких стекол очищают особо тщательно от примесей меди, железа, никеля, кобальта, а также редкоземельных самария, диспрозия и, как это ни странно, празеодима — вечного спутника и «близнеца» неодима.

Широко применяются в качестве лазерных материалов и алюмо-иттриевые гранаты, активированные неодимом. Лазеры с неодимом используются в экспериментах по управляемому термоядерному синтезу. Пришли они и в зарубежную военную технику — в качестве дальномеров. Мощные неодимовые лазеры перспективны в качестве одного из важных элементов спутниковой связи,

ПРОМЕТИЙ



Элемент № 61 — один из четырех искусственных нетрансурановых элементов. В природе этот элемент образуется в результате радиоактивного распада тяжелых ядер.

Обнаружить прометий в земной коре удалось лишь после того, как он был получен искусственным путем.

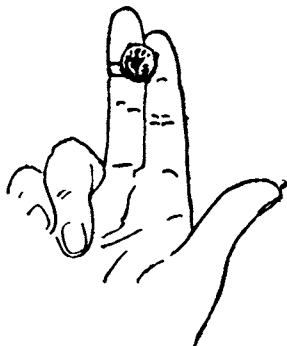
Элемент № 61 открывали и «закрывали» много раз, прежде чем в 1947 г. американские исследователи Маринский, Гленденин и Корцэлл действительно нашли его среди продуктов, образующихся в ядерном реакторе.

Сейчас известно 22 изотопа прометия. Все они радиоактивны. Самый долгоживущий из них — прометий-145 с периодом полураспада около 18 лет. Практически наиболее важен прометий-147 (период полураспада 2,64 года), который используют в миниатюрных атомных батареях, способных давать электроэнергию в течение нескольких лет, а также в радиоизотопных стимуляторах сердечной деятельности, слуховых аппаратах и часах.

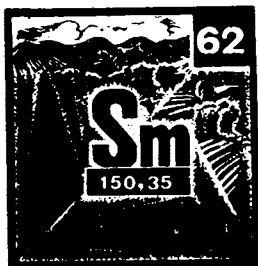
В прометиевой атомной батарее происходит двукратное преобразование энергии. Сначала излучение прометия заставляет светиться специальный люминесцирующий состав (фосфор), а эта световая энергия преобразуется в электрическую в кремниевом фотоэлементе. На одну батарейку расходуется всего 5 мг окиси прометия-147.

Особенность прометия-147 в том, что он практически не дает гамма-лучей, а дает лишь мягкое бета-излучение, задерживаемое даже тонким слоем фосфора и корпусом батарей.

Атомная батарейка на прометий-147 размером не больше пуговицы способна давать электроэнергию в течение многих месяцев и даже лет. В ней происходит двукратное преобразование энергии: сначала энергия излучения преобразуется в световую, а та в свою очередь — в электрическую



САМАРИЙ



В середине прошлого века на Урале был найден черный блестящий минерал. В большинстве книг по истории науки говорится, что этот минерал открыт русским горным инженером В. Е. Самарским.

Иное утверждают авторы популярной книги «От водорода до...?» П. Р. Таубе и Е. Н. Руденко: «В середине прошлого века на Алтае и Урале смотрителем горного округа был инженер В. Е. Самарский. Особыми талантами он не отличался. Однажды рабочие принесли ему найденный в Ильменских горах неизвестный минерал очень красивого бархатно-черного цвета. Присутствовавший при этом угодливый чиновник предложил назвать минерал в честь смотрителя горного округа самарским. «Находчивость» чиновника была одобрена, минерал «окрещен» и вошел в коллекцию... По названию минерала, в котором был открыт новый элемент, Лекок де Буабодрап назвал его самарием. Так было увековечено имя инженера Самарского, ничем не заслужившего такой чести».

История, как видим, забавная и — вымышленная от начала до конца. В действительности дело обстояло так (комментарий профессора С. А. Погодина). Еще в 1816 г. Берцелиус опубликовал анализ найденного в Швеции черного минерала, содержащего иттриевую землю, пятиокись тантала, окислы вольфрама, урана и некоторых других элементов. Через 23 года немецкий минералог Густав Розе описал подобный же минерал, найденный в Ильменских горах на Урале, и назвал его уранотанталом. А еще через семь лет, в 1846 г., московский химик Р. И. Герман переименовал этот минерал в иттроильменит, так как, по его мнению, в минерале был новый элемент ильмений. Однако не прошло и года, как профессор химии Берлинского университета Генрих Розе — брат Густава Розе — доказал, что, с одной стороны, в уранотантале преобладает не тантал, а похожий на него ниобий, а с другой, — что «ильмениевая кислота» Германа всего лишь смесь пятиокиси ниобия с трехокисью вольфрама. Поэтому оба предлагав-

шихся прежде названия минерала он считал неприемлемыми, неправильными.

Заканчивая сообщение о своих новых результатах, Розе писал: «Я предлагаю изменить название уранотантал в самарскит, в честь полковника Самарского, по благосклонности которого я был в состоянии производить над этим минералом все изложенные наблюдения» («Горный журнал», 1847, ч. II, кн. 4, с. 118). Поясним, что Василий Евграфович Самарский-Быховец (1803—1870) был с 1845 по 1861 г. начальником штаба Корпуса горных инженеров. Он предоставил Розе для исследования образцы черного уральского минерала. А притча об «угодливом чиновнике» — не более чем вымышленное литературное дополнение к истории...

Так или иначе первая глава истории элемента самария связана с Россией. Вторая — с Францией. В 1878 г. французский химик Делафонте выделил из самарскита окись дидима. В это время основным оружием искателей новых элементов уже был спектральный анализ. В спектре дидима, полученного из самарскита, Делафонте обнаружил две новые голубые линии. Решив, что они принадлежат новому элементу, он сразу же дал этому элементу название «деципий» — от латинского *decipio*, что значит обманывать.

Вскоре появились и другие сообщения о необычных спектральных линиях в окиси дидима. Окончательно подтвердил неоднородность этого вещества один из «укрепителей периодического закона», первооткрыватель галлия Лекок де Буабодран. Он, как и Делафонте, нашел две новые голубые линии, но эти линии отличались от линий деципия.

Лекок де Буабодран назвал новый элемент самарием, как бы лишний раз подчеркивая, что тот получен из самарскита. Произошло это в 1879 г.

Годом позже швейцарский химик Мариньяк при исследовании самарскита получил две фракции, одна из которых давала точно такой же спектр, как и элемент, открытый Лекоком де Буабодраном. Так было подтверждено открытие самария. Другая же фракция, как показал спектральный анализ, содержала новый элемент. В честь одного из первых исследователей редких земель, Юхана Гадолина, этот элемент был назван гадолинием. Деципий же вскоре «закрыли»: он оказался смесью самария с дру-

гими редкоземельными элементами, прежде всего с неодимом и празеодимом.

Элементный самарий был получен в начале XX в., но еще несколько десятилетий элемент № 62 не находил применения. Сегодня этот элемент (и его соединения) довольно важен для атомной энергетики. Самарию свойственно большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов — около 6500 барн. Это больше, чем у традиционных материалов регулирующих стержней атомных реакторов — бора и кадмия. Керамические материалы, в которые входит окись самария (порошок бледно-кремового цвета), стали использовать в качестве защитных материалов в реакторостроении.

В последние годы особое внимание ученых и практиков привлекло интерметаллическое соединение самария с кобальтом SmCo_5 , оказавшееся великолепным материалом для сильных постоянных магнитов. Кроме того, самарий вводят в состав стекол, способных люминесцировать и поглощать инфракрасные лучи.

Но не всегда самарий полезен.

В заметках о лантаноидах мы уже не раз упоминали о реакторных ядах — продуктах деления урана, которые препятствуют развитию цепной ядерной реакции и даже способны ее погасить. Физики считают, что из радиоактивных изотопов наибольшую опасность в качестве реакторного яда представляет ксенон-135, а из стабильных — изотоп самария с массовым числом 149. Сечение захвата тепловых нейтронов у самария-149 огромно — 66 тыс. барн. Лишь у двух изотопов гадолиния оно еще больше. Но в реакторе образуется больше самария, чем гадолиния. В среднем на долю самария-149 (не считая других изотопов этого элемента) приходится 1,3% всех осколков, а на долю гадолиния-155 вместе с гадолинием-157 — 0,5%.

С реакторными ядами борются разными способами. Иногда приходится даже на время останавливать реактор, чтобы распались ядра радиоактивных ядов. Но в борьбе со стабильным самарием-149 остановка реактора была бы бесполезной, даже вредной. Этот изотоп продолжал бы накапливаться и в выключенном реакторе, так как в него превращался бы другой «осколок» ядерного распада — прометий-149. Напротив, в работающем реакторе происходит как бы самоочищение: при поглощении

нейтрона самарий-149 превращается в самарий-150, который поглощает замедленные нейтроны намного хуже. Для реакторов на быстрых нейтронах самарий-149 неопасен — быстрые нейтроны его ядрами не захватываются.

И чтобы покончить с разговором об изотопах, укажем, что природный самарий состоит из семи изотопов с массовыми числами 144, 147, 148, 149, 150, 152 (самый распространенный изотоп) и 154. Самарий-147 альфа-активен, период его полураспада 10^{11} лет.

Но не только из-за самария-147 радиоактивен красивый минерал самарскит. В его состав наряду с редкими землями, кислородом, железом, танталом и ниобием входит уран...

Из соединений самария интерес для практики (даже сугубо научной практики) пока представляют немногие. Обычные трехвалентные соединения этого элемента мало чем отличаются от соответствующих соединений других, более доступных элементов редкоземельного ряда. Исключение составляет, пожалуй, лишь трибромид самария SmBr_3 — самое легкоплавкое вещество из всех редкоземельных бромидов.

Известны и такие соединения, в которых элемент № 62 проявляет валентность $2+$. Это, в частности, малорастворимый в воде дифторид SmF_2 и кристаллический оранжевого цвета сульфат SmSO_4 . Последний интересен тем, что при его растворении в разбавленных кислотах из них выделяется водород.

Таким образом, можно сделать вывод: пока для техники самарий важнее, чем все его соединения, вместе взятые. Если, конечно, не считать упоминавшееся выше соединение — сплав с кобальтом.

ЕВРОПИЙ



Последний редкоземельный элемент цериевой подгруппы — европий — так же, как и его соседи по таблице Менделеева, входит в число наиболее сильных поглотителей тепловых нейтронов. На этом базируется его применение в атомной технике и технике защиты от излучений.

В качестве материала противонейтронной защиты элемент № 63 интересен тем, что его природные изотопы ^{151}Eu и ^{153}Eu , поглощая нейтроны, превращаются в изотопы, у которых почти так же велико сечение захвата тепловых нейтронов.

Радиоактивный европий, полученный в атомных реакторах, использовали при лечении некоторых форм рака.

Важное значение приобрел европий как активатор люминофоров. В частности, окись, окисульфид и ортованадат иттрия YVO_4 , используемые для получения красного цвета на телевизионных экранах, активируются микропримесями европия. Имеют практическое значение и другие люминофоры, активированные европием. Основу их составляют сульфиды цинка и стронция, фториды натрия и кальция, силикаты кальция и бария.

Известно, что европием, отделенным от других лантаноидов, пытались легировать некоторые специальные сплавы, в частности сплавы на основе циркония.

Элемент № 63 не во всем подобен другим редкоземельным элементам. Европий — самый легкий из лантаноидов, его плотность всего $5,245 \text{ г/см}^3$. У европия же наибольшие из всех лантаноидов атомный радиус и атомный объем. С этими «аномалиями» свойств элемента № 63 некоторые исследователи связывают и тот факт, что из всех редкоземельных элементов европий — наименее устойчивый к корродирующему действию влажного воздуха и воды.

Реагируя с водой, европий образует растворимое соединение $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оно желтого цвета, но при хранении постепенно белеет. По-видимому, здесь происходит дальнейшее окисление кислородом воздуха до Eu_2O_3 .

Как мы уже знаем, в соединениях европий бывает двух- и трехвалентным. Большинство его соединений — белого

цвета обычно с кремовым, розоватым или светло-оранжевым оттенком. Соединения европия с хлором и бромом светочувствительны.

Как известно, трехвалентные ионы многих лантаноидов могут быть использованы, подобно иону Cr^{3+} в рубине, для возбуждения лазерного излучения. Но из всех их только ион Eu^{3+} дает излучение в воспринимаемой человеческим глазом части спектра. Луч европиевого лазера — оранжевый.

Откуда происходит название элемента № 63, понять нетрудно. Что же до истории открытия, то открывали его трудно и долго.

В 1886 г. французский химик Демарсэ выделил из самариевой земли новый элемент, который был, по-видимому, не чистым европием. Но его опыт воспроизвести не удалось. В том же году англичанин Крукс обнаружил новую линию в спектре самарскита. С подобным же сообщением выступил через шесть лет Лекок де Буабодран. Но все данные о новом элементе были в какой-то мере шаткими.

Демарсэ проявил характер. Он потратил на выделение нового элемента из самариевой земли несколько лет и, приготовив, наконец (это было уже в 1896 г.), чистый препарат, ясно увидел спектральную линию нового элемента. Первоначально он обозначил новый элемент греческой заглавной буквой «сигма» — Σ . В 1901 г. после серии контрольных экспериментов этот элемент получил свое нынешнее название.

Металлический европий впервые был получен лишь в 1937 г.

ГАДОЛИНИЙ



Элемент № 64, гадолиний, открыт в 1880 г. Первооткрыватель этого элемента — швейцарский химик Жап Шарль Галиссар де Мариньяк (1817—1894) — долгое время работал во Франции. Общие научные интересы — редкие земли и спектральный анализ — сблизили его с Лекоком де Буабодраном. Именно Лекок де Буабодран, с согласия Мариньяка,

назвал гадолиниевой открытую им новую землю. А через два года после смерти Мариньяка был впервые получен в относительно чистом виде элементный гадолиний. Между прочим, это был первый случай в истории науки, когда химический элемент назвали в память об ученом — Юхане Гадолине, одном из первых исследователей редких земель. Лишь через 64 года появится второй элемент-памятник — кюрий, а затем эйнштейний, фермий, менделевий...

На первый взгляд, по физическим и химическим свойствам гадолиний ничем не отличается от других редкоземельных металлов. Он — светлый, незначительно окисляющийся на воздухе металл — по отношению к кислотам и другим реагентам ведет себя так же, как лантан и церий. Но с гадолия начинается иттриевая подгруппа редкоземельных элементов, а это значит, что на электронных оболочках его атомов должны быть электроны с антипараллельными спинами.

Всего один дополнительный электрон появился в атоме гадолия по сравнению с атомом предыдущего элемента, европия. Он, этот добавочный электрон, попал на вторую снаружи оболочку, а первые пять электронных «слоев», в том числе и развивающаяся у большинства лантаноидов оболочка N , у атомов европия и гадолия построены одинаково. Всего один электрон и один протон в ядре, но как преобразуют они некоторые свойства очередного лантаноида!

Прежде всего, гадолию свойственно наивысшее среди всех элементов сечение захвата тепловых нейтронов: 46 тыс. барн — такова эта величина для природной смеси изотопов гадолия. А у гадолия-157 (его доля в при-



Профессор химии, швейцарский ученый Жан Шарль Галиссар де Мариньяк (1817—1894) был видным теоретиком и экспериментатором. Он занимался определением и уточнением атомных весов и реакционной способности элементов, исследовал озон, вольфрамовую кислоту, производные нафталина... Наибольшую известность Мариньяку принесло открытие в 1880 г. нового редкоземельного элемента гадолиния. На правом рисунке — почтовая марка, выпущенная в Финляндии в 1960 г. в честь 200-летия со дня рождения одного из первых исследователей редких земель Юхана (Иоганна) Гадоллина. В ее левом нижнем углу воспроизведена клетка элемента № 64 в таблице Менделеева

родной смеси — 15,68%) сечение захвата превышает 150 тыс. барн. Это «рекордсмен» среди всех стабильных изотопов.

Столь большое сечение захвата даст возможность применять гадолиний при управлении цеппой ядерной реакцией и для защиты от нейтронов. Правда, активно захватывающие нейтроны изотопы гадолиния (^{157}Gd и ^{155}Gd) в реакторах довольно быстро «выгорают» — превращаются в «соседние» ядра, у которых сечение захвата на много порядков меньше. Поэтому в конструкциях регулирующих стержней с гадолинием могут конкурировать другие редкоземельные элементы, прежде всего самарий и европий.

Тем не менее еще в начале 60-х годов управляющие

стержни для некоторых атомных реакторов в США начали делать из пержавеющей стали с присадками гадолиния. Видимо, это давало какие-то технические или экономические преимущества.

Элементу № 64 свойственно не только высокое сечение захвата, но и хорошая совместимость с другими компонентами черных металлов. Поэтому в них можно, не утрачивая однородности, вводить до 30% гадолиния.

Столь же однородны сплавы гадолиния с титаном (до 20% Gd). Церий же, к примеру, растворяется в титане в 40 раз хуже. А редкоземельные металлы хорошо легируют сплавы не только на магниевой, но и на титановой основе. Улучшать свойства титана (когда это пужно — они и так достаточно хороши) приходится именно гадолинием. Пятипроцентная добавка элемента № 64 заметно повышает прочность и предел текучести сплавов на титановой основе.

Выходит, что не только рекордными сечениями захвата знаменит гадолиний!

А еще у него максимальное по сравнению со всеми другими лантаноидами удельное электрическое сопротивление — примерно вдвое больше, чем у его аналогов. И удельная теплоемкость гадолиния на 20% (при 25° С) превышает удельную теплоемкость лантана и церия. Наконец, магнитные свойства ставят элемент № 64 в один ряд с железом, кобальтом и никелем. В обычных условиях, когда лантан и другие лантаноиды парамагнитны, гадолиний — ферромагнетик, причем даже более сильный, чем никель и кобальт. Но железо и кобальт сохраняют ферромагнитность и при температуре порядка 1000 К, никель — 631 К. Гадолиний же теряет это свойство, будучи нагрет всего до 290 К (17° С).

Необычны магнитные свойства и у некоторых соединений гадолиния. Его сульфат и хлорид (гадолиний, кстати, всегда трехвалентен), размагничиваясь, заметно охлаждаются. Это свойство использовали для получения сверхнизкой температуры. Сначала соль $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ помещают в магнитное поле и охлаждают до предельно возможной температуры. А затем дают ей размагнититься. При этом запас энергии, которой обладала соль, еще уменьшается, и в конце опыта температура кристаллов отличается от абсолютного нуля всего на одну тысячную градуса.

В области сверхнизких температур открыто еще одно применение элемента № 64. Сплав гадолиния с церием и рутением в этих условиях приобретает сверхпроводимость и в то же время обнаруживает слабый ферромагнетизм. Таким образом, для магнетохимии представляют непреходящий интерес и сам гадолиний, и его соединения, и сплавы. Другой сплав гадолиния — с титаном применяют в качестве активатора в стартерах люминесцентных ламп. Этот сплав впервые получен в нашей стране.

Несколько слов о других практически важных соединениях элемента № 64. Окись гадолиния Gd_2O_3 используют как один из компонентов железо-иттриевых ферритов. Люминофоры с окисульфидом гадолиния позволяют получать наиболее контрастные рентгеновские снимки. Молибдат гадолиния — компонент галлий-гадолиниевых гранатов. Эти материалы представляют большой интерес для оптоэлектроники. А селенид гадолиния Gd_2S_3 обладает полупроводниковыми свойствами.

Вероятно, заканчивая, следует указать общее число известных сейчас изотопов гадолиния. Все-таки сегодняшнему читателю он интересен прежде всего как «атомный» элемент.

Известно 20 изотопов элемента № 64 с массовыми числами от 143 до 162. Стабильных из них шесть — с массовыми числами 154, 155, 156, 157, 158 и 160, а природных — семь, та же шестерка плюс слабо излучающий альфа-частицы гадолиний-152. Доля его в природной смеси изотопов невелика — 0,2%, а период полураспада, напротив, весьма протяжен — 10^{14} лет.

Из радиоактивных изотопов гадолиния интерес для науки представляют прежде всего гадолиний-153 с периодом полураспада 236 суток, причем распадается он путем электронного захвата, и гадолиний-159, который, напротив, испускает электроны с периодом полураспада всего 18 часов. Этот изотоп образуется в атомных реакторах; иногда атомы гадолиния-159 используют в качестве своеобразной радиоактивной метки. В целом же значение стабильных изотопов гадолиния для атомной энергетики намного больше, чем радиоактивных.

ТЕРБИЙ



Элемент № 65. В природе существует в виде одного-единственного стабильного изотопа тербий-159. Элемент редкий, дорогой и используемый пока главным образом для изучения его же собственных свойств. Весьма ограниченно соединения тербия используют в люминофорах, лазерных материалах и ферритах.

Искусственных изотопов тербия получено довольно много: их массовые числа от 146 до 164, исключая стабильный тербий-159. Все эти шестнадцать изотопов не отличаются долгожительством: самый длинный период полураспада у тербия-157 — больше 100 лет. Тербий-160, получаемый из стабильных тербия-159 и гадолиния-160 в результате ядерных реакций, нашел практическое применение в качестве радиоизотопного индикатора. Период полураспада этого изотопа 72,3 дня.

Своеобразны магнитные свойства тербия: при обычных условиях он — парамагнетик, но при охлаждении до -54°C и ниже приобретает ферромагнитные свойства. В остальном же этот металл достаточно зауряден: серебристо-белого цвета, при нагревании покрывается окисной пленкой...

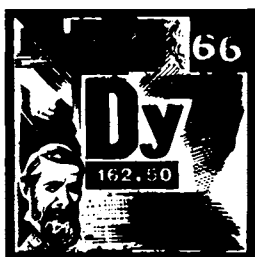
Темно-коричневый порошок окиси тербия имеет состав Tb_2O_3 или $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TbO}_2$. Это значит, что при окислении часть атомов тербия отдает по три электрона, а другая часть — по четыре. Как и окисел празеодима Pr_6O_{11} , это вещество следует рассматривать как промежуточное соединение между двумя «чистыми» окислами тербия: Tb_2O_3 и TbO_2 . Эти вещества химикам также удалось получить — сначала Tb_2O_3 , а затем, окисляя его атомарным кислородом, и TbO_2 . Изучены они, разумеется, значительно хуже, чем промежуточный окисел, образующийся «естественным путем» (чтобы реакция окисления шла быстро, тербий достаточно нагреть до 180°C).

Из других соединений тербия интерес для химика представляют его хлориды и фториды. Фторид четырехвалентного тербия TbF_4 , образующийся из TbF_3 под действием элементного фтора, абсолютно бесцветен. Треххлористый тербий TbCl_3 — самое легкоплавкое соедине-

ние из всех галогенидов редкоземельных элементов — плавится при температуре ниже 600°C .

История тербия — достаточно путаная. В течение полувека существование этого элемента не раз брали под сомнение, несмотря на то, что первооткрывателем тербия был такой авторитет в химии редких земель, как Карл Мозандер. Это он разделил в 1843 г. иттриевую землю на три — иттриевую, тербиевую и эрбиевую. Но такие известные ученые XIX в., как Бунзен и Клеве, нашли в иттриевой земле лишь два окисла и считали сомнительным существование третьей — тербиевой земли. Позже Лекок де Буабодран обнаружил тербий (вместе с гадолинием и самарием) в псевдоэлементе мозандрии. Однако затем маститый ученый сам запутался, придя к выводу, что существует не один тербий, а несколько элементов — целая группа тербинов... Словом, путаницы было хоть отбавляй. И лишь в начале XX в. известный французский химик Жорж Урбен получил, наконец, чистые препараты тербия и положил конец спорам. Соли тербия оказались — таки розовыми, как и утверждал Мозандер.

ДИСПРОЗИЙ



Диспрозий — один из самых распространенных элементов иттриевой подгруппы. В земной коре его в 4,5 раза больше, чем вольфрама. Выглядит он так же, как и остальные члены редкоземельного семейства, проявляет валентность 3+, окраска окиси и солей — светло-желтая, обычно с зеленоватым, реже с оранжеватым оттенком.

Название этого элемента происходит от греческого *δυσπρόσιτος*, что означает «труднодоступный». Название элемента № 66 отразило трудности, с которыми пришлось столкнуться его первооткрывателю. Окисел этого элемента — землю диспрозию — открыл Лекок де Буабодран спектроскопически, а затем выделил ее из окиси иттрия. Произошло это в 1886 г., а через 20 лет Урбен получил диспрозий в относительно чистом виде.

Однако более или менее точно определить основные физико-химические константы этого элемента удалось лишь после того, как А. Н. Даане и Ф. Спендинг разработали двухстадийный способ получения элементного диспрозия. Сначала окись диспрозия превращают во фторид, на который затем воздействуют металлическим кальцием при быстром нагревании до 1500° С. Таким способом получают серебристо-белый пластичный металл с плотностью 8,5 г/см³, который плавится при 1407° С. Сейчас в нашей стране получают кальцийтермический диспрозий чистотой 99,76%.

Среди прочих лантаноидов диспрозий мало чем выделяется. Правда, ему, как и гадолинию, при определенных условиях свойствен ферромагнетизм, но только при низкой температуре.

Природный диспрозий состоит из семи стабильных изотопов с массовыми числами 156, 158, 160, 161, 162 и 163 и 164. Самый тяжелый изотоп распространеннее других (его доля в природной смеси 28,18%), а легчайший — самый редкий (0,0524%).

Радиоактивные изотопы диспрозия короткоживущи, за исключением диспрозия-159 (его период полураспада 134 дня). Получается он из диспрозия-158 под действием

нейтронов. Используется и другой радиоактивный изотоп диспрозия — с массовым числом 165 — в качестве радиоактивного индикатора при химических исследованиях. Этот же изотоп, кстати, имеет самое большое сечение захвата тепловых нейтронов среди всех изотопов элемента № 66 — 2600 барн.

Для атомной энергетики диспрозий представляет ограниченный интерес, поскольку сечение захвата тепловых нейтронов у него достаточно велико (больше 1000 барн) по сравнению с бором или кадмием, но намного меньше, чем у некоторых других лантаноидов — гадолиния, самария... Правда, диспрозий более тугоплавок, чем они, и это в какой-то мере уравнивает шансы.

Практическое применение диспрозия, естественно, пока ограничено. В небольших количествах диспрозий и некоторые его соединения входят в состав фосфоров, магнитных сплавов, специальных стекол. Специалисты считают, что в будущем этот элемент может быть использован в радиоэлектронике и химической промышленности (в качестве катализатора).

В литературе встречались сообщения о диспрозиевых добавках (вместе с эрбием и самарием) к сплавам на основе циркония. Такие сплавы намного лучше, чем чистый цирконий, поддаются обработке давлением. Сообщалось также о легировании динка диспрозием. Но, видимо, дальше опытов дело пока не пошло.

А вот о «нежном» диспрозиевом лазере, излучающем волны длиной всего 2,36 мкм, известно, что его применяют в медицинской практике для лечения глаукомы и злокачественных заболеваний кожи.

Лампы с диспрозием дают свет, спектр которого наиболее близок к спектру солнечного света, и такие лампы тоже уже работают.

ГОЛЬМИЙ



На VIII Менделеевском съезде (1958 г.) выступил известный немецкий ученый, один из первооткрывателей рения, Вальтер Ноддак. Но рению был посвящен его доклад. «Техническое разделение и получение в чистом виде редкоземельных элементов семейства иттрия» — так была сформулирована тема.

Ноддак рассказал, в частности, что ему пришлось проделать 10 тыс. фракционных кристаллизаций для того, чтобы выделить 10 мг чистой окиси гольмия... Сейчас методами жидкостной экстракции и ионного обмена получают сотни килограммов окиси гольмия чистотой более 99,99%.

Для соединений элемента № 67, элемента рассеянного и редкого, характерна желтая окраска различных оттенков. Пока эти соединения используют только в исследовательских целях.

Правда, несколько лет назад в печати промелькнуло сообщение, что ион Ho^{3+} может быть употреблен для возбуждения лазерного излучения в инфракрасной области (длина волны 2,05 мкм). Но подобными же свойствами обладают ионы других лантаноидов — разница лишь в длине излучаемых волн.

Гольмий — идеальный парамагнетик, но подобные магнитные свойства и у большинства редкоземельных элементов.

Моноизотопность природного гольмия (весь он состоит из атомов с массовым числом 165) тоже не делает элемент № 67 уникальным. Установлено, что соединения гольмия можно использовать в качестве катализаторов, но и другим лантаноидам свойственна каталитическая активность...

Таким образом, получается, что пока элемент № 67 «не нашел своего лица».

Как считают большинство историков науки, гольмий открыт шведским химиком Клеве в 1879 г. Клеве, продолжая разделять компоненты окиси иттрия, выделил из окиси эрбия аналогичные соединения иттербия, тулия и гольмия. Правда, в те же годы (1878–1879) швейцарец Сорэ

Профессор Упсальского университета, шведский химик и спектроскопист Пер-Теодор Клеве (1840—1903) открыл в эрбии Мозандера три элемента — собственно эрбий, гольмий и тулий. Клеве известен также фундаментальными исследованиями платины, хрома, соединений ряда нафталина, а также тем, что был убежденным противником теории электролитической диссоциации. Что ж, и большим ученым свойственно иногда ошибаться...



исследовал спектры эрбиевой земли и обнаружил раздвоение некоторых спектральных линий.

Он обозначил новый элемент индексом X; но лишь позже стало известно, что найденные ими новые линии принадлежат гольмию. Название элементу № 67 дал Клеве: Holmia — так пишется по-латыни старинное название Стокгольма.

Несколько слов о радиоактивных изотопах гольмия. Их известно много — 20 с массовыми числами от 150 до 170. Напомним, что лишь гольмий-165 стабилен. В природе в микроколичествах встречается и радиоактивный гольмий-163. Он образуется как продукт облучения нейтронами атомов соседнего с гольмием элемента — эрбия — и имеет период полураспада около 500 лет.

Практического применения радиоизотопы гольмия пока не нашли.

ЭРБИЙ



Оксид эрбия Карл Мозандер выделил из иттриевой земли в 1843 г.

Впоследствии эта розовая окись стала источником, из которого «почерпнули» еще два новых редкоземельных элемента — иттербий и тулий.

Кроме розовой окраски большинства соединений, в том числе окиси Er_2O_3 , эрбий почти ничем не отличается от прочих лантаноидов иттриевой группы. Пожалуй, лишь несколько большие прочность и твердость выделяют этот элемент среди других лантаноидов. Предел прочности эрбия на сжатие — 78 кг/мм^2 .

Вместе с лютецием и тулием эрбий принадлежит к числу самых тяжелых лантаноидов — его плотность больше 9 кг/см^3 .

Основная область применения эрбия сегодня — это изготовление сортового окрашенного стекла. Кроме того, стекла, в составе которых есть эрбий, отлично поглощают инфракрасные лучи.

В числе потенциальных областей применения элемента № 68 — атомная энергетика (регулирующие стержни), светотехника (активатор фосфоров), производство ферритов и магнитных сплавов, лазеры. Здесь уже используют оксид эрбия с примесью тулия.

В 1977 г. появились сообщения о том, что соединение состава ErRh_2B_4 при температуре $8,6 \text{ К}$ переходит в сверхпроводящее состояние, а при $0,9 \text{ К}$ теряет это свойство. Любопытно, конечно, но рассчитывать на практическое применение боридов редчайших эрбия и родия вряд ли приходится.

Не нашли практического применения и радиоактивные изотопы эрбия, хотя известно их много — 17. Это не считая шести стабильных, из которых самый распространенный — эрбий-166, доля которого в природной смеси изотопов этого элемента — чуть больше одной трети.

ТУЛИЙ



Thule — так во времена Римской империи называли Скандинавию, север Европы. Тулием назван элемент, открытый Клеве в 1879 г. Сначала Клеве нашел новые спектральные линии, а затем первым выделил из гадолинита бледно-зеленую окись элемента № 69.

По данным академика А. П. Виноградова, тулий — самый редкий (если не считать прометия) из всех редкоземельных элементов. Содержание его в земной коре $8 \cdot 10^{-5}\%$. По тугоплавкости тулий второй среди лантаноидов: температура его плавления $1550-1600^\circ\text{C}$ (в справочниках приводятся разные величины; дело, видимо, в неодинаковой чистоте образцов). Лишь лютетию уступает он и по температуре кипения.

Несмотря на минимальную распространенность, тулий нашел практическое применение раньше, чем многие более распространенные лантаноиды. Известно, например, что микропримеси тулия вводят в полупроводниковые материалы (в частности, в арсенид галлия) и в материалы для лазеров. Но, как это ни странно, важнее, чем природный стабильный тулий (изотоп ^{169}Tm), для нас оказался радиоактивный тулий-170.

Тулий-170 образуется в атомных реакторах при облучении нейтронами природного тулия. Этот изотоп с периодом полураспада 129 дней излучает сравнительно мягкие гамма-лучи с энергией 84 Кэв (энергия жесткого гамма-излучения измеряется не килоэлектронвольтами, а Мэв — миллионами электронвольт).

На основе этого изотопа были созданы компактные рентгенопросвечивающие установки, имеющие массу преимуществ перед обычными рентгеновскими аппаратами. В отличие от них тулиевые аппараты не нуждаются в электропитании, они намного компактнее, легче, проще по конструкции. Миниатюрные тулиевые приборы пригодны для рентгенодиагностики в тех тканях и органах, которые трудно, а порой и невозможно просвечивать обычными рентгеновскими аппаратами.

Гамма-лучами тулия просвечивают не только живые ткани, но и металл. Тулиевые гамма-дефектоскопы очень

удобны для просвечивания тонкостенных деталей и сварных швов. При работе с образцами толщиной не больше 6 мм эти дефектоскопы наиболее чувствительны. С помощью тулия-170 были обнаружены совершенно незаметные письмена и символические знаки на бронзовой прокладке ассирийского шлема IX в. до н. э. Шлем обернули фотопленкой и стали просвечивать изнутри мягкими гамма-лучами тулия. На проявленной пленке появились стертые временем знаки...

Кроме дефектоскопов, препараты тулия-170 используют в приборах, называемых мутнометрами. По рассеянию гамма-лучей этими приборами определяют количество взвешенных частиц в жидкости.

Для тулиевых приборов характерны компактность, надежность, быстрое действие. Единственный их недостаток — сравнительно малый период полураспада тулия-170. Но тут уж, как говорится, ничего не попишешь.

Исследовательские приборы и аппаратура с радиоактивным тулием в нашей стране выпускаются уже больше двадцати лет. Они надежно служат науке и практике. Правда, кроме тулия-170 и в меньшей мере тулия-171, радиоактивные изотопы тулия (а всего их известно 24, с массовыми числами от 152 до 176) на практике не используются.

В 1981 г. на нейтроннодефицитных изотопах тулия и лютеция был открыт новый вид радиоактивного распада — протонный распад из основного состояния. Но вряд ли эти изотопы и это явление принесут практическую пользу кому-нибудь, кроме физиков.

ИТТЕРБИЙ



И снова элемент, о котором почти нечего рассказывать. Если шведскому местечку Иттербю повезло в том смысле, что его название запечатлелось в именах четырех химических элементов, то сами эти элементы, исключая иттрий, можно отнести к разряду наименее интересных. Иттербию, правда, свойственны некоторые отклонения от редкоземельного стандарта.

В частности, он способен проявлять валентность $2+$, и это помогает выделить иттербий из природной редкоземельной смеси.

Из всех лантаноидов он больше всего похож на европий: малые атомный объем и атомный радиус, пониженные (по сравнению с другими лантаноидами) плотность и температура плавления — все это свойственно европию и иттербию. Зато электропроводность у иттербия почти втрое больше, чем у других лантаноидов, включая европий.

Оксид иттербия и его соли — белого цвета.

Практическое применение этого элемента ограничено некоторыми специальными сплавами, главным образом на алюминиевой основе. Кроме того, смесь оксидов иттербия и иттрия добавляют в огнеупоры на основе двуокиси циркония. Такая добавка стабилизирует свойства огнеупоров.

Открыт иттербий в 1878 г. Мариньяком в окиси эрбия.

Коротко об изотопах иттербия. Всего их известно 27, с массовыми числами от 152 до 178; стабильных, существующих в природе, изотопов у этого элемента семь, самый распространенный — иттербий-174. Радиоактивные изотопы иттербия нашли применение в медицинских исследованиях. Комплексное соединение иттербия-169 с этилендиаминтетрауксусной кислотой помогает медикам диагностировать на ранней стадии опухоли головного мозга, а также исследовать функции почек. Считается, что такая «метка» дает меньшую лучевую нагрузку на организм, чем обычно применяемые для тех же целей радиоактивные изотопы иода и ртути.

ЛЮТЕЦИЙ



А это старушка, седая и строгая,
Которая доит корову безрогую,
Лягнувшую старого пса без хвоста,
Который за шиворот треплет кота,
Который пугает и ловит синицу,
Которая часто ворует пшеницу,
Которая в темном чулане хранится
В доме,
Который построил Джек...

Эти детские стихи приходят на память, когда пытаешься коротко пересказать историю открытия элемента № 71 — лютеция. Судите сами:

новая редкоземельная окись — лютеция — выделена Жоржем Урбенom в 1907 г. из иттербиевой земли, которая в 1878 г. выделена Мариньяком из эрбиевой земли,

которая в 1843 г. выделена Мозандером из иттриевой земли,

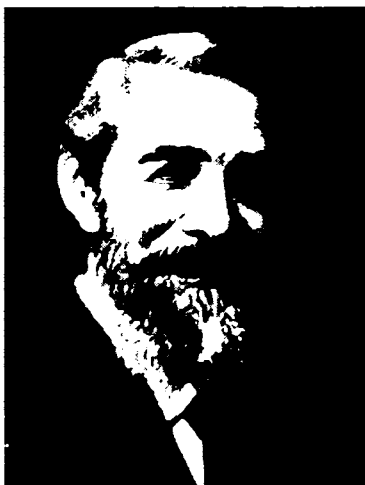
которая открыта Эксбергом в 1797 г. в минерале гадолините.

Название нового элемента Урбен произвел от Lutetia — старинного латинского названия столицы Франции Парижа (видимо, в противовес гольмю).

Приоритет Урбена оспаривал Ауэр фон Вельсбах, который открыл элемент № 71 несколькими месяцами позже и назвал его кассиопеем. В 1914 г. Международная комиссия по атомным весам вынесла решение именовать элемент все-таки лютецием, но еще много лет в литературе, особенно немецкой, фигурировало название «кассиопей».

Лютеций — последний лантаноид, самый тяжелый (плотность $9,849 \text{ г/см}^3$), самый тугоплавкий (температура плавления $1700 \pm 50^\circ \text{C}$), самый, пожалуй, труднодоступный и один из самых дорогих. Во время кризиса, охватившего капиталистические страны в 70-х годах, цены на золото мало того что выросли, они еще и колебались в очень широких пределах. Но вот что интересно: всегда и при всех обстоятельствах, при всех скачках цен на золото лютеций оставался дороже, чем оно, хотя нужен он в основном для изучения свойств самого лютеция...

Жорж Урбен (1872—1938) — французский химик, один из самых авторитетных специалистов по редким землям. Сам он, однако, открыл лишь один редкоземельный элемент — лютеций, последний из лантаноидов. По разнообразию интересов Урбена можно сравнить с Александром Порфирьевичем Бородиным. Урбен был не только известным химиком, но и живописцем, скульптором и музыкантом



Из соединений элемента № 71 выделяется, пожалуй, лишь его трифторид — как наименее тугоплавкое соединение из всех трифторидов редкоземельных элементов. Вообще-то температурные характеристики галогенидов редкоземельных элементов изменяются закономерно, но характерно, что при «полегчании» аниона минимум температуры плавления все время смещается вправо по ряду лантаноидов. Самый легкоплавкий иодид — у празеодима, бромид — у самария, хлорид — у тербия и, наконец, фторид — у лютеция.

В полном соответствии с правилом лантаноидного сжатия атом лютеция имеет наименьший среди всех лантаноидов объем, а ион Lu^{3+} — минимальный радиус, всего 0,99 Å. По остальным же характеристикам и свойствам лютеций мало отличается от других лантаноидов.

Природный лютеций состоит всего из двух изотопов — стабильного лютеция-175 (97,412%) и бета-активного лютеция-176 (2,588%) с периодом полураспада 20 млрд. лет. Так что за время существования нашей планеты количество лютеция слегка уменьшилось. Искусственным путем получен еще 21 радиоактивный изотоп последнего из лантаноидов. Самый долгоживущий из них — лютеций-173 с периодом полураспада около 500 дней, Правда, изомер лютеция-173 «живет» дольше — 600 дней, но в основном

состоянии этот изотоп более короткоживущий. Ну а самый короткоживущий из изотопов лютеция это, очевидно, открытый лишь в 1981 г. лютеций-151. Он же был, кстати, первым изотопом, распадающимся путем протонного излучения из основного состояния. Новый вид радиоактивного распада западногерманские физики наблюдали лишь после того, как им удалось получить этот нейтронодефицитный изотоп.

Некоторые изотопы последнего лантаноида впервые получили и исследовали ученые Объединенного института ядерных исследований в Дубне.

Из других атомных разновидностей элемента № 71 некоторый интерес представляет изомер лютеция-176, который может быть использован для определения содержания лютеция в соединениях редкоземельных элементов методом активационного анализа. Получают лютеций-176 (изомер) из природного лютеция в пейтронных потоках ядерных реакторов. Период полураспада изомера во много раз меньше, чем у изотопа ^{176}Lu в основном состоянии; он равен всего 3,71 часа.

Практического значения элемент № 71 пока не имеет. Известно, однако, что добавка лютеция положительно влияет на свойства хрома. Не исключено, что по мере того как лютеций будет становиться доступнее, его удастся использовать как катализатор или как активатор люминофоров или в лазерах, одним словом, там, где успешно работают его «собратья» по лантаноидной «команде».

★

Вот и закончены рассказы о лантаноидах — элементах, которым всем без исключения прочат большое будущее. Как говорится, поживем — увидим, но для оптимизма есть основания. Если бы Мариньяку, Лекоку де Буабодрану, Клеве, Ауэру фон Вельсбаху, Демарсэ и другим выдающимся исследователям редких земель, жившим в конце XIX — начале XX в., сказали, что большинство открытых ими элементов во второй половине XX в. приобретет большое практическое значение, то первооткрыватели, наверное, не поверили бы этому утверждению. Кроме, быть может, Урбена — он ведь был не только химиком, но и художником...

ГАФНИЙ



Гафний — элемент молодой. Человечество знакомо с ним немного больше 50 лет. К началу 20-х годов нашего столетия из 89 существующих в природе элементов оставались неоткрытыми только три — и среди них элемент № 72, будущий гафний.

Элементы периодической системы с очень близкими химическими свойствами называют аналогами. Наиболее

ярким примером химической аналогии элементов может служить сходство циркония и гафния. До сих пор не найдено реакции, в которую вступал бы один из них и не вступал другой. Это объясняется тем, что у гафния и циркония одинаково построены внешние электронные оболочки. И, кроме того, почти одинаковы размеры их атомов и ионов.

Цирконий был открыт еще в XVIII в., а гафний настолько удачно маскировался под цирконий, что в течение полутора веков ученые, исследовавшие минералы циркония и продукты их переработки, даже не подозревали, что фактически имеют дело с двумя элементами. Правда, в XIX в. было опубликовано несколько сообщений об открытии в минералах циркония неизвестных элементов: острания (Брейтхаупт, 1825), нория (Сванберг, 1845), джаргония (Сорби, 1869), нигрия (Чарч, 1869), эвксения (Гофман и Прандтль, 1901). Однако ни одной из этих «заявок» не подтвердили контрольные опыты.

Кельтий и гафний

Д. И. Менделеев предвидел будущее открытие элемента с порядковым номером 72. Но описать его свойства с той же обстоятельностью, как свойства тоже еще не открытых скандия, германия и галлия, Менделеев не мог. Стройность периодической системы необъяснимо нарушали лантан и следующие за ним элементы. Позже Богуслав Браунер, выдающийся чешский химик, друг и сподвижник Менделеева, предложил выделить 14 лантаноидов в самостоятельный ряд, а в основном «тексте» таблицы поместить их все в клетку лантана. В 1907 г. был открыт самый тяжелый лантаноид — лютеций. Впрочем, уверенности в том, что

лютеций — последний и самый тяжелый из редкоземельных элементов, у большинства химиков не было.

Систематические поиски элемента № 72 начались лишь в XX в.

В 1911 г. Жорж Урбен сообщил об открытии нового элемента в рудах редких земель. В честь некогда населявших территорию Франции древних племен кельтов он назвал новый элемент кельтием. В 1922 г. Довилье, тоже француз, исследуя смесь редких земель, применил усовершенствованные методы рентгенографического анализа. Заметив в спектре две новые линии, Довилье решил, что эти линии принадлежат элементу с порядковым номером 72, и кельтий признали пятнадцатым лантаноидом.

Но радость открытия была недолгой.

К этому времени электронная модель атома была разработана уже настолько, что на ее основе Нильс Бор смог объяснить периодичность строения атомов, объяснить особенности и порядок размещения элементов в периодической системе. На основании своих расчетов Бор заключил, что последним редкоземельным элементом должен быть элемент № 71 — лютеций, а элемент № 72, по его мнению, должен быть аналогом циркония.

Экспериментально проверить выводы Бора взялись сотрудники Института теоретической физики в Копенгагене Костер и Хевеши. С этой целью они исследовали несколько образцов циркониевых минералов. Остатки, полученные после выщелачивания кипящими кислотами норвежских и гренландских цирконов, были подвергнуты рентгеноспектральному анализу. Линии рентгенограммы совпали с характерными линиями, вычисленными для элемента № 72 по закону Мозли. На основании этого Костер и Хевеши в 1923 г. объявили об открытии элемента № 72 и назвали его гафнием в честь города, где было сделано это открытие (Hafnia — латинское название Копенгагена). В той же статье они отметили, что вещество, полученное Урбеном и Довилье, не могло быть элементом с порядковым номером 72, так как указанная ими длина волн линий рентгеновского спектра отличалась от теоретических значений намного больше, чем это допустимо для экспериментальной ошибки. А вскоре сотрудники того же института Вернер и Хансен показали, что спектральные линии, обнаруженные Урбеном, соответствовали линиям не гафния, а лютеция; в спектре же образцов, содержащих



Дюркен Хевеши (1843—1966) — венгерский физико-химик, один из первооткрывателей гафния, автор многих работ по радиоактивности и редким элементам, лауреат Нобелевской премии. Справа Дик Костер — голландский спектроскопист, соавтор Хевеши в открытии гафния

90% гафния, не встречалось ни одной спектральной линии Урбена.

В 1924 г. в отчете Комиссии по атомным весам было однозначно указано, что элемент с порядковым номером 72 должен быть назван гафнием, как это предложили Костер и Хевеши. С тех пор названию «гафний» отдали предпочтение все ученые мира, кроме ученых Франции, которые до 1949 г. употребляли название «кельтий».

Чистый гафний

Гафний сопутствует цирконию не только в природных рудах и минералах, но и во всех искусственных препаратах элемента № 40, включая и металлический цирконий. Это было установлено вскоре после открытия элемента № 72.

Цирконий, отделенный от гафния, впервые в 1923 г. получили Костер и Хевеши. А вместе с Янтсеном Хевеши получил первый образец гафния 99%-ной чистоты.

В последующие годы было найдено много способов разделения циркония и гафния, но все они были сложны и трудоемки, и, кроме того, проблема разделения циркония

и гафния с практической точки зрения не представляла интереса. Она разрабатывалась преимущественно в научных целях, так как в любой из известных тогда областей применения циркония и его соединений постоянное присутствие примеси гафния совершенно не сказывалось. Самостоятельное же использование гафния и его соединений ничего особенно нового не сулило. Поэтому химия гафния развивалась медленно, а новый металл и его соединения выделялись в ничтожных количествах: до 1930 г. в Европе было получено всего около 70 г чистой двуокиси гафния.

Наш век называют атомным. Не цирконий и не гафний тому причиной, но к атомным делам они оказались причастными. И если с точки зрения химии цирконий и гафний — аналоги, то с позиции атомной техники они — антитипы.

Вероятность поглощения нейтронов (в физике, напомним, ее называют поперечным сечением захвата) измеряется в барнах. У чистого циркония сечение захвата равно 0,18 барна, а у чистого гафния — 120 барн. Примесь 2% гафния повышает сечение захвата циркония в 20 раз, и именно поэтому цирконий, предназначенный для реакторов, должен содержать не более 0,01% гафния. В природных же соединениях циркония содержание гафния обычно больше 0,5%. Разделение этих элементов стало необходимым хотя бы ради циркония...

В 1949 г. в США был разработан достаточно эффективный процесс разделения циркония и гафния методом жидкостной экстракции. В 1950 г. этот процесс внедрили на заводе, а с января 1951 г. была налажена систематическая выплавка циркония «реакторной чистоты». Гафний в форме гидроокиси, получаемой в процессе разделения, представлял собой вначале отвалный побочный продукт. Но вскоре технике потребовался и сам гафний.

У каждого из шести природных изотопов гафния свой «нейтронный аппетит», о размерах которого можно судить по данным о ядерно-физических свойствах изотопов гафния:

Массовое число	174	176	177	178	179	180
Содержание изотопа в природной смеси, %	0,18	5,15	18,39	27,08	13,78	35,44
Поперечное сечение захвата изотопа, барн	1500	15	380	75	65	14

Примерный вклад изотопа
в поперечное сечение зах-
вата природного гафния,
барн

2,7 0,8 69,9 20,3 9,0 5,0

Для изготовления регулирующих стержней гафний стали применять с начала 50-х годов. К этому же времени относится начало бурного развития металлургии гафния. Если до 1952 г. в США было произведено менее 50 кг двуокси гафния, то в 1952 г. выпуск металлического губчатого гафния составил уже 2,7, а в 1963 г. — 59 т.

Эффективность гафниевых стержней со временем почти не меняется. В природном гафнии достаточно изотопов с большим поперечным сечением захвата, причем под действием облучения образуются новые изотопы с большими сечениями захвата. Вместе с тем гафний обладает хорошей механической прочностью, высокой термостойкостью и исключительной коррозионной стойкостью в горячей воде; облучение не влияет на коррозионную стойкость гафния. Еще лучшими свойствами обладает сплав гафния с цирконием (4,5%), железом, титаном и никелем (по 0,02%).

Где еще можно использовать гафний

Гафний — металл серебристо-белого цвета, имеющий поверхность с ярким нетускнеющим блеском. Это качество делает его подходящим материалом для изготовления ювелирных изделий. Но к ювелирам гафний не попадает — это металл техники. Первым его потребителем была радиотехника. Гафний и сейчас используют при изготовлении радиоламп, рентгеновских и телевизионных трубок.

Гафний нужен и металлургам — для улучшения механических и физико-технических свойств других металлов, для получения специальных жаростойких сталей и твердых сплавов.

Тугоплавкость, способность быстро поглощать и отдавать тепло делают гафний перспективным конструкционным материалом в производстве ракетной техники. Здесь он применяется в виде сплавов с танталом, которые устойчивы к окислению при температуре до 1650° С.

Благодаря устойчивости к действию горячей воды, паро-воздушных смесей, жидкого натрия, щелочей, разбавленной соляной кислоты, азотной кислоты любой концентрации гафний — перспективный конструкционный ма-

терпал для химического машиностроения. Но, поскольку он дефицитен, обычно используют не гафниевые аппараты, а лишь тонкие гафниевые покрытия. Их получают разлагая хлористые соединения гафния при $800-1000^{\circ}\text{C}$.

Будь гафний подешевле, он нашел бы еще много применений в других отраслях техники. А дорог он не только потому, что принадлежит к числу редких и рассеянных элементов, — трудоемка технология его получения.

От руды к металлу

Гафний входит в состав всех минералов циркония, но только циркон ZrSiO_4 , в котором $0,5-2\%$ атомов циркония замещено атомами гафния, используется промышленностью как гафниевое сырье. Циркон очень прочный в химическом отношении минерал: нет ни одного реагента, могущего разложить его при температуре до 100°C .

Наиболее распространенный технологический процесс получения гафния состоит в следующем.

Измельченный циркон смешивают с графитом (или другим углеродсодержащим материалом) и нагревают до 1800°C в дуговой плавильной печи без доступа воздуха. При этом цирконий и гафний связываются углеродом, образуя карбиды ZrC и HfC , а кремний улетучивается в виде монооксида SiO . Если ту же смесь нагревать в присутствии воздуха, продукты реакции наряду с углеродом будут содержать азот и называться карбонитридами.

Карбиды и карбонитриды охлаждают, разбивают на куски и загружают в шахтную печь. Там при температуре около 500°C эти продукты реагируют с газообразным хлором — образуются тетрахлориды циркония и гафния.

Цирконий и гафний разделяют, используя минимальные различия в свойствах соединений этих элементов. Промышленное применение пока нашли два метода: экстракционный, основанный на разной растворимости соединений циркония и гафния в метилизобутилкетоне или трибутилфосфате, и метод дробной кристаллизации комплексных фторидов, основанный на различной растворимости $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$ и $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ в воде.

Немного подробнее расскажем о химически более интересном первом методе.

Смесь тетрахлоридов растворяют в воде и в раствор добавляют роданистый аммоний NH_4CNS . Этот раствор за-

тем смешивают с метилизобутилкетон (МИБК), насыщенным роданистоводородной кислотой HCNS . При таких условиях соединения гафния растворяются в МИБК лучше, чем соответствующие соединения циркония, и гафний концентрируется в органической фазе. Процесс многократно повторяют и получают водный раствор соединений циркония и раствор соли гафния в органическом растворителе. Но и в последнем есть примесь циркония. Чтобы извлечь его, органическую фазу промывают раствором HCl , а затем экстрагируют гафний раствором H_2SO_4 . Из серпокислого раствора гафний осаждают в виде гидроокиси, которую прокаливанием переводят в двуокись гафния. Последнюю снова хлорируют и получают тетрагидрид гафния, который еще раз очищают возгонкой.

Из очищенного тетрагидрида металлический гафний восстанавливают магнием или сплавом магния с натрием. Процесс идет в герметически закрытой печи в атмосфере гелия. Полученный таким образом губчатый гафний переплавляют в слитки. Это делается в вакуумных электродуговых или электронно-лучевых печах.

Для приготовления гафния наиболее высокой чистоты обычный металл превращают в тетраиодид, который затем разлагают при высокой температуре.

Весь получаемый в наше время гафний — это попутный продукт производства реакторного циркония. Если бы пришлось получать гафний в самостоятельном производстве, он был бы в несколько раз дороже. А он и так принадлежит к числу самых дорогих металлов.

Сейчас больше 90% гафния потребляет ядерная энергетика. Поэтому, когда говорят о возможностях использования гафния в других областях, обычно добавляют эпитет «потенциальные». Скорее всего такое положение сохранится надолго, ибо ядерная энергетика развивается очень быстро, быстрее подавляющего большинства отраслей... Видимо, так уж ему суждено — быть «атомным» металлом. И это элементу, у которого из шести природных изотопов радиоактивен только один!

ДВАЖДЫ УДИВИТЕЛЬНЫЙ МИНЕРАЛ. Минерал тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — единственный собственный минерал редкого элемента скандия. Но тортвейтит интересен и другим: это единственный минерал, в котором гафния больше, чем циркония. Ионы этих металлов частично замещают скандий в кристаллической решетке

тортвейтита. Совершенно необычное соотношение между гафнием и цирконием объясняется тем, что значения ионных радиусов Hf^{4+} и Sc^{3+} ближе, чем Zr^{4+} и Sc^{3+} . Поэтому ион гафния «внедряется» в кристалл тортвейтита легче, чем ион циркония.

ГЕОГРАФИЯ ЦИРКОНА. Содержание двуокиси гафния в цирконках обычно составляет 0,5—2,0%, но в цирконках из Нигерии оно часто превышает 5%. Поэтому нигерийские цирконовые концентраты в три раза дороже рядовых. Цирконом богаты прибрежные отмели и многочисленные наносные отложения в Австралии, США, Индии и Бразилии.

В Советском Союзе месторождения циркона есть на Украине и на Урале.

НЕИЗМЕННАЯ ПРОЧНОСТЬ. Сплав тантала с 8% вольфрама и 2% гафния имеет высокую прочность и при температуре, близкой к абсолютному нулю, и при 2000° С. Он хорошо обрабатывается и сваривается. Сплав предназначен для изготовления камер сгорания ракетных двигателей, каркаса и обшивки ракет.

ЗАМЕНИТЕЛЬ СЕРЕБРА. Сплав циркония с 8,5—20% гафния по внешнему виду и гнаниваемости не уступает серебру, при этом он примерно вдвое дешевле последнего. Предполагалось использовать этот сплав для чеканки монет.

ОДНА ПЯТИДЕСЯТАЯ. Поскольку гафний извлекают попутно при получении реакторного циркония, его производство растет пропорционально выпуску последнего, причем на 50 кг циркония получают приблизительно 1 кг гафния. Пользуясь этим расчетом и обрывочными сведениями о производстве циркония в отдельных странах и регионах, можно сделать вывод, что мировое производство гафния сейчас измеряется десятками тонн в год. По прогнозам Горного бюро США, опубликованным в 1975 г., потребность этой страны в гафнии на рубеже XX—XXI вв. составит минимум 36 и максимум 90 тонн.

ОСОБАЯ ТВЕРДОСТЬ. Карбид гафния отличается наивысшей из всех двойных соединений температурой плавления — без малого 4000° С, на 500° С выше, чем у самого тугоплавкого из металлов.

Этому соединению свойственна и высокая твердость: добавки карбида гафния улучшают эксплуатационные качества твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и молибдена. Подобными свойствами обладает и нитрид элемента № 72. В Англии в конце 70-х гг. смогли в 5 раз продлить срок действия карбидного режущего инструмента с помощью покрытия из нитрида гафния толщиной всего в 2 мкм.

ТАНТАЛ



Фригийского царя Тантала боги наказали за неоправданную жестокость. Они обрекли Тантала на вечные муки жажды, голода и страха. С тех пор стоит он в преисподней по горло в прозрачной воде. Под тяжестью созревших плодов склоняются к нему ветви деревьев. Когда томимый жаждой Тантал пытается напиться, вода уходит вниз. Стоит ему протянуть руку к сочным плодам, ветер поднимает ветвь, и обессилевший от голода грешник не может ее достать. А прямо над его головой нависла скала, грозя в любой миг обрушиться.

Так мифы Древней Греции повествуют о муках Тантала. Должно быть, не раз шведскому химику Экебергу пришлось вспомнить о танталовых муках, когда он безуспешно пытался растворить в кислотах «землю», открытую им в 1802 г., и выделить из нее новый элемент. Сколько раз, казалось, ученый был близок к цели, но выделить новый металл в чистом виде ему так и не удалось. Отсюда — «мученическое» название элемента № 73.

Споры и заблуждения

Спустя некоторое время выяснилось, что у тантала есть двойник, который появился на свет годом раньше. Этот двойник — элемент № 41, открытый в 1801 г. и первоначально названный колумбием. Позже его переименовали в ниобий. Сходство ниобия и тантала ввело в заблуждение химиков. После долгих споров они пришли к выводу, что тантал и колумбий — одно и то же.

Поначалу такого же мнения придерживался и известнейший химик того времени Йенс Якоб Берцелиус, однако в дальнейшем он усомнился в этом. В письме к своему ученику немецкому химику Фридриху Вёлеру Берцелиус писал:

«Псылаю тебе обратно твой X, которого я вопрошал, как мог, но от которого я получил уклончивые ответы. Ты титан? — спрашивал я. Он отвечал:— Вёлер же тебе сказал, что я не титан.



Андрес Густав Экеберг
(1767—1813) — шведский химик и
минералог, принадлежал к школе
Я. Я. Берцелиуса. В 1802 г. по-
лучил новую «землю», окисел но-
вого элемента, названного танта-
лом

Я также установил это.

— Ты цирконий? — Нет, — отвечал он, — я же раство-
ряюсь в соде, чего не делает цирконовая земля. Ты
олово? — Я содержу олово, но очень мало. — Ты тантал? —
Я с ним родствен, — отвечал он, — но я растворяюсь в
едком кали и осаждаюсь из него желто-коричневым. —
Ну что же ты тогда за дьявольская вещь? — спросил я.
Тогда мне показалось, что он ответил: мне не дали имени.

Между прочим, я не вполне уверен, действительно ли
я это слышал, потому что он был справа от меня, а я
очень плохо слышу на правое ухо. Так как твой слух
лучше моего, то я тебе шлю этого сорванца назад, чтобы
учинить ему новый допрос...».

Речь в этом письме шла об аналоге тантала — элементе,
открытом англичанином Чарльзом Хатчетом в 1801 г.

Но и Вёлеру не удалось внести ясность во взаимоотно-
шения тантала с колумбием. Ученым суждено было за-
блуждаться более сорока лет. Лишь в 1844 г. немецкому
химику Генриху Розе удалось разрешить запутанную
проблему и доказать, что колумбий, как и тантал, имеет
полное право на «химический суверенитет». А уж посколь-
ку налицо были родственные связи этих элементов, Ро-
зе дал колумбию новое имя — ниобий, которое подчерки-
вало их родство (в древнегреческой мифологии Ниобея —
дочь Тантала).

Первые шаги

На протяжении многих десятилетий конструкторы и технологи не проявляли к танталу никакого интереса. Да собственно говоря, тантала, как такового, попросту и не существовало: ведь в чистом компактном виде этот металл ученые смогли получить лишь в XX в. Первым это сделал немецкий химик фон Болтон в 1903 г. Еще раньше попытки выделить тантал в чистом виде предпринимали многие ученые, в частности Муассан. Но металлический порошок, полученный Муассаном, восстановившим пятиокись тантала Ta_2O_5 углеродом в электрической печи, не был чистым танталом, порошок содержал 0,5% углерода.

Итак, в начале нашего века в руки исследователей попал чистый тантал, и теперь они уже могли детально изучить свойства этого светло-серого металла со слегка синеватым оттенком.

Что же он собой представляет? Прежде всего — это тяжелый металл: его плотность $16,6 \text{ г/см}^3$ (заметим, что для перевозки кубометра тантала понадобилось бы шесть трехтонных грузовиков).

Высокая прочность и твердость сочетаются в нем с отличными пластическими характеристиками. Чистый тантал хорошо поддается механической обработке, легко штампуется, перерабатывается в тончайшие листы (толщиной около $0,04 \text{ мм}$) и проволоку. Характерная черта тантала — его высокая теплопроводность. Но, пожалуй, самое важное физическое свойство тантала — тугоплавкость: он плавится почти при 3000°C (точнее, при 2996°C), уступая в этом лишь вольфраму и рению.

Когда стало известно, что тантал весьма тугоплавок, у ученых возникла мысль использовать его в качестве материала для нитей электроламп. Однако уже спустя несколько лет тантал вынужден был уступить это поприще еще более тугоплавкому и не столь дорогому вольфраму.

В течение еще нескольких лет тантал не находил практического применения. Лишь в 1922 г. его смогли использовать в выпрямителях переменного тока (тантал, покрытый окисной пленкой, пропускает ток лишь в одном направлении), а спустя еще год — в радиолампах. Тогда же началась разработка промышленных методов получения этого металла.

Первый промышленный образец тантала, полученный одной из американских фирм в 1922 г., был величиной со спичечную головку. Спустя двадцать лет та же фирма ввела в эксплуатацию специализированный завод по производству тантала.

Как тантал разлучают с ниобием

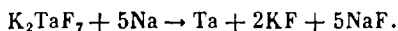
Земная кора содержит всего лишь 0,0002% Та, но минералов его известно много — свыше 130. Тантал в этих минералах, как правило, неразлучен с ниобием, что объясняется чрезвычайным химическим сходством элементов и почти одинаковыми размерами их ионов.

Трудность разделения этих металлов долгое время тормозила развитие промышленности тантала и ниобия. До недавних пор их выделяли лишь способом, предложенным еще в 1866 г. швейцарским химиком Мариньяком, который воспользовался различной растворимостью фтортанталата и фторниобата калия в разбавленной плавиковой кислоте.

В последние годы важное значение приобрели также экстракционные методы выделения тантала, основанные на различной растворимости солей тантала и ниобия в некоторых органических растворителях. Опыт показал, что наилучшими экстракционными свойствами обладают метилизобутилкетон и циклогексанон.

В наши дни основной способ производства металлического тантала — электролиз расплавленного фтортанталата калия в графитовых, чугунных или никелевых тиглях, служащих по совместительству катодами. Танталовый порошок осаждается на стенках тигля. Извлеченный из тигля, этот порошок подвергают сначала прессованию в пластины прямоугольного сечения (если заготовка предназначена для прокатки в листы) либо в штабики квадратного сечения (для волочения проволоки), а затем — спеканию.

Некоторое применение находит также натриетермический способ получения тантала. В этом процессе взаимодействуют фтортанталат калия и металлический натрий:



Конечный продукт реакции — порошкообразный тантал, который затем спекают. В последние два десятилетия

стали применять и другие методы обработки порошка — дуговую или индукционную плавку в вакууме и электронно-лучевую плавку.

На службе химии

Несомненно, самое ценное свойство тантала — его исключительная химическая стойкость: в этом отношении он уступает только благородным металлам, да и то не всегда.

Тантал не растворяется даже в такой химически агрессивной среде, как царская водка, которая без труда растворяет и золото, и платину, и другие благородные металлы.

О высочайшей коррозионной стойкости тантала свидетельствуют и такие факты. При 200° С он не подвержен коррозии в 70%-ной азотной кислоте, в серной кислоте при 150° С коррозии тантала также не наблюдается, а при 200° С металл корродирует, но лишь на 0,006 мм в год.

К тому же тантал — металл пластичный, из него можно изготавливать тонкостенные изделия и изделия сложной формы. Неудивительно, что он стал незаменимым конструкционным материалом для химической промышленности. Танталовую аппаратуру применяют в производстве многих кислот (соляной, серной, азотной, фосфорной, уксусной), брома, хлора, перекиси водорода. На одном из предприятий, использующих газообразный хлористый водород, детали из нержавеющей стали выходили из строя уже через два месяца. Но, как только сталь была заменена танталом, даже самые тонкие детали (толщиной 0,3–0,5 мм) оказались практически бессрочными — срок службы их увеличился до 20 лет.

Из всех кислот лишь плавиковая способна растворять тантал (особенно при высокой температуре). Из него изготавливают змеевики, дистилляторы, клапаны, мешалки, аэраторы и многие другие детали химических аппаратов. Реже — аппараты целиком.

Многие конструкционные материалы довольно быстро теряют теплопроводность: на их поверхности образуется плохо проводящая тепло окисная или солевая пленка. Танталовая аппаратура свободна от этого недостатка, вернее, пленка окисла может на нем образоваться, но она тонка и хорошо проводит тепло. Кстати, именно высокая

теплопроводность в сочетании с пластичностью сделали тантал прекрасным материалом для теплообменников.

Танталовые катоды применяют при электролитическом выделении золота и серебра. Достоинство этих катодов заключается в том, что осадок золота и серебра можно смыть с них царской водкой, которая не причиняет вреда танталу.

Тантал важен не только для химической промышленности. С ним встречаются и многие химики-исследователи в своей повседневной лабораторной практике. Танталовые тигли, чашки, шпатели — вовсе не редкость.

«Нужно иметь танталовые нервы...»

Уникальное качество тантала — его высокая биологическая совместимость, т. е. способность приживаться в организме, не вызывая раздражения окружающих тканей. На этом свойстве основано широкое применение тантала в медицине, главным образом в восстановительной хирургии — для ремонта человеческого организма. Пластины из этого металла используют, например, при повреждениях черепа — ими закрывают проломы черепной коробки.

В литературе описан случай, когда из танталовой пластины было сделано искусственное ухо, причем пересаженная с бедра кожа при этом настолько хорошо прижилась, что вскоре танталовое ухо трудно было отличить от настоящего.

Танталовой пряжей иногда возмещают потери мускульной ткани. С помощью тонких танталовых пластин хирурги укрепляют после операции стенки брюшной полости. Танталовыми скрепками, подобными тем, которыми сшивают тетради, надежно соединяют кровеносные сосуды. Сетки из тантала применяют при изготовлении глазных протезов. Нитями из этого металла заменяют сухожилия и даже сшивают нервные волокна. И если выражение «железные нервы» мы обычно употребляем в переносном смысле, то людей с танталовыми нервами, быть может, вам приходилось встречать.

Право, есть что-то символическое в том, что именно на долю металла, названного в честь мифологического мученика, выпала гуманная миссия — облегчать людские муки...

Основной заказчик — металлургия

Однако на медицинские нужды расходуется лишь 5% производимого в мире тантала, около 20% потребляет химическая промышленность. Основная часть тантала — свыше 45% — идет в металлургию. В последние годы тантал все чаще используют в качестве легирующего элемента в специальных сталях — сверхпрочных, коррозионно-стойких, жаропрочных. Действие, оказываемое на сталь танталом, подобно действию ниобия. Добавка этих элементов к обычным хромистым сталям повышает их прочность и уменьшает хрупкость после закалки и отжига.

Очень важная область применения тантала — производство жаропрочных сплавов, в которых все больше и больше нуждается ракетная и космическая техника. Замечательными свойствами обладает сплав, состоящий из 90% тантала и 10% вольфрама. В форме листов такой сплав работоспособен при температуре до 2500°С, а более массивные детали выдерживают свыше 3300°С! За рубежом этот сплав считают вполне надежным для изготовления форсунок, выхлопных труб, деталей систем газового контроля и регулирования и многих других ответственных узлов космических кораблей. В тех случаях, когда сопла ракет охлаждаются жидким металлом, способным вызвать коррозию (литием или натрием), без сплава тантала с вольфрамом просто невозможно обойтись.

Еще большую жаропрочность детали из тантало-вольфрамового сплава приобретают, если на них нанесен слой карбида тантала (температура плавления этого покрытия — свыше 4000°С). При опытных запусках ракет такие сопла выдерживали колоссальные температуры, при которых сам сплав быстро корродирует и разрушается.

Другое достоинство карбида тантала — его твердость, близкая к твердости алмаза, — привело этот материал в производство твердосплавного инструмента для скоростного резания металла.

Работа под напряжением

Приблизительно четвертая часть мирового производства тантала идет в электротехническую и электровакуумную промышленность. Благодаря высокой химической

инертности как самого тантала, так и его окисной пленки, электролитические танталовые конденсаторы весьма стабильны в работе, надежны и долговечны: срок их службы достигает 12 лет, а иногда и больше. Миниатюрные танталовые конденсаторы используют в передатчиках радиостанций, радарных установках и других электронных системах. Любопытно, что эти конденсаторы могут сами себя ремонтировать: предположим, возникшая при высоком напряжении искра разрушила изоляцию — тотчас же в месте пробоя вновь образуется изолирующая пленка окисла, и конденсатор продолжает работать как ни в чем не бывало.

Окись тантала обладает ценнейшим для электротехники свойством: если через раствор, в который погружен тантал, покрытый тончайшей (всего несколько микрон!) пленкой окиси, пропускать переменный электрический ток, он пойдет лишь в одном направлении — от раствора к металлу. На этом принципе основаны танталовые выпрямители, которые применяют, например, в сигнальной службе железных дорог, телефонных коммутаторах, противопожарных сигнальных системах.

Тантал служит материалом для различных деталей электровакуумных приборов. Как и ниобий, он отлично справляется с ролью геттера, т. е. газопоглотителя. Так, при 800°C тантал способен поглотить количество газа, в 740 раз больше его собственного объема. А еще из тантала делают горячую арматуру ламп — аноды, сетки, катоды косвенного накала и другие нагреваемые детали. Тантал особенно нужен лампам, которые, работая при высоких температурах и напряжениях, должны долго сохранять точные характеристики. Танталовую проволоку используют в криотронах — сверхпроводящих элементах, нужных, например, в вычислительной технике.

Побочные специальности тантала

Тантал — довольно частый гость в мастерских ювелиров, во многих случаях им заменяют платину. Из тантала делают корпуса часов, браслеты и другие ювелирные изделия. И еще в одной области элемент № 73 конкурирует с платиной: стандартные аналитические разновесы из этого металла по качеству не уступают платиновым. В производстве наконечников для перьев автоматических ручек

танталом заменяют более дорогой платиной. Но и этим послужной список тантала не исчерпывается. Специалисты по военной технике считают, что из тантала целесообразно изготавливать некоторые детали управляемых снарядов и реактивных двигателей.

Широкое применение находят и соединения тантала. Так, фтортанталат калия используют как катализатор в производстве синтетического каучука. В этой же роли выступает и пятиокись тантала при получении бутадиена из этилового спирта.

Оксид тантала иногда применяют и в стекольной — для изготовления стекол с высоким коэффициентом преломления. Смесь пятиоксида тантала Ta_2O_5 с небольшим количеством трехоксида железа предложено использовать для ускорения свертывания крови. Гидриды тантала успешно служат для припаивания контактов на кремниевых полупроводниках.

Спрос на тантал постоянно растет, и поэтому можно не сомневаться, что в ближайшие годы производство этого замечательного металла будет увеличиваться быстрее, чем сейчас.

ТАНТАЛ ТВЕРЖЕ... ТАНТАЛА. Танталовые покрытия не менее привлекательны, чем, скажем, никелевые и хромовые. Привлекательны не только внешне. Разработаны способы, позволяющие покрывать танталовым слоем различной толщины изделия больших размеров (тигли, трубы, листы, сопла ракет), причем покрытие может быть нанесено на самые разнообразные материалы — сталь, железо, медь, никель, молибден, оксид алюминия, графит, кварц, стекло, фарфор и другие. Характерно, что твердость танталового покрытия, по Бринелю, составляет 180—200 кг/мм², в то время как твердость технического тантала в виде отожженных прутков или листов колеблется в пределах 50—80 кг/мм².

ДЕШЕВЛЕ ПЛАТИНЫ, ДОРОЖЕ СЕРЕБРА. Замена платины танталом, как правило, весьма выгодна — он дешевле ее в несколько раз. Тем не менее дешевым тантал не назовешь. Относительная дороговизна тантала объясняется высокой ценой материалов, используемых в его производстве, и сложностью технологии получения элемента № 73: для получения тонны танталового концентрата необходимо переработать до 3 тыс. т руды.

МЕТАЛЛ ИЗ ГРАНИТА. Поиски танталового сырья продолжаются и в наши дни. Ценные элементы, в том числе тантал, есть

в обычных гранитах. В Бразилии уже пробовали добывать тантал из гранитов. Правда, промышленного значения этот процесс получения тантала и других элементов пока не имеет — он весьма сложен и дорог, но получить тантал из такого необычного сырья сумели.

ТОЛЬКО ОДИН ОКИСЕЛ. Раньше считалось, что, подобно многим другим переходным металлам, тантал при взаимодействии с кислородом может образовывать несколько окислов разного состава. Однако более поздние исследования показали, что кислород окисляет тантал всегда до пятиоксида Ta_2O_5 . Существовавшая путаница объясняется образованием твердых растворов кислорода в тантале. Растворенный кислород удаляется при нагревании выше $2200^\circ C$ в вакууме. Образование твердых растворов кислорода сильно сказывается на физических свойствах тантала. Повышаются его прочность, твердость, электрическое сопротивление, но зато снижаются магнитная восприимчивость и коррозионная стойкость.

ПОКРЫТИЕ ИЗ ТАНТАЛА. Плакированием (этот термин — французского происхождения) называют нанесение на изделия из металла тонких слоев другого металла термомеханическими способами. О выдающейся химической стойкости тантала читатель уже знает. О том, что этот металл дорог и не слишком доступен, — тоже. Естественно, танталирование поверхностей менее стойких металлов было бы очень выгодно, но наносить эти покрытия электролитическими способами сложно по многим причинам. Поэтому и прибегают к плакированию. Полагают, что сталь, плакированная танталом методом взрыва, со временем станет для химической промышленности важнее стали, плакированной стеклом, хотя, конечно, цены стекла и тантала несоизмеримы. В производстве ядерных реакторов танкалая сталь уже применяется.

ВОЛЬФРАМ



Элемент № 74 причисляют обычно к редким металлам: его содержание в земной коре оценивается в 0,0055%; его нет в морской воде, его не удалось обнаружить в солнечном спектре. Однако по популярности вольфрам может поспорить со многими отнюдь не редкими металлами, а его минералы были известны задолго до открытия самого элемента. Так,

еще в XVII в. во многих европейских странах знали «вольфрам» и «тунгстен» — так называли тогда наиболее распространенные минералы вольфрама — вольфрамит и шеелит. А элементный вольфрам был открыт в последней четверти XVIII в.

Очень скоро этот металл получил практическое значение — как легирующая добавка. А после Всемирной выставки 1900 г. в Париже, на которой демонстрировались образцы быстрорежущей вольфрамовой стали*, элемент № 74 стали применять металлурги во всех более или менее промышленно развитых странах. Главная особенность вольфрама как легирующей добавки заключается в том, что он придает стали красностойкость — позволяет сохранить твердость и прочность при высокой температуре. Более того, большинство сталей при охлаждении на воздухе (после выдержки при температуре, близкой к температуре красного каления) теряют твердость. А вольфрамовые — нет.

Инструмент, изготовленный из вольфрамовой стали, выдерживает огромные скорости самых интенсивных процессов металлообработки. Скорость резания таким инструментом измеряется десятками метров в секунду.

Современные быстрорежущие стали содержат до 18% вольфрама (или вольфрама с молибденом), 2—7% хрома и небольшое количество кобальта. Они сохраняют твердость при 700—800° С, в то время как обычная сталь начинает размягчаться при нагреве всего до 200° С. Еще большей твердостью обладают «стеллиты» — сплавы

* В нашей стране вольфрамовая сталь была впервые изготовлена на Мотовилихском заводе на Урале в 1865 г.

вольфрама с хромом и кобальтом (без железа) и особенно карбиды вольфрама — его соединения с углеродом. Сплав «видиа» (карбид вольфрама, 5—15% кобальта и небольшая примесь карбида титана) в 1,3 раза тверже обычной вольфрамовой стали и сохраняет твердость до 1000—1100° С. Резцами из этого сплава можно снимать за минуту до 1500—2000 м железной стружки. Ими можно быстро и точно обрабатывать «капризные» материалы: бронзу и фарфор, стекло и эбонит; при этом сам инструмент изнашивается совсем незначительно.

В начале XX в. вольфрамовую нить стали применять в электрических лампочках: она позволяет доводить накал до 2200° С и обладает большой светоотдачей. И в этом качестве вольфрам совершенно незаменим до наших дней. Очевидно, поэтому электрическая лампочка названа в одной популярной песне «глазком вольфрамовым».

Минералы и руды

Вольфрам встречается в природе главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных трехокисью вольфрама WO_3 и окислами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Наиболее распространенный минерал, вольфрамит, представляет собой твердый раствор вольфраматов (солей вольфрамовой кислоты) железа и марганца ($mFeWO_4 \cdot nMnWO_4$). Этот раствор — тяжелые и твердые кристаллы коричневого или черного цвета, в зависимости от того, какое соединение преобладает в их составе. Если больше гюбнерита (соединения марганца), кристаллы черные, если же преобладает железосодержащий ферберит — коричневые. Вольфрамит парамагнитен и хорошо проводит электрический ток.

Из других минералов вольфрама промышленное значение имеет шеелит — вольфрамат кальция $CaWO_4$. Он образует блестящие, как стекло, кристаллы светло-желтого, иногда почти белого цвета. Шеелит немагнитен, но он обладает другой характерной особенностью — способностью к люминесценции. Если его осветить ультрафиолетовыми лучами, он флуоресцирует в темноте ярко-синим цветом. Примесь молибдена меняет окраску свечения шеелита: она становится бледно-синей, а иногда даже кремовой. Это свойство шеелита, используемое в геологиче-

ской разведке, служит поисковым признаком, позволяющим обнаружить залежи минерала.

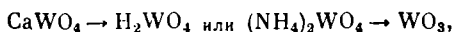
Месторождения вольфрамовых руд геологически связаны с областями распространения гранитов. Крупнейшие зарубежные месторождения вольфрамита и шеелита находятся в Китае, Бирме, США, Боливии и Португалии. Наша страна тоже располагает значительными запасами минералов вольфрама, главные их месторождения находятся на Урале, Кавказе и в Забайкалье.

Крупные кристаллы вольфрамита или шеелита — большая редкость. Обычно вольфрамовые минералы лишь вкраплены в древние гранитные породы — средняя концентрация вольфрама в итоге оказывается в лучшем случае 1—2%. Поэтому извлечь вольфрам из руд очень трудно.

Как получают вольфрам

Первая стадия — обогащение руды, отделение ценных компонентов от основной массы — пустой породы. Методы обогащения — обычные для тяжелых руд и металлов: измельчение и флотация с последующими операциями — магнитной сепарацией (для вольфрамитных руд) и окислительным обжигом.

Полученный концентрат чаще всего спекают с избытком соды, чтобы перевести вольфрам в растворимое соединение — вольфрамат натрия. Другой способ получения этого вещества — выщелачивание: вольфрам извлекают содовым раствором под давлением и при повышенной температуре (процесс идет в автоклаве) с последующей нейтрализацией и осаждением в виде искусственного шеелита, т. е. вольфрамата кальция. Стремление получить именно вольфрамат объясняется тем, что из него сравнительно просто, всего в две стадии:



можно выделить очищенную от большей части примесей окись вольфрама.

Есть еще один способ получения окиси вольфрама — через хлориды. Вольфрамовый концентрат при повышенной температуре обрабатывают газообразным хлором. Образовавшиеся хлориды вольфрама довольно легко отделить от хлоридов других металлов методом возгонки, по-

пользуя разницу температур, при которых эти вещества переходят в парообразное состояние. Полученные хлориды вольфрама можно превратить в окисел, а можно пустить непосредственно на переработку в элементный металл.

Превращение окислов или хлоридов в металл — следующая стадия производства вольфрама. Лучший восстановитель окиси вольфрама — водород. При восстановлении водородом получается наиболее чистый металлический вольфрам. Процесс восстановления происходит в трубчатых печах, нагретых таким образом, что по мере продвижения по трубе «лодочка» с WO_3 проходит через несколько температурных зон. Навстречу ей идет поток сухого водорода. Восстановление происходит и в «холодных» ($450-600^\circ C$) и в «горячих» ($750-1100^\circ C$) зонах; в «холодных» — до низшего окисла WO_2 , дальше — до элементного металла. В зависимости от температуры и длительности реакции в «горячей» зоне меняются чистота и размеры зерен выделяющегося на стенках «лодочки» порошкообразного вольфрама.

Восстановление может идти не только под действием водорода. На практике часто используется уголь. Применение твердого восстановителя несколько упрощает производство, однако в этом случае требуется более высокая температура — до $1300-1400^\circ C$. Кроме того, уголь и примеси, которые он всегда содержит, вступают в реакции с вольфрамом, образуя карбиды и другие соединения. Это приводит к загрязнению металла. Между тем электротехнике нужен весьма чистый вольфрам. Всего 0,1% железа делает вольфрам хрупким и мало пригодным для изготовления топчайшей проволоки.

Получение вольфрама из хлоридов основано на процессе пиролиза. Вольфрам образует с хлором несколько соединений. С помощью избытка хлора все их можно перевести в высший хлорид — WCl_6 , который разлагается на вольфрам и хлор при $1600^\circ C$. В присутствии водорода этот процесс идет уже при $1000^\circ C$.

Так получают металлический вольфрам, но не компактный, а в виде порошка, который затем прессуют в токе водорода при высокой температуре. На первой стадии прессования (при нагреве до $1100-1300^\circ C$) образуется пористый ломкий слиток. Прессование продолжается при еще более высокой температуре, едва не достигающей под

конец температуры плавления вольфрама. В этих условиях металл постепенно становится сплошным, приобретает волокнистую структуру, а с ней — пластичность и ковкость.

Главные свойства

Вольфрам отличается от всех остальных металлов особой тяжестью, твердостью и тугоплавкостью. Давно известно выражение: «Тяжелый, как свинец». Правильнее было бы говорить: «Тяжелый, как вольфрам». Плотность вольфрама почти вдвое больше, чем свинца, точнее — в 1,7 раза. При этом атомная масса его несколько ниже: 184 против 207.

По тугоплавкости и твердости вольфрам и его сплавы занимают высшие места среди металлов. Технически чистый вольфрам плавится при 3410°C , а кипит лишь при 6690°C . Такая температура — на поверхности Солнца!

А выглядит «король тугоплавкости» довольно заурядно. Цвет вольфрама в значительной мере зависит от способа получения. Сплавленный вольфрам — блестящий серый металл, больше всего напоминающий платину. Вольфрамовый порошок — серый, темно-серый и даже черный.

Химическая активность

Природный вольфрам состоит из пяти стабильных изотопов с массовыми числами от 180 до 186. Кроме того, еще 24 изотопа вольфрама получены в различных ядерных реакциях искусственным путем. Впрочем, некоторые из них образуются вполне естественным путем — при самопроизвольном или вынужденном делении ядер урана. Все эти изотопы, естественно, радиоактивны и, как правило, не долгоживущи.

Семьдесят четыре электрона атома вольфрама расположены вокруг ядра таким образом, что шесть из них находятся на внешних орбитах и могут быть отделены сравнительно легко. Поэтому максимальная валентность вольфрама равна шести. Однако строение этих внешних орбит особое — они состоят как бы из двух «ярусов»: четыре электрона принадлежат предпоследнему уровню — d , который оказывается, таким образом, заполненным меньше чем наполовину. (Известно, что число электронов в заполненном уровне d равно десяти.) Эти четыре электрона

(очевидно, неспаренные) способны легко образовывать химическую связь. Что же касается двух «самых наружных» электронов, то их оторвать совсем легко.

Именно особенностями строения электронной оболочки объясняется высокая химическая активность вольфрама. В соединениях он бывает не только шестивалентным, но и пяти-, четырех-, трех-, двух- и нульвалентным. (Неизвестны лишь соединения одновалентного вольфрама.)

Активность вольфрама проявляется в том, что он вступает в реакции с подавляющим большинством элементов, образуя множество простых и сложных соединений. Даже в сплавах вольфрам часто оказывается химически связанным. А с кислородом и другими окислителями он взаимодействует легче, чем большинство тяжелых металлов.

Реакция вольфрама с кислородом идет при нагревании, особенно легко — в присутствии паров воды. Если вольфрам нагревать на воздухе, то при $400-500^{\circ}\text{C}$ на поверхности металла образуется устойчивый низший окисел WO_2 ; вся поверхность затягивается коричневой пленкой. При более высокой температуре сначала получается промежуточный окисел W_2O_7 синего цвета, а затем лимонно-желтая трехокись вольфрама WO_3 , которая возгоняется при 923°C .

Сухой фтор соединяется с тонкоизмельченным вольфрамом уже при небольшом нагревании. При этом образуется гексафторид WF_6 — вещество, которое плавится при $2,5^{\circ}\text{C}$ и кипит при $19,5^{\circ}\text{C}$. Аналогичное соединение — WCl_6 — получается при реакции с хлором, но лишь при 600°C . Сине-стального цвета кристаллы WCl_6 плавятся при 275°C и кипят при 347°C . С бромом и иодом вольфрам образует малоустойчивые соединения: пента- и дибромид, тетра- и диодид.

При высокой температуре вольфрам соединяется с серой, селеном и теллуrom, с азотом и бором, с углеродом и кремнием. Некоторые из этих соединений отличаются большой твердостью и другими замечательными свойствами.

Очень интересен карбонил $\text{W}(\text{CO})_6$. Здесь вольфрам соединен с окисью углерода и, следовательно, обладает нулевой валентностью. Карбонил вольфрама неустойчив; его получают в специальных условиях. При 0° он выделяется из соответствующего раствора в виде бесцветных кристаллов, при 50°C возгоняется, а при 100°C полностью

разлагается. Но именно это соединение позволяет получить тонкие и плотные покрытия из чистого вольфрама.

Не только сам вольфрам, но и многие его соединения весьма активны. В частности, окись вольфрама WO_3 способна к полимеризации. В результате образуются так называемые изополисоединения и гетерополисоединения: молекулы последних могут содержать более 50 атомов.

Сплавы

Почти со всеми металлами вольфрам образует сплавы, однако получить их не так-то просто. Дело в том, что общепринятые методы сплавления в данном случае, как правило, неприменимы. При температуре плавления вольфрама большинство других металлов уже превращается в газы или весьма летучие жидкости. Поэтому сплавы, содержащие вольфрам, обычно получают методами порошковой металлургии.

Во избежание окисления все операции проводят в вакууме или в атмосфере аргона.

Делается это так. Сначала смесь металлических порошков прессуют, затем спекают и подвергают дуговой плавке в электрических печах. Иногда прессуют и спекают один вольфрамовый порошок, а полученную таким путем пористую заготовку пропитывают жидким расплавом другого металла: получаются так называемые псевдосплавы. Этим методом пользуются, когда нужно получить сплав вольфрама с медью и серебром.

С хромом и молибденом, ниобием и танталом вольфрам дает обычные (гомогенные) сплавы при любых соотношениях. Уже небольшие добавки вольфрама повышают твердость этих металлов и их устойчивость к окислению.

Сплавы с железом, никелем и кобальтом более сложны. Здесь, в зависимости от соотношения компонентов, образуются либо твердые растворы, либо интерметаллические соединения (химические соединения металлов), а в присутствии углерода (который всегда имеется в стали) — смешанные карбиды вольфрама и железа, придающие металлу еще большую твердость.

Очень сложные соединения образуются при сплавлении вольфрама с алюминием, бериллием и титаном: в них на один атом вольфрама приходится от 2 до 12 атомов легкого металла. Эти сплавы отличаются жаропрочностью и устойчивостью к окислению при высокой температуре.

На практике чаще всего применяются сплавы вольфрама не с одним каким-либо металлом, а с несколькими. Таковы, в частности, кислотостойкие сплавы вольфрама с хромом и кобальтом или никелем (амалой); из них делают хирургические инструменты. Лучшие марки магнитной стали содержат вольфрам, железо и кобальт. А в специальных жаропрочных сплавах, кроме вольфрама, имеются хром, никель и алюминий.

Из всех сплавов вольфрама наибольшее значение приобрели вольфрамсодержащие стали. Они устойчивы к истиранию, не дают трещин, сохраняют твердость вплоть до температуры красного каления. Инструмент из них не только позволяет резко интенсифицировать процессы металлообработки (скорость обработки металлических изделий повышается в 10—15 раз), но и служит намного дольше, чем тот же инструмент из другой стали.

Вольфрамовые сплавы не только жаропрочны, но и жаростойки. Они не корродируют при высокой температуре под действием воздуха, влаги и различных химических реагентов. В частности, 10% вольфрама, введенного в никель, достаточно, чтобы повысить коррозионную устойчивость последнего в 12 раз! А карбиды вольфрама с добавкой карбидов тантала и титана, сцементированные кобальтом, устойчивы к действию многих кислот — азотной, серной и соляной — даже при кипячении. Им опасна только смесь плавиковой и азотной кислот.

Где применяется вольфрам

Мировое производство вольфрама — примерно 30 тыс. т в год. С начала нашего века оно не раз испытывало резкие взлеты и столь же крутые спады. На диаграмме (с. 187) видно, что пики на кривой производства в точности отвечают кульминационным моментам первой и второй мировых войн. И сейчас вольфрам является сугубо стратегическим металлом.

Из вольфрамовой стали и других сплавов, содержащих вольфрам или его карбиды, изготавливают танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей.

Вольфрам — неременная составная часть лучших марок инструментальной стали. В целом металлургия поглощает почти 95% всего добываемого вольфрама. (Харак-

терно, что она широко использует не только чистый вольфрам, но главным образом более дешевый ферровольфрам — сплав, содержащий 80% W и около 20% Fe; получают его в электродуговых печах.)

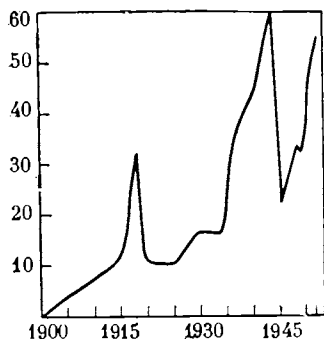
Вольфрамовые сплавы обладают многими замечательными качествами. Так называемый тяжелый металл (из вольфрама, никеля и меди) служит для изготовления контейнеров, в которых хранят радиоактивные вещества. Его защитное действие на 40% выше, чем у свинца. Этот сплав применяют и при радиотерапии, так как он создает достаточную защиту при сравнительно небольшой толщине экрана.

Сплав карбида вольфрама с 16% кобальта настолько тверд, что может частично заменить алмаз при бурении скважин.

Псевдосплавы вольфрама с медью и серебром — превосходный материал для рубильников и выключателей электрического тока высокого напряжения: они служат в шесть раз дольше обычных медных контактов.

О применении вольфрама в волосках электроламп говорилось в начале статьи. Незаменимость вольфрама в этой области объясняется не только его тугоплавкостью, но и пластичностью. Из одного килограмма вольфрама вытягивается проволока длиной 3,5 км, т. е. этого килограмма достаточно для изготовления нитей накаливания 23 тыс. 60-ваттных лампочек. Именно благодаря этому свойству мировая электротехническая промышленность потребляет всего около 100 т вольфрама в год.

В последние годы важное практическое значение приобрели химические соединения вольфрама. В частности, фосфорно-вольфрамовая гетерополиоксидная кислота применяется для производства лаков и ярких, устойчивых на свету красок. Раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 придает тканям огнестойкость и водонепроницаемость, а вольфраматы щелочноземельных метал-



Д а р я м а мирового производства вольфрама (в тыс. т) в первой половине XX в.

лов, кадмия и редкоземельных элементов применяются при изготовлении лазеров и светящихся красок.

Прошлое и настоящее вольфрама дают все основания считать его металлом-тружеником.

ПОЧЕМУ «ВОЛЬФРАМ»? Это слово немецкого происхождения. Известно, что раньше оно относилось не к металлу, а к главному минералу вольфрама — вольфрамит. Есть предположение, что это слово было чуть ли не бранным. В XVI—XVII вв. «вольфрам» считали минералом олова. (Он действительно часто сопутствует оловянным рудам.) Но из руд, содержащих вольфрамит, олова выплавлялось меньше, кто-то словно «пожирал» его.

Так и появилось название, отразившее «волчьи повадки» вольфрама, — по-немецки Wolf — волк, а древнегерманское Ramm — баран.

«ВОЛЬФРАМ» ИЛИ «ТУНГСТЕН»? В известном химическом реферативном журнале США или в справочных изданиях по всем химическим элементам Меллора (Англия) и Паскаля (Франция) тщетно было бы искать металл под названием «вольфрам». Элемент № 74 называется в них иначе — тунгстен. Даже символ W (начальная буква слова Wolfram) получил всеобщее распространение лишь в середине XX века; в Италии и Франции еще недавно писали Tu (начальные буквы от слова tungstene).

Откуда такая путаница? Ее основы заложены историей открытия элемента № 74.

В 1783 г. испанские химики братья Элюар сообщили об открытии нового элемента. Разлагая саксонский минерал «вольфрам» азотной кислотой, они получили «кислую землю» — желтый осадок окиси какого-то металла, растворимый в аммиаке. В исходный минерал эта окись входила вместе с окислами железа и марганца. Братья Элюар предложили назвать новый элемент вольфрамом, а сам минерал — вольфрамитом.

Итак, кто открыл вольфрам? Братья Элюар? И да, и нет. Да — потому, что они первые сообщили об этом открытии в печати. Нет — потому, что за два года до этого — в 1781 г. — знаменитый шведский ученый Карл Вильгельм Шееле обнаружил такую же точно «желтую землю», обрабатывая азотной кислотой другой минерал. Его называли просто «tungsten», т. е. «тяжелый камень» (по-шведски tung — тяжелый, sten — камень). Шееле далее нашел, что эта «земля» отличается от аналогичной молибденовой по цвету и некоторым другим свойствам, а в минерале она связана с окисью кальция. В честь Шееле минерал тунгстен переименовали в «шселит».

Остается добавить, что один из братьев Элюар был учеником Шееле и в 1781 г. работал в его лаборатории...

Кто же открыл вольфрам?

Обе стороны проявили в этом вопросе должное благородство: Шееле никогда не претендовал на открытие вольфрама, а братья Элюар не настаивали на своем приоритете.

НАЗВАНИЕ «ВОЛЬФРАМОВАЯ БРОНЗА» ОБМАНИЧИВО. Нередко приходится слышать о вольфрамовых бронзах. Что это за металлы? Внешне они очень красивы. Золотистая вольфрамовая бронза имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{WO}_3$, а синяя — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot 4\text{WO}_3$; пурпурно-красная и фиолетовая занимают промежуточное положение — соотношение WO_3 к WO_2 в них меньше четырех, но больше единицы. Как видно из формул, эти вещества не содержат ни меди, ни цинка, ни олова, т. е., строго говоря, они вовсе не бронзы. Они вообще не сплавы, так как здесь нет чисто металлических соединений: и вольфрам, и натрий окислены. Бронзу они, однако, напоминают не только цветом и блеском, но и твердостью, устойчивостью к химическим реагентам и большой электропроводностью.

ПЕРСИКОВЫЙ ЦВЕТ. Приготовить эту краску было очень трудно: она не красная и не розовая, а какого-то промежуточного цвета и с зеленоватым оттенком. По преданию, для того чтобы ее открыть, пришлось провести около 8000 опытов с различными металлами и минералами. В XVII в. в персиковый цвет окрашивали наиболее дорогие фарфоровые изделия для китайского императора на заводе в провинции Шаньси. Когда секрет изготовления этой краски был открыт, оказалось, что ее основу составляет окись вольфрама.

ПОХОЖЕ НА СКАЗКУ. Это случилось в 1911 г. В провинцию Юньнань приехал из Пекина студент по имени Ли. Целыми днями пропадая в горах, он искал какой-то камень, по его словам — оловянный. Но ничего не находил.

У хозяина дома, где поселился студент, была молодая дочь Сяо-ми. Девушка жалела неудачливого искателя особых камней и вечером, подавая ему ужин, рассказывала незамысловатые истории. В одной из них речь шла о необыкновенной печи, построенной из темных камней, срывававшихся со скалы прямо на задний двор их дома. Печь оказалась очень удачной — она исправно служила хозяевам многие годы. Сяо-ми даже подарила студенту один из этих камней — коричневый, обкатанный, тяжелый, как свинец. Оказалось, что это был чистый вольфрамит...

ОБ ИЗОТОПАХ ВОЛЬФРАМА. Природный вольфрам состоит из пяти стабильных изотопов с массовыми числами 180, 182, 183, 184

(самый распространенный, его доля 30,64%) и 186. Из довольно многочисленных искусственных радиоактивных изотопов элемента № 74 практически важны только три: вольфрам-181 с периодом полураспада 145 дней, вольфрам-185 (74,5 дня) и вольфрам-187 (23,85 часа). Все три эти изотопа образуются в ядерных реакторах при обстреле нейтронами природной смеси изотопов вольфрама.

ВОЛЬФРАМ И ГЕЛИОТЕХНИКА. В конце 1975 г. было обнаружено еще одно весьма полезное свойство вольфрама. Как оказалось, поверхность вольфрамовой пленки, осажденной из газовой фазы, огненно поглощает солнечную энергию, испуская при этом совсем немного тепла. В гелиотехнических установках вольфрамовая пленка может работать даже в условиях поверхности Меркурия, раскаленной до 300—400° С. Большинство материалов в таких условиях теряет с инфракрасным излучением большую часть поглощенной энергии, но вольфрамовая пленка надежно работает и при более высокой температуре (около 500° С). Как оказалось, это свойство объясняется своеобразным строением такой пленки. Она покрыта тончайшими волосками-дендритами, и в этом «мехе» хорошо задерживаются солнечные лучи. Он же препятствует инфракрасному излучению.

В ВИДЕ МОНОКРИСТАЛЛА. Практически все вещества в виде физически совершенных монокристаллов демонстрируют неожиданные, непривычные свойства. Тугоплавкие металлы в этом смысле — не исключение, и металловеды издавна стремились получить в виде монокристаллов и молибден, и рений, и вольфрам. Первые такие кристаллы были получены методом электронно-лучевой зонной плавки, о котором подробно рассказано в статье «Германий». Однако крупные монокристаллы этим методом получить не удавалось. Лишь в начале 70-х годов в Институте металлургии Академии наук СССР методом плазменно-дугового нагрева были выращены крупные, весом до 10 кг, монокристаллы вольфрама. Интересно, что монокристаллический вольфрам, в отличие от обычного, вполне технологичен. Он настолько пластичен, что его можно ковать и прокатывать без нагрева.

РЕНИЙ



История элемента № 75, подобно истории многих других элементов, начинается с 1869 г., года открытия периодического закона.

Недостающие элементы VII группы Менделеев называл «экамарганцем» и «двимарганцем» (от санскритских «эка» — один и «дви» — два). Правда, в отличие от экабора (скандия), экаалюминия (галлия)

и экасилиция (германия), эти элементы не были описаны подробно. Впрочем, сообщений, авторы которых претендовали на открытие двимарганца, вскоре появилось довольно много. Так, в 1877 г. русский ученый С. Керн сообщил об открытии элемента дэвия, который мог бы занять место двимарганца в менделеевской таблице. Сообщение Керна не приняли всерьез, потому что повторить его опыты не удалось. Однако открытая Керном качественная реакция на этот элемент (через роданидный комплекс) остается основой аналитического метода определения рения...

Систематические поиски неоткрытых аналогов марганца начали в 1922 г. немецкие химики Вальтер Ноддак и Ида Такке, ставшая позже супругой Ноддака. Они отлично представляли себе, что найти элемент № 75 будет не легко: в природе элементы с нечетными атомными номерами распространены всегда меньше, чем их соседи слева и справа. А здесь и четные соседи — элементы № 74 и 72, вольфрам и осмий, — достаточно редки. Распространенность осмия составляет величину порядка $10^{-6}\%$, поэтому для элемента № 75 следовало ожидать величины еще меньшей, примерно $10^{-7}\%$. Так, кстати, и оказалось...

Первоначально для поисков нового элемента были избраны платиновые руды, а также редкоземельные минералы — колумбит, гадолинит. От платиновых руд вскоре пришлось отказаться — они были слишком дороги. Все внимание исследователи — супруги Ноддак и их помощник Берг — сосредоточили на более доступных минералах, и им пришлось проделать поистине титаническую работу. Выделение препаратов нового элемента в количестве, доступном для рентгеноскопического исследования, потребовало многократного повторения однообразных и долгих

операций: растворение, выпаривание, выщелачивание, перекристаллизация. В общей сложности за три года было переработано более 1600 образцов. Лишь после этого в рентгеновском спектре одной из фракций колумбита были обнаружены пять новых линий, принадлежащих элементу № 75. Новый элемент назвали рением — в честь Рейнской провинции, родины Иды Ноддак.

5 сентября 1925 г. в собрании немецких химиков в Нюрнберге Ида Ноддак сообщила об открытии рения. В следующем году та же группа ученых выделила из минерала молибденита MoS_2 первые 2 мг рения.

Через несколько месяцев после этого открытия чешский химик Друце и англичанин Лоринг сообщили о том, что они обнаружили элемент № 75 в марганцевом минерале пиролюзите MnO_2 . Таким образом, число ученых, открывших рений, увеличилось до пяти. Позже почетный член Чехословацкой академии наук И. Друце не раз писал, что, кроме них с Лорингом, супругов Ноддак и Берга, честь открытия рения должны бы разделить еще два ученых — Гейровский и Долейжек.

Выдающийся изобретатель Я. Гейровский первым в мире ввел в практику химических исследований новый прибор — полярограф. Одним из первых открытий, сделанных с помощью полярографа, было обнаружение следов димарганца в неочищенных марганцевых соединениях. В. Долейжек подтвердил присутствие нового элемента в препаратах Гейровского и Друце рентгенографическими исследованиями. Этот видный ученый погиб в фашистском концлагере в Терезине в начале 1945 г. ...

Минералы

Первый грамм сравнительно чистого металлического рения получен супругами Ноддак в 1928 г. Чтобы получить этот грамм, им пришлось переработать более 600 кг норвежского молибденита. Позже были установлены новые закономерности распространения рения в различных рудных месторождениях, выявлены условия, благоприятные для накопления этого редкого и рассеянного элемента. Вернее даже будет сказать — крайне редкого. По подсчетам академика А. П. Виноградова, содержание рения в земной коре не превышает $7 \cdot 10^{-8} \%$. Это значит, что в природе его в 5 раз меньше, чем золота, в 100 раз меньше,

чем серебра, в 1000 раз меньше, чем вольфрама, в 900 тыс. раз меньше, чем марганца, и в 51 млн. раз меньше, чем железа.

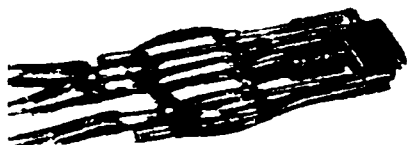
О рассеянности рения можно судить по таким фактам. В природе он практически всегда встречается лишь в виде изоморфной примеси в минералах других элементов. Его обнаружили в десятках минералов: от повсеместно распространенного пирита до редких платиновых руд. Следы его находят даже в бурых углях и нефти.

В джезказганских медных и медно-свинцово-цинковых рудах найден в виде тонких прожилков длиной не больше 0,1 мм минерал джезказганит, единственный пока изученный собственно рениевый минерал. Исследования советских ученых показали, что этот минерал содержит сульфид рения, а также сульфиды молибдена и свинца. Ориентировочная формула джезказганита $Pb_4Re_2Mo_3S_{16}$.

Редкий и рассеянный рений мигрирует в земной коре. В подземных водах растворены вещества, способные воздействовать на ренийсодержащие минералы. Под влиянием этих веществ заключенный в них рений окисляется до Re_2O_7 (высший окисел, который образует сильную одноосновную кислоту $HReO_4$). Этот окисел в свою очередь может реагировать с оксидами и карбонатами щелочных металлов. При этом образуются водорастворимые соли — перренаты.

Таковыми процессами объясняют отсутствие рения в окисленных рудах цветных металлов и присутствие его в водах шахт и карьеров, где добывают руды многих металлов. В воде артезианских скважин и естественных водоемов, расположенных близ ренийсодержащих рудных месторождений, тоже находят следы этого элемента.

Рений — металл редкий и дорогой. Из него делают лишь особо ответственные и, как правило, микробаритные детали. На рисунке показаны рениевые нити накала для изотрона масс-спектрометров



Казалось бы, в соответствии с положением элемента № 75 в таблице Менделеева, он должен накапливаться прежде всего в минералах своего аналога — марганца. Но, вопреки ожиданиям, в марганцевых рудах рений есть далеко не всегда, а если и есть, то в очень незначительных количествах. Во всяком случае, промышленного интереса — как источник рения — марганцевые руды пока не представляют. Самым богатым промышленным ренийсодержащим минералом остается молибденит MoS_2 , в котором находят до 1,88% рения.

Во многих рудных месторождениях обнаружен элемент № 75, но не известно ни одного месторождения, промышленную ценность которого определял бы только рений. Этот металл есть в медистых сланцах и песчаниках, медно-молибденовых и полиметаллических рудах, в колчеданах. И почти всегда рения в них очень мало — от миллиграммов до нескольких граммов на тонну. Нетрудно подсчитать, какое огромное количество руды надо переработать, чтобы получить хотя бы килограмм рения. При этом не следует забывать о неизбежности потерь металла в процессе переработки руды. Не случайно же рениевый потенциал всех месторождений капиталистических стран, вместе взятых, еще недавно определялся всего в тысячу тонн.

Получение рения

Итак, любое ренийсодержащее сырье — это комплексное сырье, и не рений его главное богатство. Естественно поэтому, что способы извлечения рения во многом зависят от специфики технологии производства основных металлов. Отсюда — разные технологические схемы и большие потери: далеко не весь содержащийся в руде элемент № 75 превращается в рениевую продукцию. Так, при флотационном обогащении молибденовых и медно-молибденовых руд от 40 до 80% бывшего в руде рения переходят в молибденовый концентрат, а в рениевые слитки в конечном счете превращается лишь незначительная часть этого металла.

Самые большие потери происходят при обжиге концентратов и в процессе плавки. По нынешней технологии молибденовые концентраты обязательно подвергают окислительному обжигу при $550-650^\circ\text{C}$. Окисляется и рений, в основном до Re_2O_7 . А семиокись рения летуча (тем-

пература кипения — всего $362,4^{\circ}\text{C}$). В итоге много рения уходит в трубу с отходящими газами.

Степень возгонки рения зависит от условий обжига и конструкции печи: в многоподовых печах она составляет 50–60%, в печах кипящего слоя — до 96%. Таким образом, чтобы получить рений на молибденовых предприятиях, нужно прежде всего уловить его из газов. Для этого на заводах устанавливают сложные системы циклонов, скрубберов, электрофильтров.

Рений может быть извлечен и из другого полупродукта молибденового производства — из растворов, получаемых при выщелачивании молибденового огарка.

При всем многообразии применяемых технологических схем переработки ренийсодержащих полупродуктов на металлургических заводах можно выделить две основные стадии получения рения: перевод его соединений в растворы и выделение из них металла. В зависимости от состава эти полупродукты (чаще всего пылевидные) выщелачивают растворами щелочей, кислот или солей, а иногда и просто горячей водой. Из полученных при этом растворов рений извлекают методами адсорбции, ионного обмена, экстракции, электролиза или же осаждают малорастворимые соединения элемента № 75, например перренаты и сульфиды рения.

Для получения рениевого порошка перренат аммония восстанавливают водородом в трубчатых печах при 800°C . Этот порошок превращают затем в компактный металл — в основном методами порошковой металлургии, реже зонной плавкой и плавкой в электронно-лучевых печах. В последние десятилетия разработаны новые способы гидрометаллургической переработки ренийсодержащих концентратов. Эти способы более перспективны прежде всего потому, что нет тех огромных потерь рения, которые неизбежны в пирометаллургии. Рений извлекают из концентратов различными растворами — в зависимости от состава концентрата, а из этих растворов — жидкими экстрагентами или в ионнообменных колоннах.

Первое промышленное производство рения было организовано в Германии в 30-х годах. Скромное по масштабам (мощность установки составляла лишь 120 кг в год), оно полностью удовлетворяло мировую потребность в этом металле. После начала второй мировой войны американцы начали извлекать рений из молибденовых концентрата

тов и в 1943 г. получили 4,5 кг своего рения. С тех пор число стран — производителей рения значительно выросло. Помимо США, этот металл из минерального сырья извлекают в СССР, ГДР, ФРГ, Англии, Франции, Бельгии, Швеции, Перу, Чили, Японии...

Но и в наши дни мировое производство рения не превышает 10 тонн в год; рений по-прежнему относится к числу самых дорогих и труднодоступных металлов.

Тем не менее число исследованных элемента № 75, его соединений и сплавов год от года растет, разрабатываются новые технологические схемы его получения, вовлекаются в производство новые виды ренийсодержащего сырья. И средств на это, судя по всему, не жалеют. Попробуем разобраться в причинах повышенного интереса к рению со стороны металловедов, конструкторов, химиков и, как это ни странно, нефтехимиков.

Свойства

В полном соответствии с положением в таблице Менделеева рений во многом похож на марганец. Однако он намного тяжелее и, если можно так выразиться, благороднее своего более распространенного аналога. По устойчивости к действию большинства химических реагентов рений приближается к своим соседям справа — платиновым металлам, а по физическим свойствам — к тугоплавким металлам VI группы — вольфраму и молибдену. С молибденом его роднит и близость атомного и ионных радиусов. Например, радиусы ионов Re^{4+} и Mo^{4+} отличаются всего на 0,04 Å. Сульфиды MoS_2 и ReS_2 образуют к тому же однотипные кристаллические решетки. Именно этими причинами объясняют геохимическую связь рения с молибденом.

Рений — один из самых тугоплавких металлов. По температуре плавления (3170°C) и кипения (5870°C) он уступает лишь вольфраму (3410 и 6690°C). Рений немного тяжелее вольфрама (при 20°C плотность соответственно 21,02 и 19,32 г/см³). Но рений намного пластичнее вольфрама. Его можно прокатывать, ковать, вытягивать в проволоку при обычных условиях. Заметим тут же, что пластичность рения сильно зависит от чистоты.

Еще одно важное свойство — высокая жаропрочность рения. При температуре до 2000°C рений лучше сохраня-

ет прочность, нежели молибден, вольфрам, ниобий. Да и прочность у него (в интервале от 500 до 2000° С) больше чем у этих тугоплавких металлов. В то же время металлический рений обладает высокой коррозионной стойкостью: в обычных условиях он почти не растворяется в соляной, плавиковой и серной кислотах. Это одна из черт, роднящих рений с платиной.

Компактный рений — серебристый металл. При невысокой температуре он годами совершенно не тускнеет на воздухе. При 300° С можно наблюдать заметное окисление этого металла; интенсивно оно идет лишь при температуре выше 600° С. Это значит, что рений лучше противостоит окислению, чем молибден и вольфрам; к тому же он совершенно не реагирует с азотом и водородом.

На редкость благоприятное сочетание физических и химических свойств (и плюс хорошая свариваемость) определило интерес к рению со стороны тех областей науки и техники, которые могут позволить себе большие затраты ради достижения нужных свойств. Правда, и эти отрасли ищут пути наиболее рационального использования рения.

Рений в основном идет в сплавы, более дешевые, чем он сам, а из чистого рения делают лишь особо ответственные малогабаритные детали. И, конечно, рением покрывают другие металлы.

Сплавы

В 1955 г. в Англии был обнаружен так называемый «репневый эффект»: как выяснилось, рений повышает одновременно и прочность, и пластичность молибдена и вольфрама. Это расширило возможности применения тугоплавких металлов и сплавов.

В нашей стране используются сплавы вольфрама с 5, 20 или 27% рения (ВР-5, ВР-20, ВР-27ВР) и молибдена — с 8, 20 и 47% рения, а также молибден-вольфрам-репневые сплавы. Эти сплавы высокопрочны, пластичны (и, следовательно, технологичны), хорошо свариваются. Изделия из них сохраняют свои свойства и форму в самых трудных условиях эксплуатации. Рений работает на морских судах и самолетах, в космических кораблях и в полярных экспедициях. Он стал важным материалом для электронной и электротехнической промышленности. Именно

здесь наиболее полно используется комплекс выдающихся свойств рения и его сплавов. Из них делают нити накала, сетки, подогреватели катодов. Детали из сплавов рения есть в электронно-лучевых трубках, приемно-усилительных и генераторных лампах, в термоионных генераторах, в масс-спектрометрах и других приборах.

Элемент № 75 стал важен для приборостроения: из ренийсодержащих сплавов делают, в частности, керны измерительных приборов высших классов точности. КERN — это опора, на которой вращается рамка прибора. Материалы для кернов должны быть немагнитны, коррозионностойки, тверды. И еще они должны как можно медленнее изнашиваться в процессе эксплуатации. Таким условиям отвечает многокомпонентный сплав на кобальтовой основе К-40 НХМР, легированный 7% рения. Этот же сплав используют для производства упругих элементов крутильных весов и гироскопических приборов.

В геодезическо-маркшейдерских приборах очень важна работа стабилизирующих устройств — оптических или механических узлов, закрепленных на тонких металлических подвесах. Такие подвесы есть в нивелирах, теодолитах, гиротеодолитах. В лучших из них подвесами служат тонкие проволоочки и ленточки из рениевых сплавов.

Термопары, в которых работают сплавы рения и вольфрама, служат для измерения высокой температуры (до 2600°С). Такие термопары значительно превосходят применяемые в промышленности стандартные термопары из вольфрама и молибдена.

Для атомной техники сплавы, содержащие рений, — перспективный конструкционный материал. Еще в 1963 г. стали делать цельнотянутые трубки из сплава вольфрама с 26% рения. Их назначение — стать оболочками тепловыделяющих элементов и некоторых других деталей, работающих в реакторах при температуре от 1650 до 3000°С.

С каждым годом рений и его сплавы все шире (и все разнообразнее) применяют в авиационной и космической технике. В частности, сплав тантала с 2,5% рения и 8% вольфрама предназначен для изготовления теплозащитных экранов аппаратов, возвращающихся из космоса в атмосферу Земли.

Катализ

В течение многих лет мировая ренийевая промышленность находилась в состоянии относительного покоя. Производство этого металла (в капиталистических странах) держалось в пределах одной-двух тонн в год, цены оставались на одном и том же уровне, а поскольку этот уровень очень высок, спрос на металл был даже ниже предложения. Расход рения на изготовление миниатюрных изделий (детали электронных ламп, термопары и т. д.) весьма незначителен, и даже бурный рост этих производств мало сказывался на масштабах производства рения. Чтобы в ренийевой промышленности произошли существенные перемены, были нужны новые, более крупные потребители этого редкого металла.

И такой потребитель появился. В 1969—1970 гг. зарубежная нефтеперерабатывающая промышленность начала промышленное освоение новых катализаторов для процессов получения легких фракций, прежде всего бензинов. Появление ренийево-платиновых катализаторов позволило намного увеличить выход бензинов с высоким октановым числом. Более того, использование этих катализаторов взамен чисто платиновых позволило на 40—45% увеличить пропускную способность установок. К тому же срок службы новых катализаторов оказался в среднем в четыре раза больше, чем старых.

Массовое внедрение в 70-х годах ренийевых катализаторов вызвало резкий скачок в спросе на рений во многих странах. Новые катализаторы буквально перекроили ренийевые балансы многих государств. Если в конце 60-х годов большая часть производимого рения шла в сплавы, то уже в 1971 г. в США три четверти использованного рения составили каталитические системы. А в последние годы в нефтеперерабатывающую и нефтехимическую промышленность уходит почти 90% рения, имеющегося у развитых капиталистических стран.

Спрос на рений и катализаторы с рением рос даже в годы энергетического кризиса. Таким образом, настоящее и будущее элемента № 75 оказывается связанным не только с жаропрочными сплавами, а прежде всего с нефтепереработкой и нефтехимией. И если не откроются какие-либо принципиально новые потребители, это положение сохранится до конца XX века.

ИЗОТОПЫ РЕНИЯ И ВОЗРАСТ МИНЕРАЛОВ. Известны всего два природных изотопа рения: ^{185}Re и ^{187}Re . Тяжелого изотопа на Земле почти вдвое больше, чем легкого (62,9 и 37,1% соответственно). Рений-187 радиоактивен, период полураспада 10^{11} лет. Испуская бета-лучи, рений-187 превращается в осмий. Существует рений-осмиевый метод определения возраста минералов. С помощью этого метода был определен возраст молибденитов из месторождений Норвегии и Чили. Оказалось, что норвежские молибдениты в большинстве случаев образовались примерно 700—900 млн. лет назад. Молибдениты Чили (из месторождения Сан-Антонио) намного моложе: их возраст всего 25 млн. лет.

СОПРОТИВЛЕНИЕ ВОДНОМУ ЦИКЛУ. У многих перегоревших ламп — и радиоламп, и обычных осветительных — внутри на стекле появляется темный налет. Это результат действия так называемого водного цикла. Смысл этого термина объяснить несложно: как бы тщательно мы ни откачивали воздух из ламп, некоторое количество водяных паров всегда остается; при высокой температуре вода диссоциирует на водород и кислород; последний взаимодействует с нагретым вольфрамом; окись вольфрама испаряется, а присутствующий там же водород ее восстанавливает. В результате мельчайшие частицы вольфрама перелетают с нити накаливания на стекло, образуя темное пятно, а сама нить становится тоньше и в конце концов обрывается. Лампа выходит из строя. Рений при 1300°C вдвое, а при 1750°C в 8 раз устойчивее к водному циклу, нежели вольфрам. Следовательно, сплавы вольфрама с рением — значительно лучший материал для изготовления нитей накаливания, чем чистый вольфрам.

САМООЧИЩЕНИЕ. Электротехнику рений интересует и как материал для контактов. У рениевых контактов есть очень ценное свойство — способность к самоочищению. Обычно контакты выходят из строя оттого, что их поверхность покрывается слоем окисной пленки, препятствующей току, или же контакты свариваются. Рений, как и другие металлы, окисляется, когда между контактами возникает электрическая дуга, но семиокись рения Re_2O_7 летуча — в процессе естественного саморазогрева контактов она испаряется, и толщина окисной пленки остается минимальной. Эта пленка практически не увеличивает сопротивления контактов, но препятствует их свариванию. Самоочищение рениевых контактов гарантирует надежную работу многих электротехнических устройств на Земле и в космосе.

САМЫЙ БОГАТЫЙ МИНЕРАЛ? Возможно, «самый» — слишком сильно сказано. Минералы, богатые рением, до открытия джез-

казганита вообще не были известны. Тем не менее еще в 1932 г. финский ученый Артоваара опубликовал статью, в которой доказывал, что ему известен самый богатый ренийевый минерал в мире. Этот минерал — финский гадолинит, представляющий собой силикат бериллия, двухвалентного железа и редкоземельных элементов, прежде всего иттрия. Более поздние исследования подтвердили несколько повышенное содержание рения в гадолините из Финляндии, однако оно не так велико, чтобы рений включили в принятую формулу минерала. Как и прежде, ее пишут так: $Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$.

ЛЕГИРОВАНИЕ НАОБОРОТ. Обычно легирующими металлами бывают металлы более дорогие, чем металл-основа. Примеров тому множество: легирование железа хромом, магния — редкими землями и так далее. Но иногда бывает и наоборот. Ценнейшие платинорениевые сплавы легируют, добавляя к ним иридий, кобальт, никель и даже железо — самый дешевый из всех металлов! Делают это не только для того, чтобы удешевить сплав: четыре добавки, из которых лишь одна — благородный металл, заметно улучшают механические свойства этого ультраблагородного сплава.

РЕНИЙ О ВОЗРАСТЕ ВСЕЛЕННОЙ. По содержанию в метеоритах рения-187 сотрудники Парижского университета попробовали установить возраст Вселенной. Метеоритный рений, как полагают, образовался на ранних стадиях образования нашей Галактики. По соотношению рения-187 и дочернего изотопа осмия французские ученые сделали вывод: возраст Вселенной составляет от 13,3 до 22,4 млрд. лет.

ЕСТЬ ПОЛЬЗА И ОТ СИВУХИ. Сивушные масла — самый неприятный, пожалуй, продукт спиртового брожения. Но недавно эта вредная смесь оказалась вдруг полезной. Она извлекает — как экстрагент! — больше трех четвертей рения, содержащегося в жидких отходах переработки молибденовых руд. Об этом открытии армянских химиков сообщил в 1980 г. журнал «Химия и жизнь».

ОСМИЙ



Если с точки зрения практики элемент № 76 среди прочих платиновых металлов выглядит достаточно заурядно, то с точки зрения классической химии (подчеркиваем, классической неорганической химии, а не химии комплексных соединений) этот элемент весьма знаменателен.

Прежде всего, для него, в отличие от большинства элементов VIII группы, характерна валентность $8+$, и он образует с кислородом устойчивую четырехокись OsO_4 . Это своеобразное соединение, и, видимо, не случайно элемент № 76 получил название, в основу которого положено одно из характерных свойств его четырехокиси.

Осмию обнаруживают по запаху

Подобное утверждение может показаться парадоксальным: ведь речь идет не о галогене, а о платиновом металле...

История открытия четырех из пяти платиноидов связана с именами двух английских ученых, двух современников. Уильям Волластон в 1803—1804 гг. открыл палладий и родий, а другой англичанин, Смитсон Теннант (1761—1815), в 1804 г. — иридий и осмий. Но если Волластон оба «свои» элемента нашел в той части сырой платины, которая растворялась в царской водке, то Теннанту повезло при работе с нерастворимым остатком: как оказалось, он представлял собой естественный природный сплав иридия с осмием.

Тот же остаток исследовали и три известных французских химика — Колле-Дескоти, Фуркруа и Воклен. Они начали свои исследования даже раньше Теннанта. Как и он, они наблюдали выделение черного дыма при растворении сырой платины. Как и он, они, сплавив нерастворимый остаток с едким кали, сумели получить соединения, которые все-таки удавалось растворить. Фуркруа и Воклен были настолько убеждены, что в нерастворимом остатке сырой платины есть новый элемент, что заранее дали ему имя — птен — от греческого πτηνος — крылатый. Но толь-

ко Теннанту удалось разделить этот остаток и доказать существование двух новых элементов, очень похожих на платину,— иридия и осмия.

Название элемента № 76 происходит от греческого слова *οσμη*, что означает «запах». Неприятный раздражающий запах, похожий одновременно на запахи хлора и чеснока, появлялся, когда растворяли продукт сплавления осмиридия со щелочью. Носителем этого запаха оказался осмиевый ангидрид, или четырехокись осмия OsO_4 . Позже выяснилось, что так же скверно, хотя и значительно слабее, может пахнуть и сам осмий. Тонкоизмельченный, он постепенно окисляется на воздухе, превращаясь в OsO_4 ...

Осмий металлический

Осмий — оловянно-белый металл с серовато-голубым оттенком. Это самый тяжелый из всех металлов (его плотность $22,6 \text{ г/см}^3$) и один из самых твердых. Тем не менее осмиевую губку можно растереть в порошок, поскольку он хрупок. Плавится осмий при температуре около 3000°C , а температура его кипения до сих пор точно не определена. Полагают, что она лежит где-то около 5500°C .

Большая твердость осмия (0,7 по шкале Мооса), пожалуй, то из его физических свойств, которое используют наиболее широко. Осмий вводят в состав твердых сплавов, обладающих наивысшей износостойкостью. У дорогих авторучек напайку на кончик пера делают из сплавов осмия с другими платиновыми металлами или с вольфрамом и кобальтом. Из подобных же сплавов делают небольшие детали точных измерительных приборов, подверженные износу. Небольшие — потому что осмий мало распространен ($5 \cdot 10^{-8}\%$ веса земной коры), рассеян и дорог. Этим же объясняется ограниченное применение осмия в промышленности. Он идет лишь туда, где при малых затратах металла можно получить большой эффект. Например, в химическую промышленность, которая пытается использовать осмий как катализатор. В реакциях гидрогенизации органических веществ осмиевые катализаторы даже эффективнее платиновых.

Несколько слов о положении осмия среди прочих платиновых металлов. Внешне он мало от них отличается,

по именно у осмия самые высокие температуры плавления и кипения среди всех металлов этой группы, именно он наиболее тяжел. Его же можно считать наименее «благородным» из платиноидов, поскольку кислородом воздуха он окисляется уже при комнатной температуре (в мелко-раздробленном состоянии). А еще осмий — самый дорогой из всех платиновых металлов.

Как и прочие платиновые металлы, осмий проявляет несколько валентностей: 0, 2+, 3+, 4+, 6+ и 8+. Чаще всего можно встретить соединения четырех- и шестивалентного осмия. Но при взаимодействии с кислородом он проявляет валентность 8+.

Как и прочие платиновые металлы, осмий — хороший комплексообразователь, и химия соединений осмия не менее разнообразна, чем, скажем, химия палладия или рутения.

Ангидрид и другие

Несомненно, самым важным соединением осмия остается его четырехокись OsO_4 , или осмиевый ангидрид. Как и элементный осмий, OsO_4 обладает каталитическими свойствами; OsO_4 применяют при синтезе важнейшего современного лекарственного препарата — кортизона. При микроскопических исследованиях животных и растительных тканей четырехокись осмия используют как окрашивающий препарат. OsO_4 очень ядовит, он сильно раздражает кожу, слизистые оболочки и особенно вреден для глаз. Любая работа с этим полезным веществом требует чрезвычайной осторожности.

Внешне чистая четырехокись осмия выглядит достаточно обычно — бледно-желтые кристаллы, растворимые в воде и четыреххлористом углероде. При температуре около 40°C (есть две модификации OsO_4 с близкими точками плавления) они плавятся, а при 130°C четырехокись осмия закипает.

Другой окисел осмия — OsO_2 — нерастворимый в воде черный порошок — практического значения не имеет. Также не нашли пока практического применения и другие известные соединения элемента № 76 — его хлориды и фториды, нитриды и оксихлориды, сульфид OsS_2 и теллурид OsTe_2 — черные вещества со структурой пирита, а также многочисленные комплексы и большинство спла-

вов осмия. Исключение составляют лишь некоторые сплавы элемента № 76 с другими платиновыми металлами, вольфрамом и кобальтом. Главный их потребитель — приборостроение.

Как получают осмий

Самородный осмий в природе не найден. Он всегда связан в минералах с другим металлом платиновой группы — иридием. Существует целая группа минералов осмистого иридия. Самый распространенный из них — невьянскит, природный сплав этих двух металлов. Иридия в нем больше, поэтому невьянскит часто называют просто осмистым иридием. Зато другой минерал — сысертскит — называют иридистым осмием — в нем больше осмия... Оба эти минерала — тяжелые, с металлическим блеском, и это неудивительно — таков их состав. И само собой разумеется, все минералы группы осмистого иридия чрезвычайно редки.

Иногда эти минералы встречаются самостоятельно, чаще же осмистый иридий входит в состав самородной сырой платины. Основные запасы этих минералов сосредоточены в СССР (Сибирь, Урал), США (Аляска, Калифорния), Колумбии, Канаде, странах Южной Африки.

Естественно, что добывают осмий совместно с платиной, но аффинаж осмия существенно отличается от способов выделения других платиновых металлов. Всех их, кроме рутения, осаждают из растворов, осмий же получают иным путем — отгоняя его относительно летучую четырехокись OsO_4 .

Но прежде чем отгонять это соединение, нужно отделить от платины осмистый иридий, а затем разделить иридий и осмий.

Когда платину растворяют в царской водке, минералы группы осмистого иридия остаются в осадке: даже этот из всех растворителей растворитель не может одолеть эти устойчивейшие природные сплавы. Чтобы перевести их в раствор, осадок сплавляют с восьмикратным количеством цинка — этот сплав сравнительно просто превратить в порошок. Порошок спекают с перекисью бария BaO_2 , а затем полученную массу обрабатывают смесью азотной и соляной кислот непосредственно в перегонном аппарате — для отгонки OsO_4 .

Ее улавливают щелочным раствором и получают соль состава Na_2OsO_4 . Раствор этой соли обрабатывают гипосульфитом, после чего осмий осаждают хлористым аммонием в виде соли Фреми $[\text{OsO}_2(\text{NH}_4)_4]\text{Cl}_2$. Осадок промывают, фильтруют, а затем прокаливают в восстановительном пламени. Так получают пока еще недостаточно чистый губчатый осмий.

Затем его очищают, обрабатывая кислотами (HF и HCl), и довосстанавливают в электропечи в струе водорода. После охлаждения получают металл чистотой до 99,9% Os .

Такова классическая схема получения осмия — металла, который применяют пока крайне ограниченно, металла очень дорогого, но достаточно полезного.

ЧЕМ БОЛЬШЕ, ТЕМ БОЛЬШЕ. Природный осмий состоит из семи стабильных изотопов с массовыми числами 184, 186—190 и 192. Любопытная закономерность: чем больше массовое число изотопа осмия, тем больше он распространен. Доля самого легкого изотопа, осмия-184,— 0,018%, а самого тяжелого, осмия-192,— 41%. Из искусственных радиоактивных изотопов элемента № 76 самый долгоживущий — осмий-194 с периодом полураспада около 700 дней.

КАРБОНИЛЫ ОСМИЯ. В последние годы химиков и металлургов все больше интересуют карбонилы — соединения металлов с CO , в которых металлы формально нульвалентны. Карбонил никеля уже довольно широко применяется в металлургии, и это позволяет надеяться, что и другие подобные соединения со временем смогут облегчить получение тех или иных ценных материалов. Для осмия сейчас известны два карбонила. Пентакарбонил $\text{Os}(\text{CO})_5$ — в обычных условиях бесцветная жидкость (температура плавления — 15°C). Получают его при 300°C и 300 атм из четырехоксида осмия и угарного газа. При обычных температуре и давлении $\text{Os}(\text{CO})_5$ постепенно переходит в другой карбонил состава $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ — желтое кристаллическое вещество, плавящееся при 224°C . Интересно строение этого вещества: три атома осмия образуют равносторонний треугольник с гранями длиной 2,88 Å, а к каждой вершине этого треугольника присоединены по четыре молекулы CO .

ФТОРИДЫ СПОРНЫЕ И БЕССПОРНЫЕ. «Фториды OsF_4 , OsF_5 , OsF_6 образуются из элементов при 250 — 300°C ... OsF_6 — самый летучий из всех фторидов осмия, т. кип. $47,5^\circ$... Эта цитата взята из III тома „Краткой химической энциклопедии“, выпущенного в 1964 г. Но в III томе «Основ общей химии» Б. В. Некрасова, вы-

шедшем в 1970 г., существование октафторида осмия OsF_8 отвергается. Цитируем: «В 1913 г. были впервые получены два летучих фторида осмия, описанные как OsF_6 и OsF_8 . Так и считалось до 1958 г., когда выяснилось, что в действительности они отвечают формулам OsF_5 и OsF_6 . Таким образом, 45 лет фигурировавший в научной литературе OsF_8 на самом деле никогда не существовал. Подобные случаи «закрытия» ранее описанных соединений встречаются не так уж редко».

Заметим, что и элементы тоже иногда приходится «закрывать»... Остается добавить, что, помимо упомянутых в „Краткой химической энциклопедии“, был получен еще один фторид осмия — нестойкий OsF_7 . Это бледно-желтое вещество при температуре выше -100°C распадается на OsF_6 и элементный фтор.

ПРО ОСМИСТЫЙ ИРИДИЙ. В многочисленных книгах, посвященных технологии платиновых металлов, можно прочесть, что осмий, как и иридий, получают либо из нерастворимого остатка сырой платины, либо из осмистого иридия. Из этого можно сделать вывод, что осмистый иридий — это минерал платиновых металлов, в котором в наибольших количествах представлены два элемента, вошедшие в его название. Это и так, и не так. Дело в том, что осмистым иридием называют не один минерал, а целую группу. В нее входят два иридиевых минерала — осмирид и невьянскит, содержание иридия в них достигает 80%, и два минерала осмиевых — осмит, или самородный осмий, а также сысерскит. В этих двух минералах 80% достигает уже содержание осмия. Нужно ли говорить, что все эти минералы — очень редкие. Самые крупные крупы невьянскита весят 5—7 граммов, остальных трех минералов группы осмистого иридия и того меньше. Крупы иридиевых минералов — белые, осмиевых — темно-серые. Иногда осмистым иридием называют невьянскит — самый все же распространенный минерал из четырех.

ИРИДИЙ



Больше двух столетий прошло с тех пор, как появились первые сведения о платине — белом металле из Южной Америки. Долгое время люди были уверены, что это чистый металл, так же, как золото. Только в самом начале XIX в. Волластон сумел выделить из самородной платины палладий и родий, а в 1804 г. Теннант, изучая черный осадок, оставшийся после растворения самородной платины в царской водке, нашел в нем еще два элемента. Один из них он назвал осмием, а второй — иридием. Соли этого элемента в разных условиях окрашивались в различные цвета. Это свойство и было положено в основу названия: по-гречески слово *iris* значит «радуга».

В 1841 г. известный русский химик профессор Карл Карлович Клаус занялся исследованием так называемых платиновых остатков, т. е. нерастворимого осадка, остающегося после обработки сырой платины царской водкой.

«При самом начале работы, — писал Клаус, — я был удивлен богатством моего остатка, ибо извлек из него, кроме 10% платины, немалое количество иридия, родия, осмия, несколько палладия и смесь различных металлов особенного содержания»...

Клаус сообщил горному начальнику о богатстве остатков. Власти заинтересовались открытием казанского ученого, которое сулило значительные выгоды. Из платины в то время чеканили монету, и получение драгоценного металла из остатков казалось очень перспективным. Через год Петербургский монетный двор выделил Клаусу полпуда остатков. Но они оказались бедными платиной, и ученый решил провести на них исследование, «интересное для науки».

«Два года, — писал Клаус, — занимался я постоянно этим трудным, продолжительным и даже вредным для здоровья исследованием» и в 1845 г. опубликовал работу «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения». Это было первое систематическое исследование свойств аналогов платины. В нем впервые были описаны и химические свойства иридия.

Клаус отмечал, что прирдеом он занимался больше, чем другими металлами платиновой группы. В главе об иридии он обратил внимание на неточности, допущенные Берцелиусом при определении основных констант этого элемента, и объяснил эти неточности тем, что маститый ученый работал с прирдеом, содержащим примесь рутения, тогда еще не известного химикам и открытого лишь в ходе «химического исследования остатков уральской платиновой руды и металла рутения».

Какой же он, иридий?

Атомная масса элемента № 77 равна 192,2. В таблице Менделеева он паходится между осмием и платиной. И в природе он встречается главным образом в виде осмистого иридия — частого спутника самородной платины. Самородного иридия в природе нет.

Иридий — серебристо-белый металл, счень твердый, тяжелый и прочный. По данным фирмы «Интернейшнл Никель и Ко», это самый тяжелый элемент: его плотность $22,65 \text{ г/см}^3$, а плотность его постоянного спутника — осмия, второго по тяжести, — $22,61 \text{ г/см}^3$. Правда, большинство исследователей придерживаются иной точки зрения: они считают, что иридий все-таки немного легче осмия.

Естественное свойство иридия (он же платиноид!) — высокая коррозионная стойкость. На него не действуют кислоты ни при нормальной, ни при повышенной температуре. Даже знаменитой царской водке монолитный иридий «не по зубам». Только расплавленные щелочи и перекись натрия вызывают окисление элемента № 77.

Иридий стоек к действию галогенов. Он реагирует с ними с большим трудом и только при повышенной температуре. Хлор образует с иридием четыре хлорида: IrCl , IrCl_2 , IrCl_3 и IrCl_4 . Треххлористый иридий получается легче всего из порошка иридия, помещенного в струю хлора при 600°C . Единственное галоидное соединение, в котором иридий шестивалентен, — это фторид IrF_6 . Тонкоизмельченный иридий окисляется при 1000°C и в струе кислорода, причем в зависимости от условий могут получаться несколько соединений разного состава.

Как и все металлы платиновой группы, иридий образует комплексные соли. Среди них есть и соли с комплексными катионами, например $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, и соли с ком-

плексными анионами, например $K_3[IrCl_6] \cdot 3H_2O$. Как комплексообразователь иридий похож на своих соседей по таблице Менделеева.

Чистый иридий получают из самородного осмистого иридия и из остатков платиновых руд (после того как из них извлечены платина, осмий, палладий и рутений). О технологии получения иридия распространяться не будем, отослав читателя к статьям «Родий», «Осмий» и «Платина».

Иридий получают в виде порошка, который затем прессуют в полуфабрикаты и сплавляют или же порошок переплавляют в электрических печах в атмосфере аргона. Чистый иридий в горячем состоянии можно ковать, однако при обычной температуре он хрупок и не поддается никакой обработке.

Иридий в деле

Из чистого иридия делают тигли для лабораторных целей и мундштуки для выдувания тугоплавкого стекла. Можно, конечно, использовать иридий и в качестве покрытия. Однако здесь встречаются трудности. Обычным электролитическим способом иридий на другой металл наносится с трудом, и покрытие получается довольно рыхлое. Наилучшим электролитом был бы комплексный гексахлорид иридия, однако он неустойчив в водном растворе, и даже в этом случае качество покрытия оставляет желать лучшего.

Разработан метод получения иридиевых покрытий электролитическим путем из расплавленных цианидов калия и натрия при $600^\circ C$. В этом случае образуется плотное покрытие толщиной до 0,08 мм.

Менее трудоемко получение иридиевых покрытий методом плакирования. На основной металл укладывают тонкий слой металла-покрытия, а затем этот «бутерброд» идет под горячий пресс. Таким образом получают вольфрамовую и молибденовую проволоку с иридиевым покрытием. Заготовку из молибдена или вольфрама вставляют в иридиевую трубку и проковывают в горячем состоянии, а затем волочат до нужной толщины при $500-600^\circ C$. Эту проволоку используют для изготовления управляющих сеток в электронных лампах.

Можно наносить иридиевые покрытия на металлы и керамику химическим способом. Для этого получают рас-

твор комплексной соли иридия, например с фенолом или каким-либо другим органическим веществом. Такой раствор наносят на поверхность изделия, которое затем нагревают до 350—400° С в контролируемой атмосфере, т. е. в атмосфере с регулируемым окислительно-восстановительным потенциалом. Органика в этих условиях улетучивается, или выгорает, а слой иридия остается на изделии.

Но покрытия — не главное применение иридия. Этот металл улучшает механические и физико-химические свойства других металлов. Обычно его используют, чтобы повысить их прочность и твердость. Добавка 10% иридия к относительно мягкой платине повышает ее твердость и предел прочности почти втрое. Если же количество иридия в сплаве увеличить до 30%, твердость сплава возрастет незначительно, но зато предел прочности увеличится еще вдвое — до 99 кг/мм². Поскольку такие сплавы обладают исключительной коррозионной стойкостью, из них делают жаростойкие тигли, выдерживающие сильный нагрев в агрессивных средах. В таких тиглях выращивают, в частности, кристаллы для лазерной техники. Платино-иридиевые сплавы привлекают и ювелиров — украшения из этих сплавов красивы и почти не изнашиваются. Из платино-иридиевого сплава делают также эталоны, иногда — хирургический инструмент.

В будущем сплавы иридия с платиной могут приобрести особое значение в так называемой слаботочной технике как идеальный материал для контактов. Каждый раз, когда происходит замыкание и размыкание обычного медного контакта, возникает искра; в результате поверхность меди довольно быстро окисляется. В контакторах для сильных токов, например для электродвигателей, это явление не очень вредит работе: поверхность контактов время от времени зачищают наждачной бумагой, и контактор вновь готов к работе. Но, когда мы имеем дело со слаботочной аппаратурой, например в технике связи, тонкий слой окиси меди весьма сильно влияет на всю систему, затрудняет прохождение тока через контакт. А именно в этих устройствах частота включений бывает особенно большой — достаточно вспомнить АТС (автоматические телефонные станции). Вот здесь-то и придут на помощь необгорающие платино-иридиевые контакты — они могут работать практически вечно! Жаль только, что эти сплавы очень дороги и пока их недостаточно.

Иридий добавляют не только к платине. Небольшие добавки элемента № 77 к вольфраму и молибдену увеличивают прочность этих металлов при высокой температуре. Мизерная добавка иридия к титану (0,1%) резко повышает его и без того значительную стойкость к действию кислот. То же относится и к хрому. Термопары, состоящие из иридия и сплава иридия с родием (40% родия), надежно работают при высокой температуре в окислительной атмосфере. Из сплавов иридия делают напайки для перьев авто ручек и компасных игл.

Резюмируя, можно сказать, что металлический иридий применяют главным образом из-за его постоянства — постоянны размеры изделий из металла, его физические и химические свойства, причем, если можно так выразиться, постоянны на высшем уровне.

Как и другие металлы VIII группы, иридий может быть использован в химической промышленности в качестве катализатора. Иридиево-никелевые катализаторы иногда применяют для получения пропилена из ацетилена и метана. Иридий входил в состав платиновых катализаторов реакции образования окислов азота (в процессе получения азотной кислоты). Один из окислов иридия, IrO_2 , пытались применять в фарфоровой промышленности в качестве черной краски. Но слишком уж дорога эта краска...

Запасы иридия на Земле невелики, его содержание в земной коре исчисляется миллионными долями процента. Невелико и производство этого элемента — не больше тонны в год. Во всем мире!

В связи с этим трудно предположить, что со временем в судьбе иридия наступят разительные перемены — он навсегда останется редким и дорогим металлом. Но там, где его применяют, он служит безотказно, и в этой уникальной надежности залог того, что наука и промышленность будущего без иридия не обойдутся.

ИРИДИЕВЫЙ СТОРОЖ. Во многих химических и металлургических производствах, например в доменном, очень важно знать уровень твердых материалов в агрегатах. Обычно для такого контроля используют громоздкие зонды, подвешиваемые на специальных зондовых лебедках. В последние годы зонды стали заменять малогабаритными контейнерами с искусственным радиоактивным изотопом — иридием-192. Ядра ^{192}Ir испускают гамма-лучи высокой энергии; период полураспада изотопа равен 74,4 суток. Часть гам-

ма-лучей поглощается шихтой, и приемники излучения фиксируют ослабление потока. Последнее пропорционально расстоянию, которое проходят лучи в шихте. Иридий-192 с успехом применяют и для контроля сварных швов; с его помощью на фотопленке четко фиксируются все непроваренные места и инородные включения. Гамма-дефектоскопы с иридием-192 используют также для контроля качества изделий из стали и алюминиевых сплавов.

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА. В 1958 г. молодой физик из ФРГ Рудольф Мёссбауэр сделал открытие, обратившее на себя внимание всех физиков мира. Открытый Мёссбауэром эффект позволил с поразительной точностью измерять очень слабые ядерные явления. Через три года после открытия, в 1961 г., Мёссбауэр получил за свою работу Нобелевскую премию. Впервые этот эффект обнаружен на ядрах изотопа иридий-191.

СУТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА. При переходе из возбужденного состояния (с повышенной энергией) в основное ядра элементов испускают в числе других лучей и гамма-излучение, причем ядра каждого элемента излучают гамма-кванты только определенной частоты.

Если на пути гамма-квантов поместить ядра того же изотопа, но в основном состоянии, то они могут поглотить гамма-кванты — и тогда поглотившее ядро переходит в возбужденное состояние. Для того чтобы это могло произойти, необходимо, чтобы падающий гамма-квант мог передать ядру энергию, точно равную разности энергий ядра в основном и возбужденном состояниях, не больше и не меньше. Подобный процесс избирательного поглощения гамма-квантов называется резонансным. И казалось бы, что такое поглощение происходит очень часто, так как энергия испускаемого гамма-кванта должна быть равна разности энергий основного и возбужденного состояний. Однако это не так, ибо энергия гамма-квантов чуть-чуть меньше: при их испускании часть энергии расходуется на отдачу испускающего ядра (подобно отдаче при выстреле из ружья).

Эту потерю энергии можно компенсировать с помощью эффекта Допплера, в частности нагреванием веществ. Раньше резонансное поглощение гамма-квантов исследовали таким методом. Ту же методику применял Мёссбауэр в начале своей работы.

Для того чтобы точнее учесть побочные нерезонансные процессы, Мёссбауэр охладил вещества (он работал с ядрами ^{181}Ir) до температуры жидкого азота. При этом он ожидал, что резонансное поглощение уменьшится (из-за уменьшения скорости движения ядер и соответствующего уменьшения доплеровского смещения энергии гамма-квантов). Однако на самом деле оно резко увеличилось.

Мёссбауэр понял, в чем причина. В твердых телах, кристаллах, где ядра жестко связаны в массе вещества, при достаточно низкой температуре отдачу воспринимает не отдельное ядро, а все вещество в целом. Поэтому потери энергии на отдачу исчезающе малы, и энергия испускаемого гамма-кванта точно равна разности энергии ядра в основном и возбужденном состояниях.

Чтобы подтвердить свой вывод, Мёссбауэр осуществил простой, но изящный эксперимент. Схематически он выглядел так: источник гамма-квантов, содержащий ядра $^{181}\text{Ir}^*$ в возбужденном состоянии; поглотитель, содержащий ядра ^{181}Ir в основном состоянии, расположенный между источником и детектором; детектор, который показывал, какая часть излучения не поглотилась.

Когда источник не двигался, то происходило поглощение, но стоило начать двигать источник относительно поглотителя (скорость — несколько сантиметров в секунду), как резонанс нарушался из-за изменения энергии гамма-квантов (эффект Допплера) и их поглощение уменьшалось. На графике получался спектр резонансного поглощения — кривая с минимумом, соответствующим тому моменту, когда поглотилось больше всего гамма-квантов.

Этот эффект лег в основу современных физических методов исследования простых и сложных веществ.

СЕРДЦЕ БЬЕТСЯ АКТИВНЕЕ. Одно из наиболее интересных применений платино-иридиевых сплавов за последние годы — изготовление из них электрических стимуляторов сердечной деятельности. В сердце больного стенокардией вживляют электроды с платино-иридиевыми зажимами. Электроды соединены с приемником, который тоже находится в теле больного. Генератор же с кольцевой антенной находится снаружи, например в кармане больного. Кольцевая антенна крепится на теле напротив приемника. Когда больной чувствует, что наступает приступ стенокардии, он включает генератор. В кольцевую антенну поступают импульсы, которые передаются в приемник, а от него — на платино-иридиевые электроды. Электроды, передавая импульсы на нервы, заставляют сердце биться активнее. Сейчас в СССР многие станции скорой помощи оборудованы подобными генераторами. В случае остановки сердца делают надрез ключичной вены, вводят в нее соединенный с генератором электрод, включают генератор, и через несколько минут сердце вновь начинает работать.

ПЛАТИНА



«Сей металл с начала света до сих времен совершенно оставался неизвестным, что без сомнения весьма удивительно. Дон Антонио де Ульоа, испанский математик, который сотовариществовал французским академиком, посланным от короля в Перу... есть первый, который упомянул об ней в известиях своего путешествия, напечатанных в Мадриде в 1748 г. ...»

Заметим, что вскоре по открытии платины, или белого золота, думали, что она не особенный металл, но смесь из двух известных металлов. Славные химики рассматривали сие мнение, и опыты их истребили оное...

Так говорилось о платине в 1790 г. на страницах «Магазина натуральной истории, физики и химии», издававшегося известным русским просветителем Н. И. Новиковым.

Сегодня платина не только драгоценный металл, но — что значительно важнее — один из важных материалов технической революции. Один из организаторов советской платиновой промышленности, профессор Орест Евгеньевич Звягинцев, сравнивал значение платины со значением соли при приготовлении пищи — нужно немного, но без нее не приготовить обеда...

Ежегодная мировая добыча платины — меньше 100 т (в 1976 г. — около 90), но самые разнообразные области современной науки, техники и промышленности без платины существовать не могут. Она незаменима во многих ответственных узлах современных машин и приборов. Она — один из главных катализаторов современной химической промышленности. Наконец, изучение соединений этого металла — одна из главных «ветвей» современной химии координационных (комплексных) соединений.

Белое золото

«Белое золото», «гнилое золото», «лягушачье золото»... Под этими названиями платина фигурирует в литературе XVIII в. Этот металл известен давно, его белые тяжелые зерна находили при добыче золота. Но их никак не могли



Антонио де Ульоа (1716—1795) — испанский математик, которого не вполне заслуженно иногда называют первооткрывателем платины. В действительности же он первым привез в Европу образцы самородной платины, найденной в Южной Америке. Образцы ее были привезены из Перу в Испанию. Тогда и начались первые исследования платины

обработать, и оттого долгое время платина не находила применения.

Вплоть до XVIII в. этот ценнейший металл вместе с пустой породой выбрасывали в отвал, а на Урале и в Сибири зерна самородной платины использовали как дробь при стрельбе.

В Европе платину стали изучать с середины XVIII в., когда испанский математик Антонио де Ульоа привез образцы этого металла с золотоносных месторождений Перу.

Крупинки белого металла, не плавящиеся и не раскалывающиеся при ударах на наковальне, он привез в Европу как некий забавный феномен... Потом были исследования, были споры — простое ли вещество платина или «смесь двух известных металлов — золота и железа», как считал, например, известный естествоиспытатель Бюффон.

Первое практическое применение этому металлу уже в середине XVIII в. нашли фальшивомонетчики.

В то время платина ценилась в два раза ниже, чем серебро. А плотность ее велика — около $21,5 \text{ г/см}^3$, и с золотом и серебром она хорошо сплавляется. Пользуясь этим, стали подмешивать платину к золоту и серебру, сначала в украшениях, а затем и в монетах. Дознавшись об этом, испанское правительство объявило борьбу платиновой «порче». Был издан королевский указ, предписывающий уни-

чтожать всю платину, добываемую попутно с золотом. В соответствии с этим указом чиновники монетных дворов в Санта-Фе и Папаяне (испанские колонии в Южной Америке) торжественно при многочисленных свидетелях периодически топили накопившуюся платину в реках Боготе и Кауке.

Только в 1778 г. этот закон был отменен, и испанское правительство, приобретая платину по очень низким ценам, стало само подмешивать ее к золоту монет... Переняли опыт!

Полагают, что чистую платину первым получил англичанин Уотсон в 1750 г. В 1752 г. после исследований Шеффера она была признана новым элементом.

В 70-х годах XVIII в. были изготовлены первые технические изделия из платины (пластины, проволока, тигли). Эти изделия, разумеется, были несовершенны. Их готовили, прессуя губчатую платину при сильном нагреве. Высокого мастерства в изготовлении платиновых изделий для научных целей достиг парижский ювелир Жаннети (1790 г.). Он сплавлял самородную платину с мышьяком в присутствии извести или щелочи, а затем при сильном прокаливании выжигал избыток мышьяка. Получался ковкий металл, пригодный для дальнейшей переработки.

В первое десятилетие XIX в. высококачественные изделия из платины делал английский химик и инженер Волластон — первооткрыватель родия и палладия. В 1808—1809 гг. во Франции и Англии (практически одновременно) были изготовлены платиновые сосуды почти в пуд весом. Они предназначались для получения концентрированной серной кислоты.

Появление подобных изделий и открытие ценных свойств элемента № 78 повысили спрос на него, цена на платину выросла, а это в свою очередь стимулировало новые исследования и поиски.

Платина в России

В России платина была впервые найдена на Урале, в Верх-Исетском округе, в 1819 г. При промывке золотоносных пород в золоте заметили белые блестящие зерна, которые не растворялись даже в самых сильных кислотах.

Берг-пробирер лаборатории Петербургского горного корпуса В. В. Любарский в 1823 г. исследовал эти зерна и

установил, что загадочный «сибирский металл принадлежит к особому роду сырой платины, содержащей знатное количество иридия и осмия». В том же году последовало высочайшее повеление всем горным начальникам искать платину, отделять ее от золота и представлять в Петербург. В 1824 г. на склоне горы Благодать, а позже в Нижнетагильском округе были открыты чисто платиновые россыпи. В следующие годы платину на Урале нашли еще в нескольких местах. Уральские месторождения были исключительно богаты и сразу же вывели Россию на первое место в мире по добыче тяжелого белого металла. В 1828 г. Россия добывала неслыханное по тому времени количество платины — 1550 кг в год, примерно в полтора раза больше, чем было добыто в Южной Америке за все годы с 1741 по 1825...

В 1826 г. выдающийся инженер своего времени П. Г. Соболевский вместе с В. В. Любарским разработал простой и надежный способ получения ковкой платины. Самородную платину растворяли в царской водке (4 части соляной кислоты и 1 часть азотной кислоты) *, а из этого раствора, добавляя NH_4Cl , осаждали хлороплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Этот осадок промывали, а затем прокачивали на воздухе. Полученный спекшийся порошок (губку) прессовали в холодном состоянии, а затем прессованные брикеты прокачивали и ковали. Этот способ позволял делать из уральской платины изделия высокого качества.

21 марта 1827 г. в конференц-зале Петербургского горного кадетского корпуса на многолюдном торжественном собрании Ученого комитета по горной и соляной части были показаны изготовленные новым методом первые изделия из русской платины — проволока, чаши, тигли, медали, слиток весом в 6 фунтов. Открытие П. Г. Соболевского и В. В. Любарского получило мировую известность. Им заинтересовался даже царь Николай I, посетивший лабораторию и наблюдавший опыты по очистке платины.

Благодаря предприимчивости министра финансов Е. Ф. Канкрин с 1828 г. в России стали выпускать платиновую монету 3-, 6- и 12-рублевого достоинства. Стоимость платины в это время была в пять раз выше стоимости серебра, поэтому чеканка монеты стала стимулом

* В «классической» царской водке соотношение $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ составляет 1:3,6.

для роста добычи платины на Урале. В 1843 г. добыли уже 3500 кг платины... Разумеется, это сказалось на цене, платина стала дешевле.

Именно из-за колебаний цен на платину, из-за боязни подделки и ввоза платиновых монет из-за границы новый министр фисапсов Вронченко, сменивший Канкрин, прекратил чеканку платиновой монеты. По специальному указу в 1845 г. вся платиновая монета в шестимесячный срок была изъята из обращения. Эта спешная паническая мера сразу же вызвала понижение цен на платину и резкий спад ее добычи. Другого применения платине в отсталой России найти не смогли. В конце 40-х годов на Урале добывали всего несколько пудов сырой платины в год. Интересно, что среди изъятых платиновых монет не обнаружили ни одной поддельной монеты и ни одной ввезенной из-за границы...

Здесь мы вынуждены вновь вернуться в Европу. В 1852—1857 гг. французские ученые Сент-Клер Девиль и Дебре разработали способ выплавки больших количеств платины в пламени гремучего газа (смесь кислорода с водородом). В изобретенной ими печи (см. с. 220), выложенной пористым известняком, было углубление, в которое помещали губчатую платину или старые изделия из платины. В отверстие сверху вставлялась горелка. Через нее подавали газы — горючее и окислитель. В процессе плавления платина дополнительно очищалась: примеси (железо, медь, кремний и другие) переходили в легкоплав-

В первой половине XIX в. из уральской платины в России чеканили памятные медали и монеты достоинством 3, 6 и 12 рублей



кие шлаки и поглощались пористыми стенками печи. Расплавленная платина выливалась через желобок в форму и затвердевала в слитки.

Это открытие преобразило металлургию платины, резко удешевило производство платиновых изделий и повысило их качество.

Спрос и цена на платину на европейских рынках стали быстро повышаться. Однако в России открытие Сент-Клер Девиля и Дебре ничего не изменило — платиной интересовались только как продуктом экспорта. В 1867 г. царский указ упразднил государственную монополию на этот металл и разрешил беспошлинный вывоз его за границу. Воспользовавшись благоприятной конъюнктурой, Англия скупала все запасы русской платины — более 16 т.

Продажа сразу такого громадного количества драгоценного металла резко понизила цены на платину на мировом рынке, что не могло не сказаться на русской платиновой промышленности. Добыча платины стала менее выгодной, и постепенно, один за другим, уральские платиновые прииски стали переходить в руки английских, французских, немецких дельцов...

Перед первой мировой войной добыча платины в России составляла 90—95 % мировой добычи, но $\frac{1}{10}$ русской платины уходило за границу, и лишь несколько процентов перерабатывалось на двух маленьких заводах.

Сразу же после Октябрьской революции были приняты меры по созданию мощной платиновой промышленности. В мае 1918 г. был создан Институт по изучению платины, влившийся позже в Институт общей и неорганической химии АН СССР, носящий ныне имя академика Н. С. Курнакова. В этом институте под руководством выдающихся ученых — Л. А. Чугаева, Н. С. Курнакова, И. И. Черняева — были выполнены многочисленные исследования

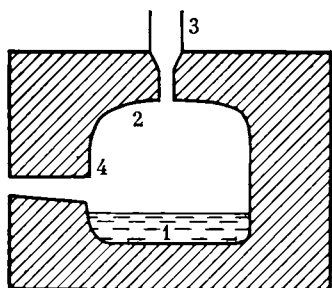


Схема выплавки платины способом Сент-Клер Девиля — Дебре
1 — углубление в печи; 2 — отверстие для газовой горелки; 3 — горелка; 4 — желобок, по которому расплавленная платина выливалась в форму

по химии и технологии платины и других благородных металлов. Результаты этих исследований стали научной основой нынешней платиновой промышленности Советского Союза.

Получение платины

Казалось бы, раз платина встречается в природе в самородном состоянии, получение ее не представляет никакого труда. В действительности же это процесс сложный и многостадийный.

Платина — элемент редкий и в природе находится в рассеянном состоянии. Самородная платина обычно представляет собой естественный сплав с другими благородными (палладий, иридий, родий, рутений, осмий) и неблагородными (железо, медь, никель, свинец, кремний) металлами. Такая платина (ее называют сырой или шлиховой) встречается в россыпях в виде тяжелых зерен размером от 0,1 до 5 мм. Содержание элементной платины в этом природном сплаве колеблется от 65 до 90%. Самые богатые уральские россыпи содержали по несколько десятков граммов сырой платины на тонну породы. Такие россыпи очень редки, как, кстати, и крупные самородки. Сырую платину, подобно золоту, добывают из россыпей промыванием размельченной породы на драгах.

С приисков сырая платина поступает на аффинажный завод. Классический метод выделения платины заключается в длительном нагревании сырой платины в фарфоровых котлах с царской водкой. При этом почти вся платина и палладий, частично родий, иридий, рутений и основная масса неблагородных металлов (железо, медь, свинец и другие) переходят в раствор.

В нерастворимом остатке содержатся кварц, осмистый иридий, хромистый железняк. Этот осадок отфильтровывают, повторно обрабатывают царской водкой, а затем отправляют на извлечение ценных компонентов — осмия и иридия.

Платина в растворе находится в виде двух комплексов: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ — большая часть — и $(\text{NO})_2[\text{PtCl}_6]$. Добавляя в раствор HCl , разрушают комплекс $(\text{NO})_2[\text{PtCl}_6]$, чтобы вся платина превратилась в комплекс $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Теперь можно, как это делал еще Соболевский, вводить пашатырь и осаждают элемент № 78 в виде хлорплатината аммо-

ния. Но прежде надо сделать так, чтобы присутствующие в растворе иридий, палладий, родий не ушли в осадок вместе с платиной. Для этого их переводят в соединения, не осаждаемые хлористым аммонием (Ir^{3+} , Pd^{2+}), а затем раствор «доводят», прогревая его с кислотами (серной или щавелевой) или (по способу Черняева) с раствором сахара.

Операция доводки — процесс трудный и тонкий. При недостатке восстановителя (кислота, сахар) осаждаемый хлороплатинат будет загрязняться иридием, при избытке же сама платина восстановится до хорошо растворимых соединений Pt^{2+} , и выход благородного металла понизится.

Раствор хлористого аммония вводят на холоду. При этом основная часть платины в виде мелких ярко-желтых кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ выпадает в осадок. Основная же масса спутников платины и неблагородных примесей остается в растворе. Осадок дополнительно очищают раствором нашатыря и сушат; фильтрат же отправляют в другой цех, чтобы выделить из него драгоценные примеси сырой платины — палладий, родий, иридий и рутений. Сухой осадок помещают в печь. После нескольких часов прокаливания при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ получают губчатую платину в виде спекшегося порошка серо-стального цвета.

Но это еще не та платина, которая нужна. Полученную губку измельчают и еще раз промывают соляной кислотой и водой. Затем ее плавят в кислородно-водородном пламени или в высокочастотной печи. Так получают платиновые слитки.

Когда платину добывают из сульфидных медно-никелевых руд, в которых содержание элемента № 78 не превышает нескольких граммов на тонну руды, источником платины и ее аналогов служат шламы цехов электролиза меди и никеля. Шламы обогащают обжигом, вторичным электролизом и другими способами. В полученных концентратах содержание платины и ее извечных спутников — платиноидов — достигает 60%, и их можно извлекать из концентратов тем же путем, что и из сырой платины.

Методы получения платины и платиноидов из сульфидных руд разработаны в нашей стране группой ученых и инженеров. Многих из них уже нет в живых. Они сделали большое и очень важное для страны дело и потому заслуживают упоминания в рассказе об элементе № 78.



Слева — профессор Лев Александрович Чугаев (1873—1922) — первый директор Платинового института. Справа — академик Илья Ильич Черняев (1893—1966). Под его руководством выполнены многочисленные исследования платины и других благородных металлов, а также их соединений

Это — И. И. Черняев, В. В. Лебединский, О. Е. Звягинцев, Н. К. Пшеницын, А. М. Рубинштейн, Н. С. Селиверстов, П. И. Рожков, Ю. Д. Лапин, Ю. Н. Голованов, Н. Д. Кужель, Е. А. Блинова, Н. К. Арсланова, И. Я. Башилов, И. С. Берсенева, Ф. Т. Киренко, В. А. Немилов, А. И. Степанов.

Химия платины

Платину можно считать типичным элементом VIII группы. Этот тяжелый серебристо-белый металл с высокой температурой плавления ($1773,5^{\circ}\text{C}$), большой тягучестью и хорошей электропроводностью недаром отнесли к разряду благородных. Он не корродирует в большинстве агрессивных сред, в химические реакции вступает нелегко и всем своим поведением оправдывает известное изречение И. И. Черняева: «Химия платины — это химия ее комплексных соединений».

Как и положено элементу VIII группы, платина может проявлять несколько валентностей: 0, 2+, 3+, 4+, 5+,

6+ и 8+. Но, когда речь идет об элементе № 78 и его аналогах, почти так же, как валентность, важна другая характеристика — координационное число. Оно означает, сколько атомов (или групп атомов), лигандов, может расположиться вокруг центрального атома в молекуле комплексного соединения. Наиболее характерная степень окисления платины в ее комплексных соединениях 2+ и 4+; координационное число в этих случаях равно соответственно четырем или шести.

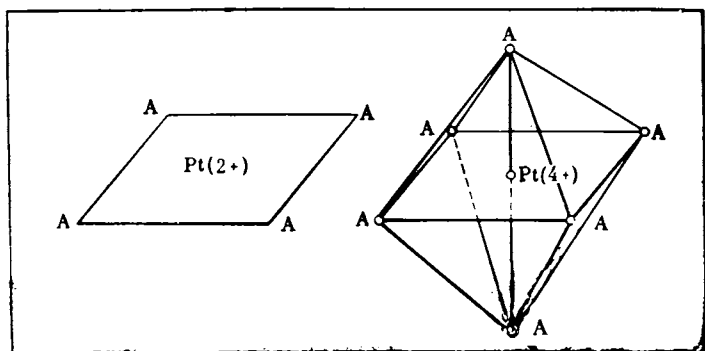
Комплексы двухвалентной платины имеют плоскостное строение, а четырехвалентной — октаэдрическое.

На схемах комплексов с атомом платины посередине буквой А обозначены лиганды. Лигандами могут быть различные кислотные остатки (Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CNS^-), нейтральные молекулы простого и сложного строения (H_2O , NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NH_2OH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) и многие другие неорганические и органические группы. Платина способна образовывать даже такие комплексы, в которых все шесть лигандов различны.

Химия комплексных соединений платины разнообразна и сложна. Не будем обременять читателя многозначительными частностями. Скажем только, что и в этой сложной области знаний советская наука неизменно шла и идет впереди.

Характерно в этом смысле высказывание известного американского химика Чатта (1960 г.): «Возможно,

Комплексы двухвалентной платины имеют плоскостное строение, а четырехвалентной — октаэдрическое



не случайно было и то, что единственная страна, которая посвятила значительную часть своих усилий в области химических исследований в 20-х и 30-х годах разработке координационной химии, была и первой страной, пославшей ракету на Луну».

Здесь же уместно напомнить о высказывании одного из основоположников советской платиновой промышленности и науки — Льва Александровича Чугаева: «Каждый точно установленный факт, касающийся химии платиновых металлов, рано или поздно будет иметь свой практический эквивалент».

Потребность в платине

За последние 20—25 лет спрос на платину увеличился в несколько раз и продолжает расти. До второй мировой войны более 50% платины использовалось в ювелирном деле. Из сплавов платины с золотом, палладием, серебром, медью делали оправы для бриллиантов, жемчуга, топазов... Мягкий белый цвет оправы из платины усиливает игру камня, он кажется крупнее и изящнее, чем в оправе из золота или серебра. Однако ценнейшие технические свойства платины сделали ее применение в ювелирном деле нерациональным.

Сейчас около 90% потребляемой платины используется в промышленности и науке, доля ювелиров намного меньше. «Виной» тому — комплекс технически ценных свойств элемента № 78.

Кислотостойкость, термостойкость и постоянство свойств при прокаливании давно сделали платину совершенно незаменимой в производстве лабораторного оборудования. «Без платины, — писал Юстус Либих в середине прошлого века — было бы невозможно во многих случаях сделать анализ минерала... состав большинства минералов оставался бы неизвестным». Из платины делают тигли, чашки, стаканы, ложечки, лопатки, шпатели, накопники, фильтры, электроды. В платиновых тиглях разлагают горные породы — чаще всего, сплавляя их с содой или обрабатывая плавиковой кислотой. Платиновой посудой пользуются при особо точных и ответственных аналитических операциях...

Важнейшими областями применения платины стали химическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

В качестве катализаторов различных реакций сейчас используется больше половины всей потребляемой платины*.

Платина — лучший катализатор реакции окисления аммиака до окиси азота NO в одном из главных процессов производства азотной кислоты. Катализатор здесь предстает в виде сетки из платиновой проволоки диаметром 0,05—0,09 мм. В материал сеток введена добавка родия (5—10%). Используют и тройной сплав — 93% Pt, 3% Rh и 4% Pd. Добавка родия к платине повышает механическую прочность и увеличивает срок службы сетки, а палладий немного удешевляет катализатор и немного (на 1—2%) повышает его активность. Срок службы платиновых сеток — год-полтора. После этого старые сетки отправляют на аффинажный завод на регенерацию и устанавливают новые. Производство азотной кислоты потребляет значительные количества платины.

Платиновые катализаторы ускоряют многие другие практически важные реакции: гидрирование жиров, циклических и ароматических углеводородов, олефинов, альдегидов, ацетиленов, кетонов, окисление SO_2 в SO_3 в серно-кислотном производстве. Их используют также при синтезе витаминов и некоторых фармацевтических препаратов. Известно, что на нужды химической промышленности сейчас ежегодно расходуется около десяти тонн платины.

Не менее важны платиновые катализаторы в нефтеперерабатывающей промышленности. С их помощью на установках каталитического риформинга получают высокооктановый бензин, ароматические углеводороды и технический водород из бензиновых и лигроиновых фракций нефти. Здесь платину обычно используют в виде мелкодисперсного порошка, нанесенного на окись алюминия, керамику, глину, уголь. В этой отрасли работают и другие катализаторы (алюминий, молибден), но у платиновых — неоспоримые преимущества: большая активность и долговечность, высокая эффективность.

Еще одним крупным потребителем платины стала автомобильная промышленность, которая, как это ни странно, тоже использует именно каталитические свойства

* Именно «потребляемой», а не «добываемой». Такой оборот вполне оправдан, когда речь идет о драгоценных металлах, пудрах, помимо всего прочего, в «золотые кладовые» национальных банков,

этого металла — для дожигания и обезвреживания выхлопных газов.

Стабильность электрических, термоэлектрических и механических свойств платины плюс высочайшая коррозионная и термическая стойкость сделали этот металл незаменимым для современной электротехники, автоматики и телемеханики, радиотехники, точного приборостроения. Из платины делают электроды топливных элементов. Такие элементы применены, например, на космических кораблях серии «Аполлон».

Из сплава платины с 5—10% родия делают фильеры для производства стеклянного волокна. В платиновых тиглях плавят оптическое стекло, когда особенно важно ничуть не нарушить рецептуру.

В химическом машиностроении платина и ее сплавы служат превосходным коррозионностойким материалом. Аппаратура для получения многих особо чистых веществ и различных фторсодержащих соединений изнутри покрыта платиной, а иногда и целиком сделана из нее.

Очень незначительная часть платины идет в медицинскую промышленность. Из платины и ее сплавов изготавливают хирургические инструменты, которые, не окисляясь, стерилизуются в пламени спиртовой горелки; это преимущество особенно ценно при работе в полевых условиях.

Сплавы платины с палладием, серебром, медью, цинком, никелем служат также отличным материалом для зубных протезов.

Спрос науки и техники на платину непрерывно растет и далеко не всегда бывает удовлетворенным. Дальнейшее изучение свойств платины еще больше расширит области применения и возможности этого ценнейшего металла.

«СЕРЕБРИШКО»? Современное название элемента № 78 происходит от испанского слова plata — серебро. Название «платина» можно перевести как «серебришко» или «серебренцо».

ЭТАЛОН КИЛОГРАММА. Из сплава платины с иридием в нашей стране изготовлен эталон килограмма, представляющий собой прямой цилиндр диаметром 39 мм и высотой тоже 39 мм. Он хранится в Ленинграде, во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева. Раньше был эталоном и платино-иридиевый метр.

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНЫ. Сырая платина — это смесь различных минералов платины. Минерал позинген содержит 80—88% Pt и 9—10% Fe; купроплатина — 65—73% Pt, 12—17% Fe и 7,7—14% Cu; в никелистую платину вместе с элементом № 78 входит железо, медь и никель. Известны также природные сплавы платины только с палладием или только с иридием — прочих платиноидов следы. Есть еще и немногочисленные минералы — соединения платины с серой, мышьяком, сурьмой. К ним относятся сперрит $PtAs_2$, куперит PtS , брэггит $(Pt, Pd, Ni)S$.

САМЫЕ КРУПНЫЕ. Самые крупные самородки платины, демонстрируемые на выставке Алмазного фонда СССР, весят 5918,4 и 7860,5 г.

ПЛАТИНОВАЯ ЧЕРНЬ. Платиновая чернь — мелкодисперсный порошок (размеры крупинок 25—40 мкм) металлической платины, обладающий высокой каталитической активностью. Ее получают, действуя формальдегидом или другими восстановителями на раствор комплексной гексахлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$.

ИЗ «СЛОВАРЯ ХИМИЧЕСКОГО», ИЗДАННОГО В 1812 ГОДУ. «Профессор Снядецкий в Вильне открыл в платине новое металлическое существо, которое названо им Вестий»...

«Фуркруа читал в Институте сочинение, в коем извещает, что платина содержит железо, титан, хром, медь и металлическое существо, доселе еще неизвестное»...

«Золото хорошо соединяется с платиною, но когда количество сей последней превышает $\frac{1}{47}$, то белеет золото, не умножая чувствительно тяжести своей и тягучести. Испанское правительство, опасавшееся сего состава, запретило выпуск платины, потому что не знало средств доказать подлога»...

ОСОБЕННОСТИ ПЛАТИНОВОЙ ПОСУДЫ. Казалось бы, посуда из платины в лаборатории пригодна на все случаи жизни, но это не так. Как ни благороден этот тяжелый драгоценный металл, обращаясь с ним, следует помнить, что при высокой температуре платина становится чувствительной к многим веществам и воздействиям. Нельзя, например, нагревать платиновые тигли в восстановительном и тем более коптящем пламени: раскаленная платина растворяет углерод и от этого становится ломкой. В платиновой посуде не плавят металлы: возможно образование относительно легкоплавких сплавов и потери драгоценной платины. Нельзя также плавить в платиновой посуде перекиси металлов, едкие щелочи, сульфиды, сульфиты и тиосульфаты: сера для раскаленной платины представляет определенную опасность, так же, как фос-

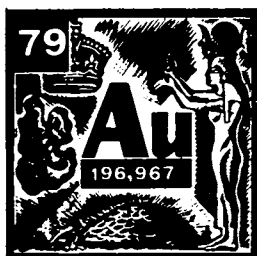
фор, кремний, мышьяк, сурьма, элементный бор. А вот соединения бора, наоборот, полезны для платиновой посуды. Если надо как следует вычистить ее, то в ней плавят смесь равных количеств KBF_4 и H_3BO_3 . Обычно же для очистки платиновую посуду кипятят с концентрированной соляной или азотной кислотой.

ПЛАТИНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР. В этой заметке речь пойдет не о реакциях, ускоряемых с помощью платины, а о том, как готовятся платиновые катализаторы, в каком физическом состоянии приходят они на химическое или какое-либо другое производство. Катализатором покрывают развитую поверхность химически инертного носителя — асбеста, пемзы, пористой керамики, кизельгура. Важно при этом, чтобы расход драгоценной платины был поменьше, а поверхность контакта платины с реагирующими веществами — как можно больше. Соблюсти эти противоречивые условия при механическом и даже электрохимическом способе нанесения практически невозможно. Чтобы получить необходимую чистоту и нужное дисперсное состояние катализатора, его в большинстве случаев получают прямо на носителе, восстанавливая соответствующие соли. Платинированный асбест, например, готовят так. Асбест замачивают в растворе хлорида платины, а затем муравьинокислого натрия. После выдержки в печи в течение суток при невысокой температуре (60°C) получают платинированный асбест, слегка загрязненный поваренной солью и соляной кислотой. Очистка и повторная сушка занимают меньше времени.

САМЫЙ СИЛЬНЫЙ ЯД. Вы, конечно, слыхали о контактных ядах, способных вывести из строя самый лучший катализатор. Для платины самым сильным контактным ядом оказался знаменитый яд — синильная кислота. Она способна отравить катализатор даже при концентрации 1 : 20 000 000.

ПЛАТИНИРОВАНИЕ. Этим словом означают нанесение платины на поверхность металлических и неметаллических материалов. Осаждение глиноземных гранул платинохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением благородного металла (получение платиновых катализаторов) — это платинирование. Но и электролитическое нанесение платины на поверхность меди, титана и других металлов — тоже платинирование. Надо сказать, что этот процесс довольно сложен: электролитом обычно служат фосфаты или диаминодинитраты, содержащие платиновые соли. На покрытие расходуется платиновый анод. Японские химики разработали процесс платинирования тугоплавких металлов из расплава цианидов с температурой выше 500°C . Этим способом удастся получить платиновые пленки толщиной до 150 мкм.

ЗОЛОТО



Существует мнение, что золото само по себе — один из самых малополезных металлов. Так ли это? Эрудированный инженер начала XX в. ответил бы: «Бесспорно, так». Инженеры нашего времени не столь категоричны. Техника прошлого обходилась без золота не только потому, что оно слишком дорого. Не было особой нужды в свойствах, присущих только золоту. Впрочем, утверждение, что эти свойства не использовались совсем, будет неверным. Купола церквей золотили из-за химической стойкости и простоты механической обработки золота. Эти его свойства используют и современная техника.

Золото и его сплавы

Золото — очень мягкий металл, его легко расплющить, превратить в тончайшие пластинки и листы. В некоторых случаях это очень удобно. Несмотря на это, большинство золотых изделий — литые, хотя температура плавления золота 1063°C . Еще мастерам древности пришлось убедиться, что придать золоту все нужные формы способом литья не удастся. При изготовлении, например, обычного кувшина ручку приходилось отливать отдельно, а потом припаивать.

Историки и археологи установили, что пайка металлов известна людям уже несколько тысячелетий. Только паяли древние не оловом, а золотом, точнее — сплавом золота и серебра. Современной технике тоже иногда приходится пользоваться золотым припоем.

По электропроводности золото занимает третье место после серебра и меди.

При контакте под давлением золота с медью в восстановительной среде или в вакууме процесс диффузии — проникновения молекул одного металла в другой — идет довольно быстро. Детали из этих металлов соединяются между собой при температуре, значительно более низкой, чем температура плавления меди, золота или любого их

сплава. Такие соединения называют золотыми печатями. Их используют при изготовлении некоторых типов радиоламп, хотя прочность золотых печатей несколько ниже прочности соединений, полученных путем сплавления. Из сплавов золота с серебром или медью делают волоски гальванометров и других точных приборов, а также миниатюрные электрические контакты, предназначенные для приема огромного числа замыканий и размыканий. При этом, что особенно важно, эти конструктивно несложные детали должны работать без прилипания контактов, должны реагировать на каждый импульс.

В сплавах, обеспечивающих наименьшее прилипание, золоту принадлежит особая роль. Безотказно работают сплавы золота с палладием (30%) и платиной (10%), палладием (35%) и вольфрамом (5%), цирконием (3%), марганцем (1%). В специальной литературе описаны сплавы с подобными свойствами, способные конкурировать с золотыми. Это, например, сплав платины с 18% иридия, но он дороже любого из перечисленных сплавов. Да и все лучшие контактные сплавы очень дороги, однако без них не может обойтись современная космическая техника. Кроме того, их применяют в наиболее важных аппаратах не космического назначения, от которых требуется особая надежность.

Золото и его сплавы стали конструкционным материалом не только для миниатюрных радиоламп и контактов, но и для гигантских ускорителей элементарных частиц. Ускоритель, как правило,— это огромная кольцевая камера — труба, свернутая в баранку. Чем большее разрежение удастся создать в такой трубе, тем дольше могут жить в ней элементарные частицы. Трубы изготовляют из нержавеющей стали, выплавленной в вакууме. Внутреннюю поверхность трубы полируют до зеркального блеска — при такой поверхности легче поддерживать глубокое разрежение.

Давление в ускорителе элементарных частиц не превышает миллиардных долей атмосферного. Излишне объяснять, насколько сложно поддерживать в гигантской «баранке» такой вакуум, тем более что в баранке имеются отводы, рукава, стыки.

Уплотняющие кольца и шайбы для ускорителей делают из мягкого пластичного золота. Золотом паяют стыки камеры.



Иногда золотые самородки бывают весьма причудливой формы. Здесь показаны три самородка, найденные в Забайкалье



В некоторых случаях пластичность золота оказывается незаменимым качеством, а в других, наоборот, создает затруднения. Одно из старейших применений золота — изготовление зубных протезов. Конечно, мягкому металлу легче придать нужную форму, но зубы из чистого золота сравнительно быстро изнашиваются. Поэтому зубные протезы и ювелирные изделия изготавливают не из чистого золота, а из его сплавов с серебром или медью. В зависимости от содержания серебра такие сплавы имеют неодинаковый цвет: при 20—40% серебра получается зеленовато-желтый металл, при 50% — бледно-желтый.

Сплавы дополнительно упрочняют термической обработкой, и при этом золото ведет себя очень своеобразно. Хорошо известен процесс закали стали: металл нагревают до определенной температуры и затем быстро охлаждают. Такая обработка придает стали твердость. Чтобы снять закалку, металл повторно нагревают и охлаждают медленно — это отжиг. Сплавы золота с медью и серебром, наоборот, приобретают мягкость и пластичность при быстром охлаждении, а при медленном отжиге — твердость и хрупкость.

Позолота

Золото — один из самых тяжелых металлов, только осмий, иридий и платина превосходят его по плотности. Если бы носилки фараонов были действительно золотыми, они были бы в два с половиной раза тяжелее железных. Носилки были деревянными, покрытыми тончайшей золотой фольгой.

Любопытная деталь: плотность вольфрама почти совпадает с плотностью золота. В древности не знали вольфрама, но если допустить, что золотая корона сиракузского царя Гиерона была бы подделана не серебром, а вольфрамом, то великий Архимед, пользуясь выведенным им законом, не смог бы обнаружить подделки и уличить мошенника-мастера.

Золотые покрытия известны с глубокой древности. Тончайшие листы золота приклеивали к дереву, меди, а позже и к железу специальными лаками. На вещах, находящихся в постоянном употреблении, такое золотое покрытие держалось около 50 лет. Правда, этот способ золочения не был единственным. В некоторых случаях изделие покрывали слоем специального клея и посыпали тончайшим золотым порошком.

Начиная с середины прошлого столетия, после того как русский ученый Б. С. Якоби открыл процессы гальванопластики и гальваностегии, старые способы золочения почти вышли из употребления. Гальванический процесс не только производительнее, он позволяет придать золотому покрытию различные оттенки. Добавка в золотой электролит небольшого количества цианистой меди придает покрытию красный оттенок, а в сочетании с цианистым серебром — розовый; с помощью одного цианистого серебра можно получить зеленоватый оттенок золотых покрытий.

Золотые покрытия отличаются высокой стойкостью и хорошо отражают свет. В наше время золочению подвергают детали проводников в высоковольтной радиоаппаратуре, отдельные части рентгеновских аппаратов. Изготавливают отражатели с золотым покрытием для сушки инфракрасными лучами. Позолоченной была поверхность нескольких искусственных спутников Земли: позолота предохраняла спутники от коррозии и избыточного тепла.

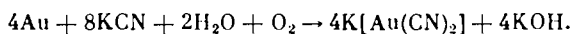
Новейший способ нанесения золотых покрытий — ка-

тодное распыление. Электрический разряд в разреженном газе сопровождается разрушением катода. При этом частицы катода летят с огромной скоростью и могут осаждаться не только на металле, но и на других материалах: бумаге, дереве, керамике, пластмассе. Этот способ получения тончайших золотых покрытий применяется при изготовлении фотоэлементов, специальных зеркал и в некоторых других случаях.

Краски золота

«Благородство» золота простирается лишь до определенных пределов. Иначе говоря, можно сравнительно легко получить его соединения с другими элементами. Даже в природе встречаются руды, в которых золото находится не в свободном состоянии, а в соединении с теллуром или селеном.

Промышленный процесс извлечения золота из руд — цианирование — основан на взаимодействии золота с цианидами щелочных металлов:



В основе другого важного процесса — хлоринации (его используют сейчас не столько для извлечения, сколько для аффинажа золота) — лежит взаимодействие золота с хлором.

Некоторые соединения золота имеют промышленное применение. В первую очередь, это хлорное золото AuCl_3 , образующееся при растворении золота в царской водке. С помощью этого соединения получают высококачественное красное стекло — золотой рубин. Впервые такое стекло изготовлено в конце XVII столетия Иоганном Кункелем, но описание способа его получения появилось только в 1836 г. К шихте добавляют раствор хлорного золота и, изменяя последний, получают стекло с различными оттенками — от нежно-розового до темно-пурпурного. Лучше всего принимают окраску стекла, в состав которых входит окись свинца. Правда, в этом случае в шихту приходится вводить еще один компонент — осветлитель, 0,3—1,0% «белого мышьяка» As_2O_3 . Окраска стекла соединениями золота обходится не очень дорого — для однородного интенсивного окрашивания всей массы нужно не более 0,001—0,003% AuCl_3 .

Придать стеклу красный цвет можно также введением в шихту соединений меди или селена и кадмия. Они, безусловно, дешевле соединений золота, но работать с ними и получать с их помощью продукцию высокого качества намного сложнее. Изготовление «медного рубина» затрудняется непостоянством окраски: оттенок сильно зависит от условий варки. Трудность получения «селенового рубина» — выгорание самого селена и серы из сернистого кадмия, входящего в состав шихты. «Золотой рубин» не теряет цвета при высокотемпературной обработке. Неоспоримое преимущество способа его получения заключается в том, что неудачную варку можно исправить последующей переплавкой. Как окрашивающее вещество хлорное золото используется также при рисовании по стеклу и фарфору. Кроме того, оно с давних пор служит тонирующим реагентом в фотографии. «Выраж-фиксаж с золотом» придает фотоотпечаткам черно-фиолетовый, коричневый или пурпурно-фиолетовый оттенки. Для этих же целей иногда используют и другое соединение золота — хлораурат натрия NaAuCl_4 .

Золото в медицине

Первые попытки применять золото в медицинских целях относятся еще ко временам алхимии, но они были немногим успешнее поисков философского камня.

В XVI в. Парацельс пытался использовать препараты золота для лечения некоторых болезней, в частности сифилиса. «Не превращение металлов в золото должно быть целью химии, а приготовление лекарств», — писал он.

Значительно позднее соединения, содержащие золото, были предложены в качестве лекарства против туберкулеза. Было бы неверным считать, что это предложение лишено разумных оснований: *in vitro*, т. е. вне организма, «в пробирке», эти соли губительно действуют на туберкулезную палочку, но для эффективной борьбы с болезнью нужна довольно высокая концентрация этих солей. В наши дни соли золота имеют значение для борьбы с туберкулезом лишь постольку, поскольку они повышают сопротивляемость заболеванию.

Выяснено также, что хлорное золото при концентрации 1:30 000 начинает тормозить спиртовое брожение, с повышением концентрации до 1:3900 — уже значительно уг-

петают его, а при концентрации 1 : 200 — полностью останавливают.

Более эффективным медицинским средством оказался тиосульфат золота и натрия AuNaS_2O_3 , который успешно применяется для лечения трудноизлечимого кожного заболевания — эритематозной волчанки. В медицинской практике стали применять и органические соединения золота, прежде всего кризолган и трифал.

Кризолган одно время широко применяли в Европе для борьбы с туберкулезом, а трифал, менее токсичный и более эффективный, чем тиосульфат золота и натрия, — как лекарство от эритематозной волчанки. В Советском Союзе был синтезирован высокоактивный препарат — кризанол $(\text{Au}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ для лечения волчанки, туберкулеза, проказы.

После открытия радиоактивных изотопов золота его роль в медицине заметно возросла. Коллоидные частицы изотопов используют для лечения злокачественных опухолей. Эти частицы физиологически инертны, и потому их не обязательно как можно скорее выводить из организма. Введенные в отдельные области опухоли, они облучают только пораженные места. При помощи радиоактивного золота удастся излечивать некоторые формы рака. Создан специальный «радиоактивный пистолет», в обойме которого 15 стерженьков из радиоактивного золота с периодом полураспада в 2,7 суток. Практика показала, что лечение «радиоактивными иглками» дает возможность ликвидировать поверхностно расположенную опухоль молочной железы уже на 25-й день.

Золотой катализ

Радиоактивное золото нашло применение не только в медицине. В последние годы появились сообщения о возможности заменять им платиновые катализаторы нескольких важных нефтехимических и химических процессов.

Особенно интересны перспективы использования каталитических свойств золота в двигателях сверхскоростных самолетов. Известно, что выше 80 км в атмосфере содержится довольно много атомарного кислорода. Объединение отдельных атомов кислорода в молекулу O_2 сопровождается выделением большого количества тепла. Золото каталитически ускоряет этот процесс.

Трудно представить себе сверхскоростной самолет, работающий практически без горючего, но теоретически такая конструкция возможна. Двигатель будет работать за счет энергии, выделяющейся при реакции димеризации атомарного кислорода. Поднявшись на высоту 80 км (т. е. значительно превысив потолок современных самолетов), пилот включит кислородно-каталитический двигатель, в котором атмосферный кислород будет контактировать с катализатором.

Конечно, пока трудно предугадать, какие характеристики будет иметь такой двигатель, но сама по себе идея очень интересна и, видимо, небесплодна. На страницах зарубежных научных журналов обсуждались возможные конструкции каталитической камеры, доказывалась даже нецелесообразность применения мелкодисперсного катализатора. Все это свидетельствует о серьезности намерений. Может быть, подобные двигатели станут применять не на самолетах, а на ракетах, а может быть, дальнейшие исследования похоронят эту идею как неосуществимую. Но этот факт, как и все, о чем рассказывалось выше, показывает, что пришла пора отказаться от установившегося взгляда на золото как на бесполезный для техники металл.

НА ЗОЛОТОЙ ПОДЛОЖКЕ. При ядерном синтезе менделевия мишенью служила золотая фольга, на которую электрохимическим путем было нанесено ничтожное количество (всего около миллиарда атомов) эйнштейния. Золотые подложки для ядерных мишеней были использованы и при синтезе других трансурановых элементов.

СПУТНИКИ ЗОЛОТА. Самородки редко бывают чисто золотыми. Обычно в них имеется довольно много меди или серебра. Кроме того, в самородном золоте иногда содержится теллур.

ЗОЛОТО ОКИСЛЯЕТСЯ. При температуре выше 100°C на поверхности золота образуется окисная пленка. Она не исчезает и при охлаждении; при 20°C толщина пленки равна примерно 30 Å.

ЕЩЕ О ЗОЛОТЫХ КРАСКАХ. В конце прошлого века химикам впервые удалось получить коллоидные растворы золота. Цвет растворов оказался фиолетовым. А в 1905 г., действуя спиртом на слабые растворы хлористого золота, получили коллоидные растворы золота синего и красного цвета. Цвет раствора зависит от размера коллоидных частиц.

ЗОЛОТО В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЛОКНА. Нити искусственного и синтетического волокна получают в устройствах, называемых фильерами. Материал фильер должен быть устойчивым к агрессивной среде прядильного раствора и достаточно прочным. В производстве нитрона применяют фильеры из платины, в которую добавлено золото. Добавкой золота достигаются две цели: фильеры становятся дешевле (ибо платина дороже золота) и прочнее. И тот и другой металл в чистом виде мягкие, однако в сплаве они представляют собой материал не только повышенной прочности, но даже пружинящий.

ЗОЛОТАЯ ПУЛЯ. Президент республики был сражен выстрелом. Убийца получил обусловленное вознаграждение от пославших его. Доказательством того, что именно он выполнил «поручение», должно было стать газетное сообщение о том, что пуля, сразившая президента, была золотой. Это сюжет известного фильма одноименного названия. Однако золотые пули, оказывается, использовались и ранее в менее драматической обстановке. В первой половине прошлого века купец Шелковников ехал из Иркутска в Якутск. Из разговоров на стоянке Крестовая он узнал, что тунгусы (эвенки), промысляющие зверя и птицу, покупают порох в фактории, а свинец добывают сами. Оказывается, по руслу реки Тонгуда можно набрать много «мягких желтых камней», которые легко округлить, а по весу они такие же тяжелые, как и свинец. Купец понял, что речь идет о россыпном золоте, и вскоре в верховьях этой реки были организованы золотые прииски.

ЗОЛОТОЕ СИТО. Известно, что золото можно прокатать в тончайшие, почти прозрачные листки, голубоватые на просвет. При этом в металле образуются мельчайшие поры, которые могли бы служить молекулярным ситом. Американцы пытались сделать установку для разделения изотопов урана на золотых молекулярных ситах, превратив для этого несколько тонн драгоценного металла в тончайшую фольгу, однако дальше дело не пошло. То ли сита оказались недостаточно эффективными, то ли была разработана более дешевая технология, то ли просто золота пожалели — так или иначе, по фольгу опять переплавили в слитки.

ПРОТИВ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ. При контакте стали с водородом, особенно в момент выделения последнего, газ, «внедряясь» в металл, делает его хрупким. Это явление так и называют водородной хрупкостью. Чтобы устранить его, детали аппаратов, а иногда и аппараты целиком покрывают тонким слоем золота. Это, конечно, дорого, но приходится идти на такую меру, поскольку

ку от водорода золото защищает сталь лучше, чем любое другое покрытие, а ущерб от водородной хрупкости достаточно велик...

ИСТОРИЯ С ДУЭЛЯНТОМ. Известный изобретатель Эрнст Вернер Сименс в молодости дрался на дуэли, за что был водворен в тюрьму на несколько лет. Он сумел добиться разрешения организовать в своей камере лабораторию и продолжал в тюрьме опыты по гальванотехнике. В частности, он разрабатывал способ золочения недорогих металлов. Когда эта задача была уже близка к разрешению, пришло помилование. Но, вместо того чтобы радоваться полученной наконец свободе, узник подал просьбу оставить его еще на некоторое время в тюрьме — чтобы он мог закончить опыты. Власти не откликнулись на просьбу Сименса и выставили его из «обжитого помещения». Пришлось ему оборудовать лабораторию заново и уже на воле заканчивать начатое в тюрьме. Сименс получил-таки патент на способ золочения, но произошло это позже, чем могло быть.

ЗОЛОТО В СОКЕ БЕРЕЗ. Золото не относится к числу жизненно важных элементов. Более того, роль его в живой природе весьма скромная. Однако в 1977 г. в журнале «Доклады Академии наук СССР» (т. 234, № 1) появилось сообщение о том, что в соке берез, растущих над золотоносными месторождениями, наблюдается повышенное содержание золота, как, впрочем, и цинка, если под почвой скрыты месторождения этого отнюдь не благородного металла.

ПРОТИВОПОКАЗАНИЯ. Казалось бы, медицинские препараты золота, элемента химически пассивного, должны быть препаратами без противопоказаний или почти без противопоказаний. Однако это не так. Препараты золота нередко вызывают побочные явления — повышение температуры, раздражение почек и кишечника. При тяжелых формах туберкулеза, сахарном диабете, заболеваниях крови, сердечно-сосудистой системы, печени и некоторых других органов применение препаратов с золотом может принести больше вреда, чем пользы.

РТУТЬ



Вряд ли нужно доказывать, что ртуть — металл своеобразный. Это очевидно хотя бы потому, что ртуть — единственный металл, находящийся в жидком состоянии в условиях, которые мы называем нормальными. Почему ртуть жидкая — вопрос особый. Но именно это свойство, вернее сочетание свойств металла и жидкости (самой тяжелой жидкости!), определило особое положение элемента № 80 в нашей жизни. О ртути можно рассказывать много: жидкому металлу посвящены десятки книг. Этот же рассказ — в основном о многообразии применения ртути и ее соединений.

Причастность ртути к славному клану металлов долгое время была под сомнением. Даже Ломоносов колебался, можно ли считать ртуть металлом, несмотря на то, что и в жидком состоянии она обладает почти полным комплексом металлических свойств: тепло- и электропроводностью, металлическим блеском и так далее. При охлаждении ртути до -39°C становится совсем очевидным, что она — одно из «светлых тел, которые ковать можно».

Жидкий металл

Ртуть оказала науке огромные услуги. Как знать, насколько задержался бы прогресс техники и естественных наук без измерительных приборов — термометров, манометров, барометров и других, действие которых основано на необыкновенных свойствах ртути. Какие это свойства?

Во-первых, ртуть — жидкость.

Во-вторых, тяжелая жидкость — в 13,6 раза тяжелее воды.

В-третьих, у ртути довольно большой коэффициент температурного расширения — всего в полтора раза меньше, чем у воды, и на порядок, а то и два больше, чем у обычных металлов.

Есть и «в-четвертых», «в-пятых», «в-двадцатых», но вряд ли нужно перечислять все.

Еще любопытная деталь: «миллиметр ртутного столба» — не единственная физическая единица, связанная с

элементом № 80. Одно из определений ома, единицы электрического сопротивления,— это сопротивление столбика ртути длиной 106,3 см и сечением 1 мм².

Все это имеет отношение не только к чистой науке. Термометры, манометры и другие приборы, «начиненные» ртутью, давно стали принадлежностью не только лабораторий, но и заводов. А ртутные лампы, ртутные выпрямители! Все то же уникальное сочетание свойств открыло ртути доступ в самые разные отрасли техники, в том числе в радиоэлектронику, в автоматику.

Ртутные выпрямители, например, долгое время были наиболее важным и мощным, наиболее широко применяемым в промышленности типом выпрямителей электрического тока. До сих пор их используют во многих электрохимических производствах и на транспорте с электрической тягой, хотя в последние годы их постепенно вытесняют более экономичные и безвредные полупроводниковые выпрямители.

Современная боевая техника тоже использует замечательные свойства жидкого металла.

К примеру, одна из главных деталей взрывателя для зенитного снаряда — это пористое кольцо из железа или никеля. Поры заполнены ртутью. Выстрел — снаряд двинулся, он приобретает все большую скорость, все быстрее вращается вокруг своей оси, и тяжелая ртуть выступает из пор. Она замыкает электрическую цепь — взрыв.

Нередко с ртутью можно встретиться и там, где меньше всего ожидаешь. Ртутью иногда легируют другие металлы. Небольшие добавки элемента № 80 увеличивают твердость сплава свинца со щелочноземельными металлами. Даже при пайании бывает подчас нужна ртуть: припой из 93% свинца, 3% олова и 4% ртути — лучший материал для пайки оцинкованных труб.

Амальгамы

Еще одно замечательное свойство ртути: способность растворять другие металлы, образуя твердые или жидкие растворы — амальгамы. Некоторые из них, например амальгамы серебра и кадмия, химически инертны и тверды при температуре человеческого тела, но легко размягчаются при нагревании. Из них делают зубные пломбы.

Амальгаму таллия, затвердевающую только при

—60° С, применяют в специальных конструкциях низкотемпературных термометров.

Старинные зеркала были покрыты не тонким слоем серебра, как это делается сейчас, а амальгамой, в состав которой входило 70% олова и 30% ртути. В прошлом амальгамация была важнейшим технологическим процессом при извлечении золота из руд. В XX столетии она не выдержала конкуренции и уступила более совершенному процессу — цианированию. Однако старый процесс находит применение и сейчас, главным образом при извлечении золота, тонко вкрапленного в руду.

Некоторые металлы, в частности железо, кобальт, никель, практически не поддаются амальгамации. Это позволяет транспортировать жидкий металл в емкостях из простой стали. (Особо чистую ртуть перевозят в таре из стекла, керамики или пластмассы.) Кроме железа и его аналогов, не амальгамируются тантал, кремний, рений, вольфрам, ванадий, бериллий, титан, марганец и молибден, то есть почти все металлы, применяемые для легирования стали. Это значит, что и легированной стали ртуть нестрашна.

Зато натрий, например, амальгамируется очень легко. Амальгама натрия легко разлагается водой. Эти два обстоятельства сыграли и продолжают играть очень важную роль в хлорной промышленности.

При выработке хлора и едкого натра методом электролиза поваренной соли используют катоды из металлической ртути. Для получения тонны едкого натра нужно от 125 до 400 г элемента № 80. Сегодня хлорная промышленность — один из самых массовых потребителей металлической ртути.

Ртутный пар

Ртуть закипает при 357° С, т. е. тогда, когда большинство металлов еще далеки от точки плавления. Об этом знали еще в древности, и на этом свойстве издавна основывались методы извлечения металлической ртути из руд. Самым первым способом был обжиг киновари с конденсацией паров ртути на холодных предметах и, в частности, на свежесрубленных зеленых деревьях. Позднее стали использовать реторты из керамики и чугуна. Начиная с 1842 г. ртуть из руд извлекается в отражательных печах, а с 1857 г. — в каскадных. В XX в. к ним присоединились ме-

халические многоподовые, а также вращающиеся трубчатые печи.

В киновари 86,2% ртути, но в рудах, считающихся богатыми, на ее долю в среднем приходится 8%. В бедных рудах ртути не больше 0,12%. Такие руды приходится обязательно обогащать тем или иным путем, «отсеивая» бесполезные компоненты.

И сейчас из руд и концентратов ртуть извлекают главным образом пирометаллургическими методами. Обжиг происходит в шахтных, отражательных или трубчатых печах при 700–750° С. Такая высокая температура нужна для того, чтобы киноварь окислялась, а не возгонялась, и чтобы процесс окисления $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$ шел до конца. В результате обжига получается паробразная ртуть, которую превращают в жидкий металл в специальных аппаратах — конденсаторах.

Хотя газы, образующиеся при обжиге, проходят несколько стадий очистки, конденсируется не столько металлическая ртуть, сколько так называемая ступпа — тонкодисперсная смесь, состоящая из мельчайших капелек ртути и мелкой пыли сложного химического состава. В ступпе есть соединения как самой ртути, так и других элементов. Ее подвергают отбивке, стремясь разрушить пылевые пленки, мешающие сливанию микроскопически малых капелек жидкого металла. Ту же цель преследует и повторная дистилляция. Но извлечь из ступпы всю ртуть так и не удастся, и это одна из перешенных и сегодня проблем металлургии ртути. А ведь это один из самых старых разделов металлургии.

Способность ртути испаряться при сравнительно низкой температуре была использована для нанесения золотых покрытий на благородные металлы. Именно таким способом позолочен купол Исаакиевского собора в Ленинграде. Сейчас этот способ вышел из употребления из-за ядовитости ртутных паров. Электрохимические способы золочения более совершенны и безопасны.

Но видеть в ртутных парах только яд — неверно. Они могут принести и приносят много пользы.

В 1936 г. появилось сообщение о том, что одна из зарубежных нефтяных фирм приобрела ртутный рудник. Оказалось, что ртуть нужна этой фирме для организации парортутной установки, предназначенной для очистки нефти. В наше время ртутные пары все шире используются в неф-

теперерабатывающей промышленности: они помогают очень точно регулировать температуру процессов, что крайне важно для нефтепереработки.

Еще раньше, в начале XX в., внимание теплотехников привлекло сообщение о работах доктора Эммета из США. Эммет первым попытался использовать в паровых котлах не воду, а ртуть. Его опытная установка мощностью 2000 л. с. работала и потребляла на 45% меньше топлива, чем обычный паровой котел с генератором. Конечно, не обошлось без дискуссий: ртуть не вода, из реки ее не зачерпнешь! Возражений против использования ртути в паровых котлах было больше чем достаточно. Исследования, однако, продолжались.

Весьма успешной была работа советских научно-исследовательских институтов по проблеме использования ртутного котла и турбины. Были доказаны экономичность ртутно-паровых турбин и возможность создания так называемого ртутно-водяного бинарного цикла, в котором тепло конденсирующегося ртутного пара используется в специальном конденсаторе-испарителе для получения водяного пара. А до этого ртутный пар успеваел покрутить вал генератора. Полученный водяной пар приводит в движение второй электротурбогенератор... В подобной системе, работающей только на водяном паре, удастся в лучшем случае достигнуть КПД 30%. Теоретический же КПД ртутно-парового цикла (45%) намного выше, чем у газовой турбины (18—20%) и дизеля (35—39%). В 50-х годах в мире существовало уже несколько таких энергетических установок мощностью до 20 тыс. киловатт. Дальше дело, к сожалению, не пошло, главным образом из-за нехватки ртути.

Вакуумные установки в наше время очень важны для науки и промышленности. И здесь ртуть встречается не только как заполнитель трубок вакуумметра. Еще в 1916 г. Ирвинг Ленгмюр создал вакуум-насос, в котором испарялась и конденсировалась ртуть. При этом в системе, связанной с насосом, создавалось остаточное давление в сотни миллионов раз меньше атмосферного.

Современные ртутные диффузионные насосы дают еще большее разрежение: стомиллионные доли миллиметра ртутного столба.

Изучение ультрафиолетовых лучей продвигалось медленно до тех пор, пока не был создан искусственный ис-

точник этих лучей. Им оказались пары ртути в вакууме. Когда через ртутные пары проходит электрический ток, они испускают видимое голубое свечение и много ультрафиолетовых лучей. Чем выше температура паров ртути, тем интенсивнее излучение ультрафиолетовых лучей в ртутно-кварцевой лампе.

Видимое свечение паров ртути использовано в конструкциях мощных ламп освещения. Лампы дневного света — это разрядные трубки, в которых находятся инертные газы и пары ртути. А что такое «холодный свет», пояснять, вероятно, излишне. Из каждого рубля, который мы платим «за свет», на долю действительно светового излучения приходится лишь четыре копейки. Остальные 96 — за ненужное тепло, излучаемое обычными электролампами. Лампы дневного света намного экономичнее.

Соединения ртути

Первым из них, несомненно, следует назвать киноварь HgS . Благодаря ей человек познакомился с ртутью много веков назад. Способствовали этому и ее ярко-красный цвет, и простота получения ртути из киновари. Кристаллы киновари иногда бывают покрыты тонкой свинцово-серой пленкой. Это — метациннабарит, о нем ниже. Достаточно, однако, провести по пленке ножом, и появится ярко-красная черта.

В природе сернистая ртуть встречается в трех модификациях, отличающихся кристаллической структурой. Помимо общеизвестной киновари с плотностью 8,18, существуют еще и черный метациннабарит с плотностью 7,7 и так называемая бета-киноварь (ее плотность 7,2). Русские мастера, приготовляя в старину из киноварной руды красную краску, особое внимание обращали на удаление из руды «искр» и «звездочек». Они не знали, что это аллотропические изменения той же самой сернистой ртути; при нагревании без доступа воздуха до 386°C эти модификации превращаются в «настоящую» киноварь.

Некоторые соединения ртути меняют окраску при изменении температуры. Таковы красная окись ртути HgO и медно-ртутный иодид $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{CuI}$.

Все соли ртути ядовиты, и это требует большой осторожности при работе с ними. Сталкиваться же с соединениями ртути приходится людям разных профессий. Ртут-

ная соль хромовой кислоты, например,— замечательная зеленая краска по керамике. Сильный яд сулема HgCl_2 , но она крайне нужна в гальванопластике, в производстве оловянных и цинковых сплавов тонкой структуры, в процессах гравирования и литографии, даже в фотографии. Некоторые соли ртути, в том числе и сулема, применяются в сухих электрических батареях.

Промышленный катализ тоже не обходится без соединений ртути. Один из способов получения уксусной кислоты и этилового спирта основан на реакции, открытой русским ученым М. Г. Кучеровым. Сырьем служит ацетилен. В присутствии катализаторов — солей двухвалентной ртути — он реагирует с водяным паром и превращается в уксусный альдегид. Окисляя это вещество, получают уксусную кислоту, восстанавливая — спирт. Те же соли помогают получать из нафталина фталевую кислоту — важный продукт основного органического синтеза.

Резко возрастает потребление ртути в годы войны. Жидкий металл необходим для производства «гремучей ртути» $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ первого известного технике инициирующего взрывчатого вещества. Хотя сейчас на вооружении имеются и другие подобные ВВ (азид свинца, например), «гремучая ртуть» продолжает оставаться одним из важнейших материалов для заполнения капсюлей детонаторов.

Ядовитость соединений ртути ограничивает их применение, но иногда это свойство может оказаться полезным. Ртутными красками покрывают днища кораблей, чтобы они не обрастали ракушками. Иначе корабль снижает скорость, перерасходуется топливо. Самая известная из красок такого типа делается на основе кислой ртутной соли мышьяковистой кислоты HgHAsO_4 . Правда, в последнее время для этой цели применяют и синтетические красители, в составе которых ртути нет.

Хотя все ртутные соли ядовиты, многие из них используются медициной, и, пожалуй, это одно из самых древних их применений. Сулема — яд, но и одно из первых антисептических средств. Цианид ртути использовали в производстве антисептического мыла. Желтую окись ртути *

* При очень тонком измельчении красная окись ртути HgO приобретает желтый цвет. Эта модификация получается и при выпадении окиси ртути в осадок.

до сих пор применяют при лечении глазных и кожных заболеваний. Каломель Hg_2Cl_2 , в молекуле которой по сравнению с молекулой сулемы есть один «лишний» атом ртути, — общеизвестное слабительное средство. Медицина использует также фосфорнокислые соли ртути, ее сульфат, иодид и другие. В наше время большинство неорганических соединений ртути постепенно вытесняются из медицины ртутными же органическими соединениями, неспособными к легкой ионизации и поэтому не столь токсичными и меньше раздражающими ткани. Органические антисептики на основе соединений ртути пригодны даже для обработки слизистых оболочек. Они дают не меньший лечебный эффект, чем неорганические соединения.

Медицина применяет не только соединения, но и самую ртуть и ее пары. Начиная обследование, врач в первую очередь использует «градусник» — ртутный термометр. Ртутные манометры работают в аппаратах для измерения кровяного давления. В каждой больнице, в физиотерапевтических кабинетах поликлиник ультрафиолетовые лучи, полученные от ртутно-кварцевых ламп, глубоко прогревают ткани, помогают лечить катары, воспаления, даже туберкулез — ведь ультрафиолет губителен для многих микроорганизмов.

Ртуть — древнейший, удивительный и, можно сказать, «нестареющий» металл. Известный с незапамятных времен, он и в современной технике, в медицине, в быту находит все новые применения.

У ДРЕВНИХ НАРОДОВ. История не сохранила имени древнего металлурга, первым получившего ртуть, — это было слишком давно, за много веков до нашей эры. Известно только, что в Древнем Египте металлическую ртуть и ее главный минерал, киноварь, использовали еще в III тысячелетии до н. э. Индусы узнали ртуть во II—I вв. до н. э. У древних китайцев киноварь пользовалась особой славой, и не только как краска, но и как лекарственное средство. Ртуть и киноварь упоминаются в «Естественной истории» Плиния Старшего: значит, о них знали и римляне. Плиний свидетельствует также, что римляне умели превращать киноварь в ртуть.

Все металлы — из ртути... В этом были убеждены алхимики древности и средневековья. Разницу в свойствах металлов они объясняли присутствием в металле одного из четырех элементов

Аристотеля. (Напомним, что этими элементами были: огонь, воздух, вода и земля.) Характерно, что подобных взглядов придерживались и многие видные ученые далекого прошлого. Так, великий таджикский врач и химик Авиценна (980—1037 гг. н. э.) тоже считал, что все металлы произошли от ртути и серы.

РАССКАЗЫВАЕТ ЛАВУАЗЬЕ. «В эту реторту я ввел 4 унции очень чистой ртути, затем путем всасывания посредством сифона, который я ввел под колокол, я поднял ртуть до определенного уровня и тщательно отмерил этот уровень полоской приклеенной бумаги, точно наблюдая при этом показания барометра и термометра.

Закончив таким образом все приготовления, я зажег огонь в печке и поддерживал его почти без перерыва 12 дней, причем ртуть нагревалась до температуры, необходимой для ее кипения.

В течение всего первого дня не произошло ничего примечательного: ртуть, хотя и кипевшая, находилась в состоянии непрерывного испарения и покрывала внутренние стенки реторты капельками, сначала очень мелкими, но постепенно увеличивающимися, при достижении известного объема падавшими от собственной тяжести на дно реторты и соединявшимися с остальной ртутью.

На второй день я начал замечать плавающие на поверхности ртути небольшие красные частички, которые в течение четырех или пяти дней увеличивались в количестве и объеме, после чего перестали увеличиваться и остались в абсолютно неизменном виде. По прошествии 12 дней, видя, что окаливание ртути несколько больше не прогрессирует, я потушил огонь и дал остыть прибору. Объем воздуха, содержащегося как в реторте, так и в ее шейке и в свободной части колокола... был до опыта равен приблизительно 50 куб. дюймам. По окончании операции тот же объем при том же давлении и той же температуре оказался равным всего лишь 42—43 дюймам; следовательно, произошло уменьшение приблизительно на одну шестую. С другой стороны, тщательно собрав образовавшиеся на поверхности красные частицы и отделив их, насколько было возможно, от жидкой ртути, в которой они плавали, я нашел их вес равным 45 грамам...

Воздух, оставшийся после этой операции и уменьшавшийся вследствие прокаливания в нем ртути до пяти шестых своего объема, не был годен больше ни для дыхания, ни для горения; животные, вводимые в него, умирали в короткое время, горящие же предметы потухали в одно мгновение, как если бы их погружали в воду. С другой стороны, я взял 45 гранов образовавшегося во

время опыта красного вещества и поместил его в маленькую стеклянную реторту, к которой был присоединен прибор, приспособленный для приема могущих выделяться жидких и воздухообразных продуктов; зажегши огонь в печке, я заметил, что по мере того как красное вещество нагревалось, его цвет становился все более интенсивным. Когда затем реторта начала накаляться, красное вещество начало мало-помалу уменьшаться в объеме и через несколько минут оно совершенно исчезло; в то же время в небольшом приемнике собралось $41\frac{1}{2}$ грана жидкой ртути, а под колокол прошло 7—8 куб. дюймов упругой жидкости *, гораздо более способной поддерживать горение и дыхание животных, чем атмосферный воздух...

Я дал ему сначала название в высшей степени легко вдыхаемого или весьма удобовдыхаемого воздуха: впоследствии это название было заменено названием «жизненный» или «живительный воздух».

Антуан Лоран Лавуазье.

«Анализ атмосферного воздуха». «Записки Французской академии наук», 1775.

РТУТЬ И ОТКРЫТИЯ ДЖОЗЕФА ПРИСТЛИ. Но не Лавуазье был первым ученым, получившим кислород из красной окиси ртути. Карл Шееле еще в 1771 г. разложил это вещество на ртуть и «огненный воздух», а выдающийся английский химик Джозеф Пристли первым в мире исследовал кислород. 1 августа 1774 г., разложив окисел нагреванием, Пристли внес в полученный «воздух» горящую свечу и увидел, что пламя приобрело необычную яркость.

В этом воздухе свеча сгорала быстрее. Ярко вспыхнув, сгорали в нем и раскаленные кусочки каменного угля, и железные проволоочки... За этим опытом последовали другие, и в итоге Пристли определил важнейшие качества «дефлогистонированного воздуха».

Джозеф Пристли сделал еще много важных открытий, и почти во всех его работах использовалась ртуть. Это она помогла Пристли открыть газообразный хлористый водород. Взаимодействие поваренной соли с серной кислотой и до Пристли наблюдали многие химики. Но все они пытались собрать образующийся газ над водой, и получалась соляная кислота. Пристли заменил воду ртутью... Таким же образом он получил чистый газообразный аммиак из нашатырного спирта. Затем оказалось, что два открытых им газа — NH_3 и HCl — способны вступать в реакцию между собой и превращаться в белые мелкие кристаллы. Так впервые в лабораторных

* Так во времена Лавуазье называли газы.

условиях был получен хлористый аммоний. Сернистый газ тоже был открыт Пристли и тоже был собран над ртутью.

ВЫРУЧИЛ РТУТНЫЙ КАТОД. В 1807 г., разлагая щелочи электрическим током, выдающийся английский ученый Дэви впервые получил элементарный натрий и калий. Его опыты повторил крупнейший шведский химик Берцелиус, но источник тока — вольтов столб, которым он располагал, был слишком слаб, и воспроизвести результаты Дэви Берцелиусу поначалу не удалось. Тогда он решил в качестве катода использовать ртуть и... получил щелочные металлы с меньшими затратами энергии. А тем временем Дэви пытался выделить с помощью электричества и щелочноземельные металлы. При этом он пережег свою огромную батарею и об этой неудаче написал Берцелиусу. Тот посоветовал ему воспользоваться ртутным катодом, и в 1808 г. Дэви получил амальгаму кальция, из которой выделить металл уже не составляло труда. В том же году (и тем же способом) Дэви выделил в элементарном виде барий, стронций и магний.

ПЕРВЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК. Спустя почти полтора столетия после опытов Пристли и Лавуазье ртуть оказалась причастна еще к одному выдающемуся открытию, на этот раз в области физики. В 1911 г. голландский ученый Гейке Камерлинг-Оннес исследовал электропроводность ртути при низкой температуре. С каждым опытом он уменьшал температуру, и когда она достигла 4,2 К, сопротивление ртути, до этого последовательно уменьшавшееся, вдруг исчезло совсем: электрический ток проходил по ртутному кольцу, не затухая. Так было открыто явление сверхпроводимости, и ртуть стала первым сверхпроводником. Сейчас известны десятки сплавов и чистых металлов, приобретающих это свойство при температуре, близкой к абсолютному нулю.

КАК ОЧИСТИТЬ РТУТЬ. В химических лабораториях часто возникает необходимость очистить жидкий металл. Метод, описанный в этой заметке, пожалуй, самый простой из надежных и самый надежный из простых. На штативе крепят стеклянную трубку диаметром 1—2 см; нижний конец трубки оттянут и загнут. В трубку заливают разбавленную азотную кислоту примерно с 5% нитрата закисной ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Сверху в трубку вставляют воронку с бумажным фильтром, в дне которой иглой проделано небольшое отверстие. Воронку заполняют загрязненной ртутью. На фильтре она очищается от механических примесей, а в трубке — от большей части растворенных в ней металлов. Как это происходит? Ртуть — благородный металл, и примеси, например медь, вытесняют ее из $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; часть примесей просто растворяется

кислотой. Очищенная ртуть собирается в нижней части трубки и под действием собственной тяжести передавливается в приемный сосуд. Повторив эту операцию несколько раз, можно достаточно полно очистить ртуть от примеси всех металлов, стоящих в ряду напряжений левее ртути.

Очистить ртуть от благородных металлов, например золота и серебра, намного сложнее. Чтобы разделить их, применяют перегонку в вакууме.

ЧЕМ-ТО ПОХОЖА НА ВОДУ. Не только жидкое состояние «роднит» ртуть с водой. Теплоемкость ртути, как и воды, с ростом температуры (от точки плавления до $+80^{\circ}\text{C}$) последовательно уменьшается и лишь после определенного температурного «порога» (после 80°C) начинает медленно расти. Если охлаждать ртуть очень медленно, ее, как и воду, можно переохладить. В переохлажденном состоянии жидкая ртуть существует при температуре ниже -50°C , обычно же она замерзает при $-38,9^{\circ}\text{C}$. Кстати, впервые ртуть была заморожена в 1759 г. петербургским академиком И. А. Брауном.

ОДНОВАЛЕНТНОЙ РТУТИ НЕТ! Это утверждение многим покажется неверным. Ведь еще в школе учат, что, подобно меди, ртуть может проявлять валентности $2+$ и $1+$. Широко известны такие соединения, как черная закись Hg_2O или каломель Hg_2Cl_2 . Но ртуть здесь лишь формально одновалентна. Как показали исследования, во всех подобных соединениях содержится группировка из двух атомов ртути: $-\text{Hg}_2-$ или $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Оба атома двухвалентны, но одна валентность каждого из них затрачена на образование цепочки, подобной углеродным цепям многих органических соединений. Ион Hg^{2+}_2 нестоек, нестойки и соединения, в которые он входит, особенно гидроксид и карбонат закисной ртути. Последние быстро разлагаются на Hg и HgO и соответственно H_2O или CO_2 .

ЯД И ПРОТИВОЯДИЕ.

Я худшую смерть
предпочту работе
на ртутных рудниках,
где крошатся зубы во рту...

Р. Киплинг

Пары ртути и ее соединения действительно весьма ядовиты. Жидкая ртуть опасна прежде всего своей летучестью: если хранить ее открытой в лабораторном помещении, то в воздухе создастся парциальное давление ртути 0,001. Это много, тем более что предельно допустимая концентрация ртути в промышленных помещениях 0,01 мг на кубический метр воздуха.

Степень токсического действия металлической ртути определяется прежде всего тем, какое количество ее успело прореагировать в организме, прежде чем ее вывели оттуда, т. е. опасна не сама ртуть, а ее соединения.

Острое отравление солями ртути проявляется в расстройстве кишечника, рвоте, набухании десен. Характерен упадок сердечной деятельности, пульс становится редким и слабым, возможны обмороки. Первое, что необходимо сделать в такой ситуации, это вызвать у больного рвоту. Затем дать ему молока и яичных белков. Ртуть выводится из организма в основном почками.

При хроническом отравлении ртутью и ее соединениями появляются металлический привкус во рту, рыхлость десен, сильное слюнотечение, легкая возбудимость, ослабление памяти. Опасность такого отравления есть во всех помещениях, где ртуть находится в контакте с воздухом. Особенно опасны мельчайшие капли разлитой ртути, забившиеся под плинтусы, линолеум, мебель, в щели пола. Общая поверхность маленьких ртутных шариков велика, и испарение идет интенсивнее. Поэтому случайно разлитую ртуть необходимо тщательно собрать. Все места, в которых могли задержаться малейшие капельки жидкого металла, необходимо обработать раствором FeCl_3 , чтобы связать ртуть химически.

РТУТЬ В КОСМОСЕ. Космические аппараты нашего времени требуют значительных количеств электроэнергии. Регулировка работы двигателей, связь, научные исследования, работа системы жизнеобеспечения — все это требует электричества. Пока основными источниками тока служат аккумуляторы и солнечные батареи. Энергетические потребности космических аппаратов растут и будут расти. Космическим кораблям недалекого будущего понадобятся электростанции на борту. В основе одного из вариантов таких станций — ядерный турбинный генератор. Во многом он подобен обычной тепловой электростанции, но рабочим телом в нем служит не водяной пар, а ртутный. Разогревает его радиоизотопное горючее. Цикл работы такой установки замкнутый: ртутный пар, пройдя турбину, конденсируется и возвращается в бойлер, где опять нагревается и вновь отправляется вращать турбину.

ИЗОТОПЫ РТУТИ. Природная ртуть состоит из смеси семи стабильных изотопов с массовыми числами 196, 198, 199, 200, 201, 202 и 204. Наиболее распространен самый тяжелый изотоп: его доля — почти 30%, точнее, 29,8. Второй по распространенности — изотоп ртуть-200 (23,13%). А меньше всего в природной смеси ртути-196 — всего 0,146%.

Из радиоактивных изотопов элемента № 80, а их известно 23, практическое значение приобрели только ртуть-203 (период полураспада 46,9 суток) и ртуть-205 (5,5 минуты). Их применяют при аналитических определениях ртути и изучении ее поведения в технологических процессах.

САМЫЕ КРУПНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ — В ЕВРОПЕ. Ртуть — один из немногих металлов, крупнейшие месторождения которых находятся на европейском материке. Наиболее крупными месторождениями ртути считаются Альмаден (Испания), Монте-Амьята (Италия) и Идрия (Югославия).

ИМЕННЫЕ РЕАКЦИИ. Для химической промышленности ртуть и сейчас достаточно важна не только как материал катодов в производстве хлора и едкого натра, но и как катализатор. Например, из ацетилена по реакции М. Г. Кучерова, открытой в 1881 г., получается ацетальдегид. Катализатором здесь служит ртутьсодержащая соль, например сульфат HgSO_4 . А вот при растворении отработавших свое урановых блоков как катализатор использовали саму ртуть. Реакция Кучерова — не единственная «именная» реакция с участием ртути или ее соединений. Широко известна и реакция А. Н. Несмеянова, в ходе которой в присутствии солей ртути происходит разложение органических солей диазония и образование ртутьорганических соединений. Они используются в основном для получения других элементоорганических соединений и, ограничено, как фунгициды.

РТУТЬ И ЭМОЦИИ. Ртуть действует на организм в целом и, конечно, на психику. Высказано предположение, что ртутная интоксикация способна вызвать вспышки необузданного гнева. Иван Грозный, например, часто пользовался ртутными мазями против боли в суставах и, возможно, его повышенная возбудимость — результат отравления ртутью? Медики достаточно досконально изучили симптомы ртутного отравления, в том числе и психофизические: ощущение надвигающейся катастрофы, бред, галлюцинации... Паталогоанатомы, исследовавшие прах грозного царя, отметили повышенное содержание ртути в костях.

ТАЛЛИЙ



В истории открытия химических элементов немало парадоксов. Случалось, что поисками еще неизвестного элемента занимался один исследователь, а находил его другой. Иногда несколько ученых «шли параллельным курсом», и тогда после открытия (а к нему всегда кто-то приходит чуть раньше других) возникали приоритетные споры. Иногда же случалось, что новый элемент давал знать о себе вдруг, неожиданно.

Именно так был открыт элемент № 81 — таллий.

В марте 1861 г. английский ученый Уильям Крукс исследовал пыль, которую улавливали на одном из серно-кислотных производств. Крукс полагал, что эта пыль должна содержать селен и теллур — аналоги серы. Селен он нашел, а вот теллура обычными химическими методами обнаружить не смог. Тогда Крукс решил воспользоваться новым для того времени и очень чувствительным методом спектрального анализа. В спектре он неожиданно для себя обнаружил новую линию светло-зеленого цвета, которую нельзя было приписать ни одному из известных элементов. Эта яркая линия была первой «весточкой» нового элемента. Благодаря ей он был обнаружен и благодаря ей назван по-латыни *thallus* — «распускающаяся ветка». Спектральная линия цвета молодой листвы оказалась «визитной карточкой» таллия.

В греческом языке (а большинство названий элементов берут начало в латыни или в греческом) почти так же звучит слово, которое на русский переводится как «выскачка». Таллий действительно оказался выскачкой — его не искали, а он нашелся...

Элемент со странностями

Больше 30 лет прошло после открытия Крукса, а таллий все еще оставался одним из наименее изученных элементов. Его искали в природе и находили, но, как правило, в минимальных концентрациях. Лишь в 1896 г. русский ученый И. А. Антипов обнаружил повышенное содержание таллия в силезских марказитах.



Уильям Крукс (1832—1919) — знаменитый английский химик и физик. Впервые заявил о себе в 1857 г. исследованием селеноцианидов. В 1861 г. спектроскопическим методом открыл новый элемент таллий. Крукс известен и как изобретатель: в 1873 г. он сконструировал радиометр, а в 1903 — спинтарископ.

О таллии в то время говорили как об элементе редком, рассеянном и еще — как об элементе со странностями. Почти все это справедливо и в наши дни. Только таллий не так уж редок — содержание его в земной коре 0,0003% — намного больше, чем, например, золота, серебра или ртути. Найдены и собственные минералы этого элемента — очень редкие минералы лорандит $TlAsS_2$, врбант $Tl(As, Sb)_2S_3$ и другие. Но ни одно месторождение минералов таллия на Земле не представляет интереса для промышленности. Получают этот элемент при переработке различных веществ и руд — как побочный продукт. Таллий действительно оказался очень рассеян.

И странностей в его свойствах, как говорится, хоть отбавляй. С одной стороны, таллий сходен со щелочными металлами. И в то же время он чем-то похож на серебро, а чем-то на свинец и олово. Судите сами: подобно калию и натрию, таллий обычно проявляет валентность 1+, гидроксид одновалентного таллия $TlOH$ — сильное основание, хорошо растворимое в воде. Как и щелочные металлы, таллий способен образовывать полииодиды, полисульфиды, алкоголяты... Зато слабая растворимость в воде хлорида, бромиды и иодида одновалентного таллия роднит этот элемент с серебром. А по внешнему виду, плотности, твердости, температуре плавления — по всему комплексу фи-

вических свойств — таллий больше всего напоминает свинец.

И при этом он занимает место в III группе периодической системы, в одной подгруппе с галлием и индием, и свойства элементов этой подгруппы изменяются вполне закономерно.

Помимо валентности $1+$, таллий может проявлять и естественную для элемента III группы валентность $3+$. Как правило, соли трехвалентного таллия труднее растворить, чем аналогичные соли таллия одновалентного. Последние, кстати, изучены лучше и имеют большее практическое значение.

Но есть соединения, в состав которых входит и тот и другой таллий. Например, способны реагировать между собой галогениды одно- и трехвалентного таллия. И тогда возникают любопытные комплексные соединения, в частности $Tl^{1+}[Tl^{3+}Cl_2Br_2]^-$. В нем одновалентный таллий выступает в качестве катиона, а трехвалентный входит в состав комплексного аниона.

Подчеркивая сочетание различных свойств в этом элементе, французский химик Дюма писал: «Не будет преувеличением, если с точки зрения общепринятой классификации металлов мы скажем, что таллий объединяет в себе противоположные свойства, которые позволяют называть его парадоксальным металлом». Далее Дюма утверждает, что среди металлов противоречивый таллий занимает такое же место, какое занимает утконос среди животных. И в то же время Дюма (а он был одним из первых исследователей элемента № 81) верил, что «таллию суждено сделать эпоху в истории химии».

Эпохи таллий пока не сделал и не сделает, наверное. Но практическое применение он нашел (хотя и не сразу). Для некоторых отраслей промышленности и науки этот элемент по-настоящему важен.

Применение таллия

Таллий оставался «безработным» в течение 60 лет после открытия Крукса. Но к началу 20-х годов нашего столетия были открыты специфические свойства таллиевых препаратов, и сразу же появился спрос на них.

В 1920 г. в Германии был получен патентованный яд против грызунов, в состав которого входил сульфат тал-

лия Tl_2SO_4 . Это вещество без вкуса и запаха иногда входит в состав инсектицидов и зооцидов и в наши дни.

В том же 1920 г. в журнале «Physical Review» появилась статья Кейса, который обнаружил, что электропроводность одного из соединений таллия (его оксисульфида) изменяется под действием света. Вскоре были изготовлены первые фотоэлементы, рабочим телом которых было именно это вещество. Особо чувствительными они оказались к инфракрасным лучам.

Другие соединения элемента № 81, в частности смешанные кристаллы бромида и иодида одновалентного таллия, хорошо пропускают инфракрасные лучи. Такие кристаллы впервые получили в годы второй мировой войны. Их выращивали в платиновых тиглях при $470^\circ C$ и использовали в приборах инфракрасной сигнализации, а также для обнаружения снайперов противника. Позже $TlBr$ и TlI применяли в сцинтилляционных счетчиках для регистрации альфа- и бета-излучения...

Общеизвестно, что загар на нашей коже появляется главным образом благодаря ультрафиолетовым лучам и что эти лучи обладают к тому же бактерицидным действием. Однако, как установлено, не все лучи ультрафиолетовой части спектра одинаково эффективны. Медики выделяют излучения эритемального, или эритемного (от латинского *aeritema* — «покраснение»), действия — подлинные «лучи загара». И, конечно, материалы, способные преобразовывать первичное ультрафиолетовое излучение в лучи эритемального действия, очень важны для физиотерапии. Такими материалами оказались некоторые силикаты и фосфаты щелочноземельных металлов, активированные таллием.

Медицина использует и другие соединения элемента № 81. Их применяют, в частности, для удаления волос при стригущем лишае — соли таллия в соответствующих дозах приводят к временному облысению. Широкому применению солей таллия в медицине препятствует то обстоятельство, что разница между терапевтическими и токсичными дозами этих солей невелика. Токсичность же таллия и его солей требует, чтобы с ними обращались внимательно и осторожно.

До сих пор, рассказывая о практической пользе таллия, мы касались лишь его соединений. Можно добавить, что карбонат таллия Tl_2CO_3 используют для получения стекла

с большим коэффициентом преломления световых лучей. А что же сам таллий? Его тоже применяют, хотя, может быть, не так широко, как соли. Металлический таллий входит в состав некоторых сплавов, придавая им кислотостойкость, прочность, износоустойчивость. Чаще всего таллий вводят в сплавы на основе родственного ему свинца. Подшипниковый сплав — 72% Pb, 15% Sb, 5% Sn и 8% Tl — превосходит лучшие оловянные подшипниковые сплавы. Сплав 70% Pb, 20% Sn и 10% Tl устойчив к действию азотной и соляной кислот.

Несколько особняком стоит сплав таллия с ртутью — амальгама таллия, содержащая примерно 8,5% элемента № 81. В обычных условиях она жидкая и, в отличие от чистой ртути, остается в жидком состоянии при температуре до -60°C . Сплав используют в жидкостных затворах, переключателях, термометрах, работающих в условиях Крайнего Севера, в опытах с низкими температурами.

В химической промышленности металлический таллий, как и некоторые его соединения, используют в качестве катализатора, в частности при восстановлении нитробензола водородом.

Не остались без работы и радионуклиды таллия. Таллий-204 (период полураспада 3,56 года) — чистый бета-излучатель. Его используют в контрольно-измерительной аппаратуре, предназначенной для измерения толщины покрытий и тонкостенных изделий. Подобными установками с радиоактивным таллием снимают заряды статического электричества с готовой продукции в бумажной и текстильной промышленности.

Думаем, что уже приведенных примеров вполне достаточно, чтобы считать безусловно доказанной полезность элемента № 81. А о том, что таллий сделает эпоху в химии, мы не говорили — это все Дюма. Не Александр Дюма, правда (что при его фантазии было бы вполне объяснимо), а Жан Батист Андре Дюма — однофамилец писателя, вполне серьезный химик.

Но, заметим, что и химикам фантазия приносит больше пользы, чем вреда...

ЕЩЕ НЕМНОГО ИСТОРИИ. Французский химик Лами открыл таллий независимо от Крукса. Он обнаружил зеленую спектральную линию, исследуя шламы другого сернокислотного завода. Он же первым получил немного элементного таллия, установил его

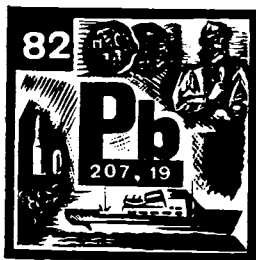
металлическую природу и изучил некоторые свойства. Крукс определил Лами всего за несколько месяцев.

О МИНЕРАЛАХ ТАЛЛИЯ. В некоторых редких минералах — лорандите, вробанте, гутчинсоните, круксите — содержание элемента № 81 очень велико — от 16 до 80%. Жаль только, что все эти минералы очень редки. Последний минерал таллия, представляющий почти чистую окись трехвалентного таллия Tl_2O_3 (79,52% Tl), найден в 1956 г. на территории Узбекской ССР. Этот минерал назван авиценнитом — в честь мудреца, врача и философа Авиценны, или правильнее Абу Али ибн Сины.

ТАЛЛИЙ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ. Таллий обнаружен в растительных и животных организмах. Он содержится в табаке, корнях цикория, шпинате, древесине бука, в винограде, свекле и других растениях. Из животных больше всего таллия содержат медузы, актинии, морские звезды и другие обитатели морей. Некоторые растения аккумулируют таллий в процессе жизнедеятельности. Таллий был обнаружен в свекле, произраставшей на почве, в которой самыми тонкими аналитическими методами не удавалось обнаружить элемент № 81. Позже было установлено, что даже при минимальной концентрации таллия в почве свекла способна концентрировать и накапливать его.

НЕ ТОЛЬКО ИЗ ДЫМОХОДОВ. Первооткрыватель таллия нашел его в летучей пыли серпокислотного завода. Сейчас кажется естественным, что таллий, по существу, нашли в дымоходе — ведь при температуре плавки руд соединения таллия становятся летучими. В пыли, уносимой в дымоход, они конденсируются, как правило, в виде окиси и сульфата. Извлечь таллий из смеси (а пыль — это смесь многих веществ) помогает хорошая растворимость большинства соединений одновалентного таллия. Их извлекают из пыли подкисленной горячей водой. Повышенная растворимость помогает успешно очищать таллий от многочисленных примесей. После этого получают металлический таллий. Способ получения металлического таллия зависит от того, какое его соединение было конечным продуктом предыдущей производственной стадии. Если был получен карбонат, сульфат или перхлорат таллия, то из них элемент № 81 извлекают электролизом; если же был получен хлорид или оксалат, то прибегают к обычному восстановлению. Наиболее технологичен растворимый в воде сульфат таллия Tl_2SO_4 . Он сам служит электролитом, при электролизе которого на катодах из алюминия оседает губчатый таллий. Эту губку затем прессуют, плавят и отливают в форму. Следует помнить, что таллий всегда получают попутно со свинцом, цинком и другими элементами.

СВИНЕЦ



В художественной литературе часто приходится встречаться с эпитетом «свинцовый». Как правило, он означает тяжесть в прямом или переносном смысле; иногда же он указывает на угрюмый сине-серый цвет. Против последнего сравнения возражать не приходится. Первое же требует уточнений. Среди металлов, используемых техникой нашего времени, многие тяжелее свинца. Свинец всплывает на поверхность, будучи погружен в ртуть. В расплаве меди свинцовый кораблик, несомненно, опустился бы на дно, тогда как в золоте плавал бы с очень большой легкостью. «Бы» — потому, что этого произойти не может: свинец плавится задолго до меди или золота (температуры плавления — 327, 1083 и 1063° С соответственно), и кораблик расплавится раньше, чем утонет.

Народы древности не могли изготовить из свинца ни меча, ни лемеха, ни даже горшка — для этого он слишком мягок и легкоплавок. Но в природе нет ни одного металла, который при обычных условиях мог бы соперничать с ним в пластичности. По десятибалльной «алмазной» шкале Мооса сравнительная твердость элемента № 82 выражается цифрой 1,5. Чтобы получить на свинце какое-нибудь изображение или надпись, нет надобности прибегать к чекану, достаточно простого тиснения. Отсюда — свинцовые печати старины. И в наше время принято товарные вагоны, сейфы, складские помещения опечатывать свинцовой пломбой. Кстати, само слово «пломба» (а их сейчас делают из разных материалов) произошло, видимо, от латинского названия свинца *plumbum*; по-французски название элемента — *plomb*.

Столь примитивное использование пластичности свинца, как получение на нем оттисков, для современной техники кажется анахронизмом. Тем не менее отпечатки на свинце иногда незаменимы и в наше время.

При глубинном бурении инструмент отнюдь не застрахован от поломок, вызывающих подчас аварии. Если на глубине нескольких сот метров в скважине останется сломанный бур, то как его извлечь обратно, как подцепить?

Самое простое и надежное в таком случае средство — свинцовая болванка. Ее опускают в скважину, и она расплющивается от удара, наткнувшись на сломанный бур. Извлеченная на поверхность болванка «предъявит» отпечаток, по которому можно определить, каким образом, за какую часть заценить обломок. Появились, правда, гораздо более удобные «осведомители» — каротажные телеустановки. Но насколько они дороже, прихотливей, сложнее!

Свинец очень легко куется и прокатывается. Уже при давлении 2 т/см^2 свинцовая стружка спрессовывается в сплошную монолитную массу. С увеличением давления до 5 т/см^2 твердый свинец переходит в текучее состояние. Свинцовую проволоку получают, продавливая через фильеру не расплав, а твердый свинец. Обычным волочением ее сделать нельзя из-за малой разрывной прочности свинца.

Свинец и химическая промышленность

Серная кислота до 80%-ной крепости, даже нагретая, не разъедает свинец. Достаточно стоек он и к действию соляной кислоты. В то же время слабые органические кислоты — муравьиная и уксусная — сильно действуют на элемент № 82. Станным это кажется лишь поначалу: при действии серной и соляной кислот на поверхности свинца образуется труднорастворимая пленка сульфата или хлорида свинца, препятствующая дальнейшему разрушению металла; органические же кислоты образуют легко-растворимые свинцовые соли, которые ни в коей мере не могут защитить поверхность металла.



Старинные свинцовые печати — византийская (справа) и псковских посадников

В сернокислотной промышленности свинец — незаменимый материал. Основное оборудование — камеры, промывные башни, желобы, трубы, холодильники, детали насосов — все это изготавливается из свинца или свинцом облицовывается. Труднее аналогичным образом защитить от агрессивной среды движущиеся детали — крыльчатки вентилятора, мешалки, вращающиеся барабаны. Эти детали должны обладать большим запасом прочности, чем имеет мягкий свинец. Выход из положения — детали из свинцово-сурьмянистого сплава гартблея. Используют также освинцованные детали, сделанные из стали, но покрытые свинцом из расплава. Чтобы получить равномерное свинцовое покрытие, детали предварительно лудят — покрывают оловом, а уже на оловянный слой наносят свинец.

Кислотная промышленность — не единственное производство, использующее антикоррозионную стойкость свинца. Нуждается в нем и гальванотехника. Хромовые ванны с горячим электролитом изнутри облицовывают свинцом.

Некоторые соединения свинца защищают металл от коррозии не в условиях агрессивных сред, а просто на воздухе. Эти соединения вводят в состав лакокрасочных покрытий. Свинцовые белила — это затертая на олифе основная углекислая соль свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Хорошая кроющая способность, прочность и долговечность образуемой пленки, устойчивость к действию воздуха и света — вот главные достоинства свинцовых белил. Но есть и антидостоинства: высокая чувствительность к сероводороду, и главное — токсичность. Именно из-за нее свинцовые белила применяют сейчас только для наружной окраски судов и металлоконструкций.

В состав масляных красок входят и другие соединения свинца. Долгое время в качестве желтого пигмента использовали глет PbO , но с появлением на рынке свинцового крона PbCrO_4 глет утратил свое значение. Однако это не помешало ему остаться одним из лучших сиккативов (ускорителей высыхания масел).

Самый популярный и массовый пигмент на свинцовой основе — сурик Pb_3O_4 . Этой замечательной краской ярко-красного цвета красят, в частности, подводные части кораблей.

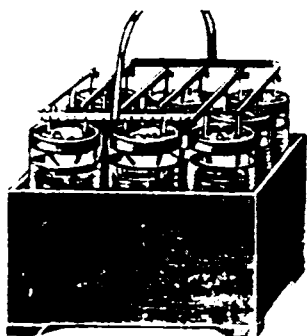
Свинец и электротехника

Особенно много свинца потребляет кабельная промышленность, где им предохраняют от коррозии телеграфные и электрические провода при подземной или подводной прокладке. Много свинца идет и на изготовление легкоплавких сплавов (с висмутом, оловом и кадмием) для электрических предохранителей, а также для точной пригонки контактирующих деталей. Но главное, видимо, — это использование свинца в химических источниках тока.

Свинцовый аккумулятор с момента своего создания претерпел много конструктивных изменений, но основа его осталась той же: две свинцовые пластины, погруженные в сернокислый электролит. На пластины нанесена паста из окиси свинца. При зарядке аккумулятора на одной из пластин выделяется водород, восстанавливающий окись до металлического свинца, на другой — кислород, переводящий окись в перекись. Вся конструкция превращается в гальванический элемент с электродами из свинца и перекиси свинца. В процессе разрядки перекись раскисляется, а металлический свинец превращается в окись. Эти реакции сопровождаются возникновением электрического тока, который будет течь по цепи до тех пор, пока электроды не станут одинаковыми — покрытыми окисью свинца.

Производство щелочных аккумуляторов достигло в наше время гигантских размеров, но оно не вытеснило аккумуляторы свинцовые. Последние уступают щелочным в прочности, они тяжелее, но зато дают ток большего напряжения. Их до сих пор широко применяют в легковых и грузовых автомобилях.

Аккумуляторная промышленность — один из самых емких потребителей свинца.



Первая свинцово-кислотная батарея, преподнесенная Парижской академии наук изобретателем Гастоном Плянте

Можно, пожалуй, сказать и то, что свинец находился у истоков современной электронно-вычислительной техники.

Свинец был одним из первых металлов, переведенных в состояние сверхпроводимости. Кстати, температура, ниже которой этот металл приобретает способность пропускать электрический ток без малейшего сопротивления, довольно высока — 7,17 К. (Для сравнения укажем, что у олова она равна 3,72, у цинка — 0,82, у титана — всего 0,4 К.) Из свинца была сделана обмотка первого сверхпроводящего трансформатора, построенного в 1961 г.

На сверхпроводимости свинца основан один из самых эффектных физических «фокусов», впервые продемонстрированный в 30-х годах советским физиком В. К. Аркадьевым.

По преданию, гроб с телом Магомета висел в пространстве без опор. Из трезвомыслящих людей никто, конечно, этому не верит. Однако в опытах Аркадьева происходило нечто подобное: небольшой магнитик висел без какой-либо опоры над свинцовой пластинкой, находившейся в среде жидкого гелия, т. е. при температуре 4,2 К, намного меньшей, чем критическая для свинца.

Известно, что при изменении магнитного поля в любом проводнике возникают вихревые токи (токи Фуко). В обычных условиях они быстро гасятся сопротивлением. Но, если сопротивления нет (сверхпроводимость!), эти токи не затухают и, естественно, сохраняется созданное ими магнитное поле. Магнитик над свинцовой пластинкой имел, разумеется, свое поле и, падая на нее, возбуждал магнитное поле от самой пластинки, направленное навстречу полю магнита, и оно отталкивало магнит. Значит, задача сводилась к тому, чтобы подобрать магнитик такой массы, чтобы его могла удержать на почтительном расстоянии эта сила отталкивания.

В наше время сверхпроводимость — огромнейшая область научных исследований и практического приложения. Говорить о том, что она связана только со свинцом, конечно, нельзя. Но значение свинца в этой области не исчерпывается приведенными примерами.

Один из лучших проводников электричества — медь — никак не удается перевести в сверхпроводящее состояние. Почему это так, у ученых еще нет единого мнения. В экспериментах по сверхпроводимости меди отведена

роль электроизолятора. Но сплав меди со свинцом используют в сверхпроводниковой технике. В температурном интервале 0,1—5 К этот сплав проявляет линейную зависимость сопротивления от температуры. Поэтому его используют в приборах для измерения исключительно низких температур.

Свинец и транспорт

И эта тема складывается из нескольких аспектов. Первый — это антифрикционные сплавы на основе свинца. Наряду с общеизвестными баббитами и свинцовыми бронзами, антифрикционным сплавом часто служит свинцово-кальциевая легатура (3—4% кальция). То же назначение имеют и некоторые припои, отличающиеся низким содержанием олова и, в отдельных случаях, добавкой сурьмы. Все более важную роль начинают играть сплавы свинца с таллием. Присутствие последнего повышает теплостойкость подшипников, уменьшает коррозию свинца органическими кислотами, образующимися при физико-химическом разрушении смазочных масел.

Второй аспект — борьба с детонацией в двигателях. Процесс детонации сродни процессу горения, но скорость его слишком велика... В двигателях внутреннего сгорания он возникает из-за распада молекул еще не сгоревших углеводородов под влиянием растущих давления и температуры. Распадаясь, эти молекулы присоединяют кислород и образуют перекиси, устойчивые лишь в очень узком интервале температур. Они-то и вызывают детонацию, и топливо воспламеняется раньше, чем достигнуто необходимое сжатие смеси в цилиндре. В результате мотор начинает «барахлить», перегреваться, появляется черный выхлоп (признак неполного сгорания), ускоряется выгорание поршней, сильнее изнашивается шатунно-кривошипный механизм, теряется мощность...

Самый распространенный антидетонатор — тетраэтилсвинец (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$ — бесцветная ядовитая жидкость. Действие ее (и других металлоорганических антидетонаторов) объясняется тем, что при температуре выше 200°С происходит распад молекул вещества-антидетонатора. Образуются активные свободные радикалы, которые, реагируя прежде всего с перекисями, уменьшают их концентрацию. Роль металла, образующегося при полном распаде

тетраэтилсвинца, сводится к дезактивации активных частиц — продуктов взрывного распада тех же перекисей.

Добавка тетраэтилсвинца к топливу никогда не превышает 1%, но не только из-за токсичности этого вещества. Избыток свободных радикалов может инициировать образование перекисей.

Важная роль в изучении процессов детонации моторных топлив и механизма действия антидетонаторов принадлежит ученым Института химической физики АН СССР во главе с академиком Н. Н. Семеновым и профессором А. С. Соколиком.

Свинец и война

Свинец — тяжелый металл, его плотность 11,34. Именно это обстоятельство послужило причиной массового использования свинца в огнестрельном оружии. Между прочим, свинцовыми метательными снарядами пользовались еще в древности: прашники армии Ганнибала метали в римлян свинцовые шары. И сейчас пули отливают из свинца, лишь оболочку их делают из других, более твердых металлов.

Любая добавка к свинцу увеличивает его твердость, но количественно влияние добавок неравноценно. В свинец, идущий на изготовление шрапнели, добавляют до 12% сурьмы, а в свинец ружейной дроби — не более 1% мышьяка.

Без инициирующих взрывчатых веществ ни одно скорострельное оружие действовать не будет. Среди веществ этого класса преобладают соли тяжелых металлов. Используют, в частности, азид свинца PbN_6 .

Ко всем взрывчатым веществам предъявляют очень жесткие требования с точки зрения безопасности обращения с ними, мощности, химической и физической стойкости, чувствительности. Из всех известных инициирующих взрывчатых веществ по всем этим характеристикам «проходят» лишь «гремучая ртуть», азид и тринитрорезорцинат свинца (ТНРС).

Свинец и наука

В Аламогордо — место первого атомного взрыва — Энрико Ферми выехал в тапке, оборудованном свинцовой защитой. Чтобы понять, почему от гамма-излучения защи-

щаются именно свинцом, нам необходимо обратиться к сущности поглощения коротковолнового излучения.

Гамма-лучи, сопровождающие радиоактивный распад, идут из ядра, энергия которого почти в миллион раз превышает ту, что «собрана» во внешней оболочке атома. Естественно, что гамма-лучи неизмеримо энергичнее лучей световых. Встречаясь с веществом, фотон или квант любого излучения теряет свою энергию, этим-то и выражается его поглощение. Но энергия лучей различна. Чем короче их волна, тем они энергичнее, или, как принято выражаться, жестче. Чем плотнее среда, через которую проходят лучи, тем сильнее она их задерживает. Свинец плотен. Ударяясь о поверхность металла, гамма-кванты выбивают из нее электроны, на что расходуют свою энергию. Чем больше атомный номер элемента, тем труднее выбить электрон с его внешней орбиты из-за большей силы притяжения ядром.

Возможен и другой случай, когда гамма-квант сталкивается с электроном, сообщает ему часть своей энергии и продолжает свое движение. Но после встречи он стал менее энергичным, более «мягким», и в дальнейшем слою тяжелого элемента поглотить такой квант легче. Это явление носит название комптон-эффекта по имени открывшего его американского ученого.

Чем жестче лучи, тем больше их проникающая способность — аксиома, не требующая доказательств. Однако ученых, положившихся на эту аксиому, ожидал весьма любопытный сюрприз. Вдруг выяснилось, что гамма-лучи энергией более 1 млн. эв задерживаются свинцом не слабее, а сильнее менее жестких! Факт, казалось, противоречащий очевидности. После проведения тончайших экспериментов выяснилось, что гамма-квант энергией более 1,02 Мэв в непосредственной близости от ядра «исчезает», превращаясь в пару электрон — позитрон, и каждая из частиц уносит с собой половину затраченной на их образование энергии. Позитрон недолговечен и, столкнувшись с электроном, превращается в гамма-квант, но уже меньшей энергии. Образование электронно-позитронных пар наблюдается только у гамма-квантов высокой энергии и только вблизи от «массивного» ядра, то есть в элементе с большим атомным номером.

Свинец — один из последних стабильных элементов таблицы Менделеева. И из тяжелых элементов — самый до-

ступный, с отработанной веками технологией добычи, с разведанными рудами. И очень пластичный. И очень удобный в обработке. Вот почему свинцовая защита от излучения — самая распространенная. Пятнадцатидвадцатисантиметрового слоя свинца достаточно, чтобы предохранить людей от действия излучения любого известного науке вида.

Коротко упомянем еще об одной стороне служения свинца науке. Она тоже связана с радиоактивностью.

В часах, которыми мы пользуемся, нет свинцовых деталей. Но в тех случаях, когда время измеряют не часами и минутами, а миллионами лет, без свинца не обойтись. Радиоактивные превращения урана и тория завершаются образованием стабильных изотопов элемента № 82. При этом, правда, получается разный свинец. Распад изотопов ^{235}U и ^{238}U приводит в конечном итоге к изотопам ^{207}Pb и ^{206}Pb . Наиболее распространенный изотоп тория ^{232}Th заканчивает свои превращения изотопом ^{208}Pb . Установив соотношение изотопов свинца в составе геологических пород, можно узнать, сколько времени существует тот или иной минерал. При наличии особо точных приборов (масс-спектрометров) возраст породы устанавливают по трем независимым определениям — по соотношениям ^{206}Pb : ^{238}U ; ^{207}Pb : ^{235}U и ^{208}Pb : ^{232}Th .

Свинец и культура

Начнем с того, что эти строчки отпечатаны литерами, изготовленными из свинцового сплава. Главные компоненты типографских сплавов — свинец, олово и сурьма. Интересно, что свинец и олово стали использовать в книгопечатании с первых его шагов. Но тогда они не составляли единого сплава. Немецкий первопечатник Иоганн Гутенберг литеры из олова отливал в свинцовые формы, так как считал удобным чеканить из мягкого свинца формы, которые выдерживали определенное количество заливок олова. Нынешние оловянно-свинцовые типографские сплавы составляют так, чтобы они удовлетворяли многим требованиям: они должны иметь хорошие литейные свойства и незначительную усадку, быть достаточно твердыми и химически стойкими по отношению к краскам и смывающим их растворам; при переплавке должно сохраняться постоянство состава.

Однако служение свинца человеческой культуре началось задолго до появления первых книг. Живопись появилась раньше письменности. На протяжении многих столетий художники использовали краски на свинцовой основе, и они до сих пор не вышли из употребления: желтая — свинцовый крок, красная — сурик и, конечно, свинцовые белила. Между прочим, именно из-за свинцовых белил кажутся темными картины старых мастеров. Под действием микропримесей сероводорода в воздухе свинцовые белила превращаются в темный сернистый свинец PbS ...

С давних пор стенки гончарных изделий покрывали глазуриями. Простейшая глазурь делается из окиси свинца и кварцевого песка. Ныне санитарный надзор запрещает использовать эту глазурь при изготовлении предметов домашнего обихода: контакт пищевых продуктов с солями свинца должен быть исключен. Но в составе майоликовых глазурей, предназначенных для декоративных целей, сравнительно легкоплавкие соединения свинца используют, как и прежде.

Наконец, свинец входит в состав хрусталя, точнее, не свинец, а его окись. Свинцовое стекло варится без каких-либо осложнений, оно легко выдувается и гранится, сравнительно просто нанести на него узоры и обычную нарезку, винтовую, в частности. Такое стекло хорошо преломляет световые лучи и потому находит применение в оптических приборах.

Добавляя в шихту свинец и поташ (вместо извести), готовят страз — стекло с блеском, большим, чем у драгоценных камней.

Свинец и медицина

Попадая в организм, свинец, как и большинство тяжелых металлов, вызывает отравления. И тем не менее свинец нужен медицине. Со времен древних греков остались во врачебной практике свинцовые примочки и пластыри, но этим не ограничивается медицинская служба свинца.

Желчь нужна не только сатирикам. Содержащиеся в ней органические кислоты, прежде всего гликохолевая $C_{23}H_{38}(OH)_3CONHCH_2COOH$, а также таурохолевая $C_{23}H_{38}(OH)_3CONHCH_2CH_2SO_3H$, стимулируют деятельность печени. А поскольку не всегда и не у всех печень

работает с точностью хорошо отлаженного механизма, эти кислоты нужны медицине. Выделяют их и разделяют с помощью уксуснокислого свинца. Свинцовая соль гликохолевой кислоты выпадает при этом в осадок, а таурохолевой — остается в маточном растворе. Отфильтровав осадок, из маточного раствора выделяют и второй препарат, действуя опять же свинцовым соединением — основной уксусной солью.

Но главная работа свинца в медицине связана с диагностикой и рентгенотерапией. Он защищает врачей от постоянного рентгеновского облучения. Для практически полного поглощения лучей Рентгена достаточно на их пути поставить слой свинца в 2—3 мм. Вот почему медицинский персонал рентгеновских кабинетов облачен в фартуки, рукавицы и шлемы из резины, в состав которой введен свинец. И изображение на экране наблюдают через свинцовое стекло.

Таковы главные аспекты взаимоотношений человечества со свинцом — элементом, известным с глубокой древности, но и сегодня служащим человеку во многих областях его деятельности.

ЧУДЕСНЫЕ ГОРШКИ. Производство металлов, прежде всего золота, в Древнем Египте считалось «священным искусством». Завоеватели Египта истязали его жрецов, пытаясь у них секреты выплавки золота, но те умирали, сохраняя тайну. Сущность процесса, который египтяне так оберегали, выяснили спустя много лет. Они обрабатывали золотую руду расплавленным свинцом, растворяющим благородные металлы, и таким образом извлекали золото из руд. Этот раствор затем подвергали окислительному обжигу, и свинец превращался в окись. Главной тайной этого процесса были горшки для обжига. Их делали из костяной золы. При плавке окись свинца впитывалась в стенки горшка, увлекая при этом случайные примеси. А на дне оставался чистый сплав.

СИЛА СЛОВА. 26 мая 1931 г. профессор Огюст Пиккар должен был подняться в небо на стратостате собственной конструкции — с герметичной кабиной. И поднялся. Но, разрабатывая детали предстоящего полета, Пиккар неожиданно столкнулся с препятствием совсем не технического порядка. В качестве балласта он решил взять на борт не песок, а свинцовую дробь, для которой требовалось гораздо меньше места в гондоле. Узнав об этом, чиновники, ведавшие полетом, категорически запретили замену: в правилах

сказано «песок», ничто другое сбрасывать на головы людей недопустимо (за исключением лишь воды). Пиккар решил доказать безопасность своего балласта. Он вычислил силу трения свинцовой дроби о воздух и распорядился сбросить эту дробь ему на голову с самой высокой постройки Брюсселя. Полная безопасность «свинцового дождя» была доказана наглядно. Однако администрация оставила опыт без внимания: «Закон есть закон, сказано песок, значит, песок, а не дробь». Препятствие казалось неодолимым, но ученый нашел выход: он объявил, что в гондоле стратостата в качестве балласта будет находиться «свинцовый песок». Заменой слова «дробь» на слово «песок» бюрократы были обезоружены и более не препятствовали Пиккару.

ИЗ БЕЛОЙ КРАСКИ — КРАСНАЯ. Свинцовые белила умели изготавливать 3 тыс. лет назад. Основным поставщиком их в древнем мире был остров Родос в Средиземном море. Красок тогда не хватало, и стоили они чрезвычайно дорого. Прославленный греческий художник Никий однажды с нетерпением ожидал прибытия белил с Родоса. Драгоценный груз прибыл в афинский порт Пирей, но там неожиданно вспыхнул пожар. Пламя охватило корабли, на которых были привезены белила. Когда пожар погасили, расстроенный художник поднялся на палубу одного из пострадавших кораблей. Он надеялся, что не весь груз погиб, мог же уцелеть хотя бы один бочонок с пужной ему краской. Действительно, в трюме нашлись бочки с белилами: они не сгорели, но сильно обуглились. Когда бочки вскрыли, то удивлению художника не было границ: в них была не белая краска, а ярко-красная! Так пожар в порту подсказал путь изготовления замечательной краски — сурика.

СВИНЕЦ И ГАЗЫ. При плавке того или иного металла приходится заботиться об удалении из расплава газов, так как иначе получается низкокачественный материал. Добиваются этого различными технологическими приемами. Выплавка же свинца в этом смысле никаких хлопот металлургам не доставляет: кислород, азот, сернистый газ, водород, окись углерода, углекислый газ, углеводороды не растворяются ни в жидком, ни в твердом свинце.

«СВИНЦОВАЯ МЕЧЕТЬ». В древности при строительстве зданий или оборонительных сооружений камни нередко скрепляли расплавленным свинцом. В городе Старый Крым и сейчас сохранились руины так называемой свинцовой мечети, сооруженной в XIV столетии. Такое название здание получило оттого, что зазоры в каменной кладке залиты свинцом.

ВИСМУТ



Среди элементов периодической системы висмут — последний практически не радиоактивный элемент. И он же открывает шеренгу тяжелых элементов — естественных альфа-излучателей. Действительно, тот висмут, который мы знаем по химическим соединениям, минералам и сплавам, принято (и не без оснований) считать стабильным, а между тем, тон-

кими экспериментами установлено, что стабильность висмута — кажущаяся. В действительности же ядра его атомов иногда «гибнут», правда, очень нечасто: период полураспада основного природного изотопа висмута ^{209}Bi — более $2 \cdot 10^{18}$ лет. Это примерно в полмиллиарда раз больше возраста нашей планеты...

Кроме висмута-209, известны еще 26 изотопов элемента № 83. Все они радиоактивны и короткоживущи: периоды полураспада не превышают нескольких суток.

Двадцать изотопов висмута с массовыми числами от 189 до 208 и самый тяжелый ^{215}Bi получены искусственным путем, остальные — ^{210}Bi , ^{211}Bi , ^{212}Bi , ^{213}Bi и ^{214}Bi — образуются в природе в результате радиоактивного распада ядер урана, тория, актиния и нептуния.

Таким образом, несмотря на то что на практике мы встречаем лишь практически стабильный висмут-209, не следует забывать о важной роли элемента № 83 во всех областях знания, так или иначе связанных с радиоактивностью. Не будем, однако, впадать в другую крайность. Практическую важность приобрел прежде всего стабильный (или правильнее — псевдостабильный) висмут. Поэтому именно ему быть главным «героем» дальнейшего повествования.

Почему «висмут»

Очень долго висмут не давался в руки. Впрочем, в руках-то его, несомненно, держали еще в древности, и неоднократно. Только тогда не понимали, что красивые белые самородки с чуть красноватым оттенком — это по сути дела элементный висмут.

Долгое время этот металл считался разновидностью сурьмы, свинца или олова. Первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке встречаются в трудах крупнейшего металлурга и минералога средневековья Георгия Агриколы, датированных 1529 г. Представление же о висмуте как о самостоятельном химическом элементе сложилось только в XVIII в.

Происхождение названия этого элемента трактуют по-разному. Одни исследователи склонны считать его производным от древнегерманского слова «Wismuth» (белый металл), другие — от немецких слов «Wiese» (луг) и «müten» (разрабатывать рудник), поскольку в Саксонии висмут издревле добывали на лугах округа Шнееберг.

Есть еще одна версия, согласно которой название элемента произошло от арабского «би исмид», что означает «обладатель свойств сурьмы». Висмут действительно на нее очень похож.

Какая из этих точек зрения наиболее близка к истине, сказать трудно... Нынешний символ элемента № 83, Bi, впервые введен в химическую номенклатуру в 1819 г. шведским химиком Берцелиусом.

Висмут — среди металлов

В отличие от сурьмы в висмуте металлические свойства явно преобладают над неметаллическими. Висмут одновременно хрупок и довольно мягок, тяжел (плотность $9,8 \text{ г/см}^3$), легкоплавок (температура плавления 271°C). Ему свойствен сильный металлический блеск и белый розоватого оттенка цвет. Среди прочих металлов висмут выделяют малая теплопроводность (хуже него тепло проводит только ртуть) и, если можно так выразиться, предельная диамагнитность. Если между полюсами обычного магнита поместить стержень из висмута, то он, отталкиваясь от обоих полюсов, расположится как раз посередине. Для кристаллов висмута характерно сложное двойниковое строение, которое можно увидеть только под микроскопом.

У висмута есть еще одно редкое свойство: затвердевая, он значительно расширяется в объеме (на 3,32% при 271°C). Этим свойством пользуются, когда нужно получить очень точные и сложные по форме литые изделия.

Предполагают, что способность уплотняться при плавлении объясняется изменением типа связи между атомами. Для твердого висмута характерны связи ковалентно-металлические, при плавлении же ковалентные связи разрушаются, и атомы остаются связанными лишь металлическими связями. Гетерогенный (разнородный) характер связей в твердом висмуте препятствует плотнейшей упаковке атомов в кристаллической решетке.

Одна необычность влечет за собой другую. Давление влияет на висмут иначе, чем на «нормальные» металлы. С ростом давления температура плавления висмута понижается, а у большинства металлов растет. Это необычное свойство считают следствием способности висмута расширяться при твердении и уплотняться при расплавлении. И это не удивительно: для всех физических тел характерна определенная корреляция изменений, происходящих под действием температуры и давления.

Двойниковое строение кристаллов самородного висмута. Снимок полированного шлифа под микроскопом с увеличением в 500 раз. Образец из редкоземельного месторождения Кара-Оба в Центральном Казахстане



Висмут — химическая индивидуальность

Основные химические свойства любого элемента определяются, как известно, его положением в периодической системе и, следовательно, строением его электронных оболочек, особенно внешней. Среди элементов V группы, точнее ее главной подгруппы (N, P, As, Sb, Bi), висмут — самый тяжелый и «самый металлический». Как и положено элементу V группы, он проявляет валентности 3+ и 5+ (а также 3—, 1+, 2+, 4+), но, поскольку висмут ближе к «полюсу металлических свойств», нежели любой из его аналогов, три электрона отрываются от его атома намного чаще и легче, чем пять. Практически важны лишь соединения трехвалентного висмута (3+), трехвалентны и все природные соединения этого элемента.

Внутреннее строение атома Bi роднит его не только с мышьяком и сурьмой, что естественно, но и со многими другими металлами. В атоме висмута есть предпоследний 18-электронный слой (слой типа «купро»), который характерен для свинца, а также меди и ее аналогов (Au, Ag). Интересно, что с этими же элементами висмут нередко бывает связан в рудных месторождениях.

Ионный радиус трехвалентного висмута (1,20 Å) мало отличается от ионных радиусов серебра (1,13 Å) и золота (1,37 Å).

В бескислородных кислотах висмут нерастворим, хорошо растворяют его лишь азотная и концентрированная серная кислоты. Атом висмута обладает довольно большим сродством к электрону (окислительно-восстановительный потенциал системы Bi^{3+}/Bi равен всего +0,226 в), поэтому ион Bi^{3+} сравнительно легко восстанавливается до нейтрального атома. Вот почему в природе висмут нередко можно встретить в самородном состоянии, иногда даже в концентрации, представляющей практический интерес.

При обычной температуре на воздухе висмут устойчив и лишь слегка покрывается характерной красноватой окисной пленкой, но при температуре красного каления он легко сгорает, превращаясь в Bi_2O_3 . Это соединение, нерастворимое в воде, легко растворяется в кислотах, но очень трудно — в щелочах, даже концентрированных.

В природе Bi_2O_3 можно наблюдать в виде землистых скоплений желтого и бурого цвета. Это минерал бисмит. Вместе с другим природным соединением — карбонатом

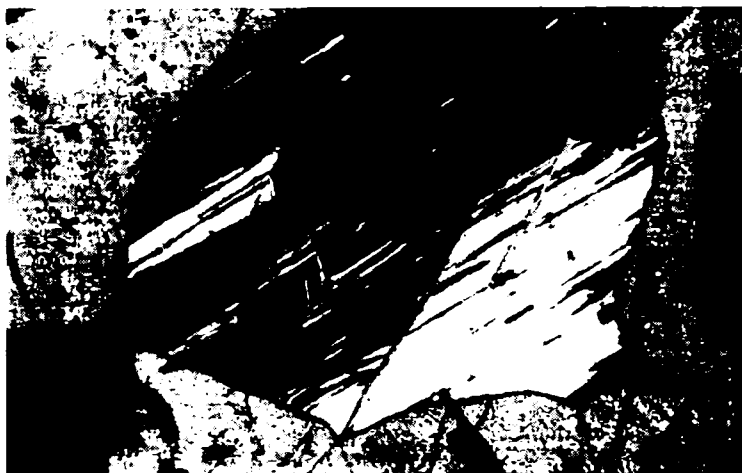
висмута, получившим название бисмутита, он считается главным кислородсодержащим минералом висмута.

Но для геохимиков особенно важны соединения висмута с серой, селеном и теллуром. Среди минералов висмута (а их насчитывается больше 70) больше всего сульфидов и теллуридов. Такие минералы имеют большое практическое значение. В последние годы все более уверенно начинают говорить о сульфидах висмута как о типично комплексных соединениях, а иногда и как о неорганических полимерах. В самом деле, один из самых распространенных минералов элемента № 83, висмутин Bi_2S_3 , легко представить как сочетание ионов $[\text{BiS}]^+$ и $[\text{BiS}_2]^-$. В природных условиях висмутин встречается в виде хорошо ограненных серебристых кристаллов.

Висмут — редкий элемент

Это утверждение может показаться странным, особенно после упоминания о 70 минералах элемента № 83. Тем не менее содержание висмута в земной коре составляет лишь $2 \cdot 10^{-5}\%$; это значит, что на тонну вещества земной коры приходится лишь 0,2 г висмута. Его меньше, чем

Вкрапления самородного висмута (светлые полосы). Снимок полированного шлифа под микроскопом с увеличением в 500 раз



драгоценного серебра, меньше, чем многих элементов, прочно и давно зачисленных в разряд редких и рассеянных, — таллия, индия, кадмия.

Обратите внимание на двойственность поведения висмута в природе. С одной стороны, он может концентрироваться в минералах, а с другой — рассеиваться в рудах (особенно сульфидных) так, что содержание его в них можно определить лишь одним словом — «следы». Яркое выраженной способностью висмута к образованию собственных минералов не позволяет отнести его к рассеянными элементам в общепринятом значении этого слова. В «чужие» кристаллические решетки он, как правило, не входит. Исключение — свинцовый минерал галенит PbS , в решетке которого при определенных условиях висмут может удерживаться без образования собственных минералов.

Тем не менее, скопления богатых висмутовых руд встречаются очень редко. Они крайне ограничены в пространстве и отличаются неравномерностью распределения, что, конечно, доставляет огорчения геологам и горнякам, занимающимся разведкой и эксплуатацией висмутовых месторождений.

Минералы висмута как бы прячутся в рудах других элементов: вольфрама, олова, меди, никеля, молибдена, урана, кобальта, мышьяка, золота и других элементов — разных и непохожих.

Трудно назвать рудное месторождение, в котором не было бы висмута, но еще сложнее назвать такое месторождение, в котором концентрация его была бы столь высокой, что оно могло бы с выгодой разрабатываться только ради висмута. Как же быть? Поступают просто: висмут берут отовсюду, где извлечение его экономически (или технологически) оправдано. Вот перечень сырьевых источников висмута, обеспечивающих около $\frac{3}{4}$ мирового (без СССР) спроса: медные, свинцовые и серебряные рудники Перу, свинцовые месторождения Мексики, медные и свинцово-цинковые руды Японии, медные, свинцовые и серебряно-кобальтовые месторождения Канады, вольфрамowo-оловянные и оловянно-серебряные руды Боливии.

Может быть, все эти источники очень богаты висмутом? Нет, за исключением боливийских, все перечисленные руды висмутом бедны. Основной производитель висмута — свинцовая промышленность — извлекает его из концентратов, в которых не больше сотых, реже десятых



Константин Аста́сенович Неку́дкевич (1880—1963) — советский химик и минералог, член-корреспондент АН СССР. Им была разработана технология производства висмута и выплавлен первый советский металлический висмут

процента висмута, а в исходных рудах полиметаллических месторождений от 0,0001 до 0,01% Bi . Та же примерно картина наблюдается и в медной промышленности. Обычно висмут здесь извлекают из анодных шламов, образующихся при электролитическом рафинировании меди.

Источником висмута может быть и вторичное сырье. Например, в ФРГ значительное количество висмута извлекают при переработке пиритных огарков и из металлического лома. Мировое производство висмута измеряется тысячами тонн — не очень много, особенно если сравнить с соседом по таблице Менделеева — свинцом.

Предполагают, что мировая потребность в висмуте в 2000 г. составит 5—6 тыс. т. На что идут эти тысячи тонн, ответит последняя глава нашего рассказа.

Применение висмута

Традиционные потребители висмута — металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленность. В последние десятилетия к ним прибавились ядерная техника и электроника.

Чтобы спаять стекло с металлом, используют легкоплавкие сплавы на висмутовой основе. Подобные же сплавы (с кадмием, оловом, свинцом) применяют в автоматических огнетушителях. Как только температура окружающей среды достигает 70°C , плавится пробка из висмутового сплава (49,41% Bi, 27,67% Pb, 12,88% Sn и 10,02% Cd) и огнетушитель срабатывает автоматически.

Легкоплавкость висмута стала одной из причин прихода его в ядерную энергетику. Но были и другие. Только бериллию (из всех металлов) уступает висмут по способности рассеивать тепловые нейтроны, почти не поглощая их при этом. Висмут используют в качестве теплоносителя и охлаждающего агента в ядерных реакторах. Иногда в «горячей зоне» реактора помещают уран, растворенный в жидком висмуте.

Самым первым способом извлечения плутония из облученного урана был метод осаждения плутония с фосфатом висмута. Совместно с фтористым литием LiF эта соль работала в первых промышленных установках по производству плутония. Облученный нейтронами уран растворяли в азотной кислоте, а затем в этот раствор добавляли H_2SO_4 . С ураном она образовывала нерастворимый комплекс, а четырехвалентный плутоний оставался в растворе. Отсюда его осаждали с BiPO_4 , отделяя тем самым от массы урана. Сейчас этот метод уже не применяют, но о нем стоило упомянуть хотя бы потому, что опыт, полученный благодаря этому методу, помог создать более совершенные и современные способы выделения плутония осаждением его из кислых растворов.

С помощью висмута получают изотоп полоний-210, служащий источником энергии на космических кораблях.

Применение висмута в металлургии тоже довольно широко. Кроме упоминавшихся уже легкоплавких сплавов и припоев, висмут (примерно 0,01%) используют в сплавах на основе алюминия и железа. Эта добавка улучшает пластические свойства металла, упрощает его обработку.

Некоторые висмутовые сплавы обладают уникальными магнитными свойствами. Сильные постоянные магниты делают из сплава, состав которого определяется формулой MnBi . А сплав состава 88% Bi и 12% Sb в магнитном поле обнаруживает аномальный эффект магнитосопротивления; из этого сплава изготавливают быстродействующие усилители и выключатели.

Многие сплавы висмута при низкой температуре приобретают свойство сверхпроводимости.

Широкому применению висмута в металлургии и электронике способствовало и то обстоятельство, что висмут — наименее токсичный из всех тяжелых металлов.

Из соединений висмута шире всего используют его трехокись Bi_2O_3 . В частности, ее применяют в фармацевтической промышленности для изготовления многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний, а также антисептических и заживляющих средств.

В производстве полимеров трехокись висмута служит катализатором; ее применяют, в частности, при получении акриловых полимеров. Bi_2O_3 употребляют также в производстве эмалей, фарфора и стекла — главным образом в качестве флюса, полижающего температуру плавления смеси неорганических веществ, из которой образуются эмаль, фарфор или стекло.

Соли висмута находят применение в областях, весьма далеких друг от друга. Это, к примеру, производство перламутровой губной помады и производство красок для дорожных знаков, которые «загораются» в лучах автомобильных фар...

Далеко в прошлое ушло то время, когда висмут считался малоценным металлом с ограниченной сферой применения. Сейчас он нужен всем странам с высокоразвитой промышленностью. Поэтому и спрос на него продолжает расти.

ПЕРВЫЙ ВИСМУТ В РОССИИ. «Захваченный трестом, главным образом германским, висмут является сейчас продуктом, для получения которого мы находимся всецело в зависимости от Германии. А между тем мы имеем указания на возможность нахождения его соединений, например, в Забайкалье». Так писал Владимир Иванович Вернадский в 1915 г. в своей «Записке в Комиссию по исследованию естественных производительных сил России». Он был прав и очень дальновиден. Пройдет всего три года, и в 1918 г. другой русский ученый — К. А. Ненадкевич — выплавит первые десятки килограммов отечественного висмута. Выплавит именно из забайкальских руд — из сульфидных концентратов вольфрамового месторождения Букука.

КРАСАВИЦАМ ЭПОХИ ВОЗРОЖДЕНИЯ. Азотнокислый висмут $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обычно получают выпариванием раствора висмута в азотной кислоте. В водном растворе эта соль легко гидролизует

и при нагревании выделяет основной нитрат висмута (висмутит-нитрат) $(\text{BiO})\text{NO}_3$. Эта соль была известна еще в XVI в. и пользовалась большой популярностью у красавиц эпохи Возрождения. Ее применяли в качестве косметического средства, которое называли испанскими белилами.

НА СВЕТУ — ТЕМНЕЕТ, В ТЕМНОТЕ — СВЕТЛЕЕТ. Среди соединений висмута с галогенами наибольший интерес представляет, пожалуй, треххлористый висмут. Это — белое кристаллическое вещество, которое можно получить разнообразными способами, в частности обработкой металлического висмута царской водкой. BiCl_3 имеет необычное свойство: на свету он интенсивно темнеет, но, если его поместить после этого в темноту, он снова обесцвечивается. В водном растворе BiCl_3 гидролизуетсся с образованием хлорида висмута BiOCl . Треххлористый висмут используют для получения водостойких висмутовых смол и невысыхающих масел.

РАЗНОЧТЕНИЯ В РЕЦЕПТУРЕ. Из легкоплавких сплавов самый популярный, определенно, сплав Вуда. Но вот беда: в разных справочниках и пособиях под названием сплава Вуда нередко фигурируют сходные, но не совсем идентичные по соотношению компонентов сплавы. В 1975 г. в редакцию журнала «Химия и жизнь» пришло письмо студента из Ростова-на-Дону, который набрал по литературе целую дюжину сходных рецептов: в шести случаях из двенадцати эти составы назывались сплавом Вуда, по одному разу сплавом Липовица, Розе или Гутри, один раз — просто эвтектикой, еще в двух случаях рецептура приводилась без названия. Произведенное «расследование» показало, во-первых, что сплав Вуда и сплав Липовица — одно и то же. Сплав Розе, в отличие от сплава Вуда, не содержит кадмия: 50% Bi, 25% Pb и 25% Sn; $T_{\text{пл}} = 94^\circ \text{C}$. Сплав Гутри с $T_{\text{пл}}$ ниже 45°C , напротив, кроме четырех названных компонентов, содержит легкоплавкие галлий и индий. Сплавом же Вуда следует, очевидно, считать композицию из четырех элементов: висмута (от 44 до 57%), свинца (25—28), олова (13—14) и кадмия (6—14) с температурой плавления около 70°C . Правда, известна и бессвинцовая разновидность этого сплава: 70% Bi, 18% Sn и 12% Cd с $T_{\text{пл}} = 68,5^\circ \text{C}$.

ПОЛОНИЙ



Элемент № 84 — полоний — первый элемент, вписанный в таблицу Менделеева после открытия радиоактивности. Он же первый (по порядку атомных номеров) и самый легкий из элементов, не имеющих стабильных изотопов. Он же один из первых радиоактивных элементов, примененных в космических исследованиях.

В то же время элемент № 84, пожалуй, один из наименее известных, наименее популярных радиоактивных элементов. Вначале он оставался в тени, отбрасываемый на второй план славой радия. Позже его не слишком афишировали, как почти все материалы атомных и космических исследований.

Открытие, имя

История открытия элемента № 84 достаточно хорошо известна. Его открыли Пьер Кюри и Мария Склодовская-Кюри. В лабораторном журнале супругов Кюри символ «Po» (вписанный рукой Пьера) впервые появляется 13 июля 1898 г.

Спустя несколько лет после смерти Пьера Кюри его жена и соавтор двух самых ярких его открытий написала книгу «Пьер Кюри». Благодаря этой книге мы «из первых рук» узнаем историю открытия полония и радия, знакомимся с особенностями и принципами работы двух выдающихся ученых. Вот отрывок из этой книги: «...Рудой, избранной нами, была смоляная обманка, урановая руда, которая в чистом виде приблизительно в четыре раза активнее окиси урана... Метод, примененный нами, — это новый метод химического анализа, основанный на радиоактивности. Он заключается в разделении обычными средствами химического анализа и в измерении, в надлежащих условиях, радиоактивности всех выделенных продуктов. Таким способом можно составить себе представление о химических свойствах искомого радиоактивного элемента; последний концентрируется в тех фракциях, радиоактивность которых становится все больше и боль-



Выдающийся французский физик Пьер Кюри (1859—1906) — первооткрыватель полония и радия. Еще до начала исследований в области радиоактивности Пьер Кюри приобрел известность своими работами в других областях физики, в частности, в 1880 г. им (вместе с братом Ж. Кюри) было открыто явление пьезоэлектричества

ше по мере продолжающегося разделения. Вскоре мы смогли определить, что радиоактивность концентрируется преимущественно в двух различных химических фракциях, и мы пришли к выводу, что в смоляной обманке присутствуют по крайней мере два новых радиоэлемента: полоний и радий. Мы сообщили о существовании элемента полония в июле 1898 г. и о радии в декабре того же года...»

Первое сообщение о полонии датировано 18 июля. Оно написано в высшей степени сдержанно и корректно. Есть там такая фраза: «Если существование этого нового металла подтвердится, мы предлагаем назвать его полонием, по имени родины одного из нас».

По-латыни *Polonia* — Польша.

«Полоний» — не первое «географическое» название элемента. К тому времени уже были открыты и германий, и рутений, и галлий, и скандий. Тем не менее это название особое, его можно рассматривать как название-протест: самостоятельного польского государства в то время не существовало. Польша была раздроблена, поделена между Австрийской, Германской и Российской империями...

В известной книге «Мария Кюри», написанной младшей дочерью супругов Кюри Евой, сделан такой вывод:

Выдающийся физик и химик дважды лауреат Нобелевской премии **Мария Склодовская-Кюри (1867—1934)** не только открыла (вместе с мужем Пьером Кюри) два новых химических элемента, полоний и радий, но и сумела получить их в достаточно чистом виде. Автор множества работ в области радиоактивности и химии радиоактивных элементов и их соединений



«Выбор этого названия показывает, что Мари, став французским физиком, не отреклась от своей родины. Об этом же говорит и то, что прежде, чем заметка «О новом радиоактивном веществе в составе уранинита»* появилась в «Докладах Академии наук», Мари послала рукопись на родину, к Иосифу Богусскому, руководителю той лаборатории Музея промышленности и сельского хозяйства, где начались ее первые научные опыты. Сообщение было опубликовано в «Światło», ежемесячном иллюстрированном обозрении, почти одновременно с опубликованием в Париже».

В Польской Народной Республике свято чтут память о Марии Склодовской-Кюри. Восстановлен дом, в котором она родилась, ее именем назван варшавский Радиевый институт.

Почему радий, а не полоний?

В самом деле, почему радий, а не полоний принес супругам Кюри всемирную славу? Ведь первым элементом, открытым ими, был элемент № 84.

* Минерал урана, его состав UO_2 . Супруги Кюри исследовали разные урансодержащие минералы.

После года работы у них не было сомнений, что в урановой смолке присутствуют два новых элемента. Но эти элементы давали знать о себе только радиоактивностью, а чтобы убедить всех, и прежде всего химиков, в том, что открытия действительно произошли, нужно было эти активности выделить, получить новые элементы хотя бы в виде индивидуальных соединений.

Все радиоактивные элементы и изотопы, как известно, сейчас объединены в семейства: распадаясь, ядро радиоактивного атома превращается в атомное ядро другого, дочернего элемента. Все элементы радиоактивных семейств находятся между собой в определенном равновесии. Измерено, что в урановых рудах равновесное отношение урана к полонию составляет $1,9 \cdot 10^{10}$, а в равновесии с граммом радия находятся 0,2 мг полония. Это значит, что в урановых минералах радия почти в 4 млн. раз меньше, чем урана, а полония еще в 5 тыс. раз меньше.

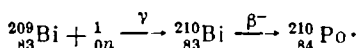
Супруги Кюри, конечно, не знали этих точных цифр. Тем не менее, поняв, какая титаническая работа по выделению новых элементов предстоит, они приняли единственно правильное решение. В уже цитированной нами книге о Пьере Кюри сказано: «Результаты, полученные после года работы, ясно показали, что радий легче выделить, чем полоний; поэтому усилия были сконцентрированы на радий».

Искусственный полоний

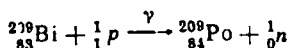
Здесь вполне уместен вопрос: если полоний действительно ультраредкий и сверхтруднодоступный элемент, то во что же обходится добыча полония в наше время?

Точными цифрами мы не располагаем, однако сегодня элемент № 84 не менее доступен, чем радий. Получить его из руды действительно сложно, но есть другой путь — ядерный синтез.

Сегодня полоний получают двумя способами, причем исходным сырьем в обоих случаях служит висмут-209. В атомных реакторах его облучают потоками нейтронов, и тогда по сравнительно несложной цепочке ядерных превращений образуется самый важный сегодня изотоп элемента № 84 — полоний-210:



А если тот же изотоп висмута поместить в другую важнейшую машину ядерного синтеза — циклотрон и там обстрелять потоками протонов, то по реакции



образуется самый долгоживущий изотоп элемента № 84.

Первая реакция важнее: полоний-210 — значительно более интересный для техники изотоп, чем полоний-209. (О причинах — ниже.) К тому же по второй реакции одновременно с полонием образуется свинец-209 — одна из самых трудноудаляемых примесей к полонию.

А вообще очистка полония и выделение его из смеси с другими металлами для современной техники не представляют особо трудной задачи. Существуют разные способы выделения полония, в частности электрохимический, когда металлический полоний выделяют на платиновом или золотом катоде, а затем отделяют возгонкой.

Полоний — металл легкоплавкий и сравнительно низкокипящий; температуры его плавления и кипения соответственно 254 и 962° С.

Дом в Варшаве на улице Фрета, в котором 7 ноября 1867 г. родилась Мария Склодовская-Кюри. В годы второй мировой войны дом был разрушен. Варшавяне восстановили его точно таким, каким он был более 100 лет назад. Сейчас в нем размещен мемориальный музей



Основы химии

Вполне очевидно, что существующие ныне совершенные методы получения и выделения полония стали возможны лишь после досконального изучения этого редкого радиоактивного металла. И его соединений, разумеется.

Основы химии полония заложены его первооткрывателями. В одной из лабораторных тетрадей супругов Кюри есть запись, сделанная в 1898 г.: «После первой обработки смоляной обманки серной кислотой полоний осаждается не полностью и может быть частично извлечен путем промывания разбавленной SO_4H_2 (здесь и ниже сохранена химическая индексация оригинала). В противоположность этому две обработки остатка смоляной обманки и одна обработка остатка немецкой [руды] карбонатами дают карбонаты, причем из карбоната, растворенного в уксусной кислоте, SO_4H_2 полностью осаждает активное вещество».

Позже об этом элементе узнали значительно больше. Узнали, в частности, что элементный полоний — металл серебристо-белого цвета — существует в двух аллотропных модификациях. Кристаллы одной из них — низкотемпературной — имеют кубическую решетку, а другой — высокотемпературной — ромбическую.

Фазовый переход из одной формы в другую происходит при 36°C , однако при комнатной температуре полоний находится в высокотемпературной форме. Его подогревает собственное радиоактивное излучение.

По внешнему виду полоний похож на любой самый обыкновенный металл. По легкоплавкости — на свинец и висмут. По электрохимическим свойствам — на благородные металлы. По оптическому и рентгеновскому спектрам — только на самого себя. А по поведению в растворах — на все другие радиоактивные элементы: благодаря ионизирующему излучению в растворах, содержащих полоний, постоянно образуются и разлагаются озон и перекись водорода.

По химическим свойствам полоний — прямой аналог серы, селена и теллура. Он проявляет валентности 2—, 2+, 4+ и 6+, что естественно для элемента этой группы. Известны и достаточно хорошо изучены многочисленные соединения полония, начиная от простого окисла PoO_2 ,

растворимого в воде, и кончая сложными комплексными соединениями.

Последнее не должно удивлять. Склонность к комплексообразованию — удел большинства тяжелых металлов, а полоний относится к их числу. Кстати, его плотность — $9,4 \text{ г/см}^3$ — чуть меньше, чем у свинца.

Очень важное для радиохимии в целом исследование свойств полония было проведено в 1925—1928 гг. в ленинградском Радиевом институте. Было принципиально важно выяснить, могут ли радиоактивные элементы, находящиеся в растворах в исчезающе малых количествах, образовывать собственные коллоидные соединения. Ответ на этот вопрос — ответ положительный — был дан в работе «К вопросу о коллоидных свойствах полония». Ее автором был И. Е. Старик, впоследствии известный радиохимик, член-корреспондент Академии наук СССР.

Полоний на Земле и в космосе

Людам, далеким от радиохимии и ядерной физики, следующее утверждение покажется страшным: сегодня полоний — значительно более важный элемент, чем радий. Исторические заслуги последнего бесспорны, но это прошлое. Полоний же — элемент сегодняшнего и завтрашнего дня. Прежде всего это относится к изотопу полоний-210.

Всего известно 27 изотопов полония с массовыми числами от 192 до 218. Это один из самых многоизотопных, если можно так выразиться, элементов. Период полураспада самого долгоживущего изотопа — полония-209 — 102 года. Поэтому, естественно, в земной коре есть только радиогенный полоний, и его там исключительно мало — $2 \cdot 10^{-14} \%$. У нескольких изотопов полония, существующих в природе, есть собственные имена и символы, определяющие место этих изотопов в радиоактивных рядах. Так, полоний-210 еще называют радием F (RaF), $^{211}\text{Po} - \text{AcC}'$, $^{212}\text{Po} - \text{ThC}'$, $^{214}\text{Po} - \text{PaC}'$, $^{215}\text{Po} - \text{AcA}$, $^{216}\text{Po} - \text{ThA}$ и $^{218}\text{Po} - \text{RaA}$.

Каждое из этих названий имеет свою историю, все они связаны с «родительскими» изотопами той или иной атомной разновидности полония, так что правильнее было бы назвать их не «именами», а «отчествами». С появлением современной системы обозначения изотопов перечислен-

ные старые названия постепенно почти вышли из употребления.

Наиболее важный изотоп полоний-210 — чистый альфа-излучатель. Испускаемые им частицы тормозятся в металле и, пробегая в нем всего несколько микрометров, растрачивают при этом свою энергию. Атомную энергию, между прочим. Но энергия не появляется и не исчезает. Энергия альфа-частиц полония превращается в тепло, которое можно использовать, скажем, для обогрева и которое не так уж сложно превратить в электричество.

Эту энергию уже используют и на Земле, и в космосе. Изотоп ^{210}Po применен в энергетических установках некоторых искусственных спутников. В частности, он слетал за пределы Земли на советских спутниках «Космос-84» и «Космос-90».

Чистые альфа-излучатели, и полоний-210 в первую очередь, имеют перед другими источниками излучения несколько очевидных преимуществ. Во-первых, альфа-частица достаточно массивна и несет много энергии. Во-вторых, такие излучатели практически не требуют специальных мер защиты: проникающая способность и длина пробега альфа-частиц минимальны. Есть и в-третьих, и в-четвертых, и в-пятых, но эти два преимущества — главные.

В принципе для работы на космических станциях в качестве источников энергии приемлемы плутоний-238, полоний-210, стронций-90, церий-144 и кюрий-244. Но у полония-210 есть важное преимущество перед остальными изотопами-конкурентами — самая высокая удельная мощность, 1210 Вт/см^3 . Он выделяет так много тепловой энергии, что это тепло способно расплавить образец. Чтобы этого не случилось, полоний помещают в свинцовую матрицу. Образующийся сплав полония и свинца имеет температуру плавления около 600°C — намного больше, чем у каждого из составляющих металлов. Мощность, правда, при этом уменьшается, но она остается достаточно большой — около 150 Вт/см^3 .

У. Корлисс и Д. Харви, авторы книги «Источники энергии на радиоактивных изотопах» (на русском языке эта книга вышла в 1967 г.), пишут: «Как показывают новейшие исследования, ^{210}Po может быть использован в пилотируемых космических кораблях». В качестве еще одного достоинства полония-210 они упоминают доступность этого изотопа. В той же книге говорится, что висмут и

получаемый из него полоний легко разделяется методом ионного обмена. Так что космическая служба полония, видимо, только начинается.

А начало положено хорошее. Радиоактивный изотоп полоний-210 служил топливом «печки», установленной на «Луноходе-2».

Ночи на Луне очень долги и холодны. В течение 14,5 земных суток луноход находился при температуре ниже -130°C . Но в приборном контейнере все это время должна была сохраняться температура, приемлемая для сложной научной аппаратуры.

Полониевый источник тепла был размещен вне приборного контейнера. Полоний излучал тепло непрерывно; но только тогда, когда температура в приборном отсеке опускалась ниже необходимого предела, газ-теплоноситель, подогреваемый полонием, начинал поступать в контейнер. В остальное время избыточное тепло рассеивалось в космическое пространство.

Атомную печку «Лунохода-2» отличали полная автономность и абсолютная надежность.

Есть, правда, у полония-210 и ограничение. Относительно малый период его полураспада — всего 138 дней — ставит естественный предел срока службы радиозотопных источников с полонием.

Подобные же устройства используют и на Земле. Кроме них, важны полоний-бериллиевые и полоний-борные источники нейтронов. Это герметичные металлические ампулы, в которые заключена покрытая полонием-210 керамическая таблетка из карбида бора или карбида бериллия. Поток нейтронов из ядра атома бора или бериллия порождают альфа-частицы, испускаемые полонием.

Такие нейтронные источники легки и портативны, относительно безопасны в работе, очень надежны. Латунная ампула диаметром 2 см и высотой 4 см — советский полоний-бериллиевый источник нейтронов — каждую секунду дает до 90 млн. нейтронов.

Среди прочих земных дел элемента № 84, вероятно, следует упомянуть его применение в стандартных электродных сплавах. Эти сплавы нужны для запальных свечей двигателей внутреннего сгорания. Излучаемые полонием-210 альфа-частицы понижают напряжение, необходимое для образования искры, и, следовательно, облегчают включение двигателя.

Техника безопасности

При работе с полонием приходится соблюдать особую осторожность. Пожалуй, это один из самых опасных радиоэлементов. Его активность настолько велика, что, хотя он излучает только альфа-частицы, брать его руками нельзя, результатом будет лучевое поражение кожи и, возможно, всего организма: полоний довольно легко проникает внутрь сквозь кожные покровы. Элемент № 84 опасен и на расстоянии, превышающем длину пробега альфа-частиц. Он способен быстро переходить в аэрозольное состояние и заражать воздух. Поэтому работают с полонием лишь в герметичных боксах, а то обстоятельство, что от излучения полония защититься несложно, чрезвычайно благоприятно для всех, кто имеет дело с этим элементом.

Внимательный читатель, вероятно, уже заметил, что в этой статье везде, где говорится о практическом применении полония, фигурирует лишь один изотоп — с массовым числом 210. Действительно, другие изотопы элемента № 84, в том числе и самый долгоживущий из них — полоний-209, пока используют лишь в исследовательских целях, для изучения и уточнения ядерно-физических характеристик этих изотопов. Практического применения эти изотопы пока не нашли.

Правда, многие ученые считают, что для космических источников энергии перспективен и полоний-208, тоже чистый альфа-излучатель. Период полураспада у него значительно больше, чем у полония-210, — 2,9 года. Но пока этот изотоп почти недоступен. Сколько времени ходить ему только в перспективных, покажет будущее.

АСТАТ



Астат — пятый галоген — наименее распространенный элемент на нашей планете, если, конечно, не считать трансурановые элементы. Приблизительный расчет показывает, что во всей земной коре содержится лишь около 30 г астата, и эта оценка — самая оптимистическая. У элемента № 85 стабильных изотопов нет, а самый долгоживущий радиоактивный

изотоп имеет период полураспада 8,3 часа, т. е. от полученного утром астата к вечеру не остается и половины.

Таким образом, в названии астата — а по-гречески *αστατος* значит «неустойчивый» — удачно отражена природа этого элемента. Чем же тогда может быть интересен астат и стоит ли заниматься его изучением? Стоит, ибо астат (так же, как прометий, технеций и франций) в полном смысле слова создан человеком, и изучение этого элемента дает много поучительного — прежде всего для познания закономерностей в изменении свойств элементов периодической системы. Проявляя в одних случаях металлические свойства, а в других — неметаллические, астат представляет собой один из наиболее своеобразных элементов.

До 1962 г. в русской химической литературе этот элемент называли астатином, а теперь за ним закрепилось название «астат», и это, видимо, правильно: ни в греческом, ни в латинском названии этого элемента (по-латыни *astatium*) нет суффикса «ин».

Поиски экаиода

Д. И. Менделеев именовал последний галоген не только экаиодом, но и галондом X. Он писал в 1898 г.: «Можно, например, сказать, что при открытии галонда X с атомным весом, большим, чем иод, он все же будет образовывать KX , KXO^3 и т. п., что его водородное соединение будет газообразной, очень непрочной кислотой, что атомный вес будет. . . около 215».

В 1920 г. немецкий химик Э. Вагнер вновь привлек внимание к все еще гипотетическому пятому члену группы

галогенов, утверждая, что этот элемент должен быть радиоактивным.

Тогда и начались интенсивные поиски элемента № 85 в природных объектах.

В предположениях о свойствах 85-го элемента химики исходили из местоположения его в периодической системе и из данных о свойствах соседей этого элемента по таблице Менделеева. Рассматривая свойства других членов группы галогенов, легко заметить следующую закономерность: фтор и хлор — газы, бром — уже жидкость, а иод — твердое вещество, проявляющее, хотя и в малой степени, свойства металлов. Экаиод — самый тяжелый галоген. Очевидно, он должен быть еще более металлоподобен, нежели иод, и, обладая многими свойствами галогенов, так или иначе похож и на своего соседа слева — полоний. . . Вместе с другими галогенами экаиод, по-видимому, должен находиться в воде морей, океанов, буровых скважин. Его пытались, подобно иоду, искать в морских водорослях, рассолах и т. п. Английский химик И. Фриенд пытался найти нынешние астат и франций в водах Мертвого моря, в которых, как было известно, и галогенов, и щелочных металлов более чем достаточно. Для извлечения экаиода из раствора хлоридов осаждалось хлористое серебро; Фриенд полагал, что осадок увлечет за собой и следы 85-го элемента. Однако ни рентгеноспектральный анализ, ни масс-спектрометрия не дали положительного результата.

В 1932 г. химики Политехнического института штата Алабама (США) во главе с Ф. Аллисоном сообщили, что ими из монацитового песка выделен продукт, в котором содержится около 0,000002 г одного из соединений элемента № 85. В честь своего штата они назвали его «алабамий» и описали даже его соединение с водородом и кислородсодержащие кислоты. Название «алабамий» для 85-го элемента фигурировало в учебниках и справочниках по химии до 1947 г.

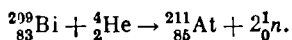
Однако уже вскоре после этого сообщения у нескольких ученых возникли сомнения в достоверности открытия Аллисона. Свойства алабамия резко расходились с предсказаниями периодического закона. Кроме того, к этому времени стало ясно, что все элементы тяжелее висмута не имеют стабильных изотопов. Допустив же стабильность элемента № 85, наука оказалась бы перед необъяснимой

аномалией. Ну, а если элемент № 85 не стабилен, тогда на Земле его можно обнаружить лишь в двух случаях: если у него есть изотоп с периодом полураспада больше возраста Земли или если его изотопы образуются при распаде долгоживущих радиоактивных элементов.

Предположение, что элемент № 85 может быть продуктом радиоактивного распада других элементов, стало отправной точкой для другой большой группы исследователей, занимавшихся поисками экаиода. Первым в этой группе следует назвать известного немецкого радиохимика Отто Гана, который еще в 1926 г. предположил возможность образования изотопов 85-го элемента при бета-распаде полония.

За 19 лет, с 1925 по 1943 г., в периодической печати появилось по меньшей мере полдюжины сообщений об открытии экаиода. Ему приписывали определенные химические свойства, присваивали звучные названия: гельвеций (в честь Швейцарии), англоргельвеций (в честь Англии и Швейцарии), дакин (от названия древней страны даков в Северной Европе), лептин (в переводе с греческого «слабый», «шаткий», «обездоленный») и т. д. Однако первое достоверное сообщение об открытии и идентификации элемента № 85 сделали физики, занятые синтезом новых элементов.

На циклотроне Калифорнийского университета Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре облучили альфа-частицами мишень из висмута. Энергия частиц составляла 21 Мэв, и ядерная реакция получения элемента № 85 была такова:



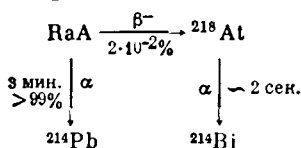
Новый синтетический элемент получил название лишь после войны, в 1947 г. Но еще раньше, в 1943 г., было доказано, что изотопы астата образуются во всех трех рядах радиоактивного распада.

Следовательно, астат есть в природе.

Астат в природе

Астат в природе первыми нашли австрийские химики Б. Карлик и Т. Бернерт. Изучая радиоактивность дочерних продуктов радона, они обнаружили, что незначительная часть радия-А (так называли тогда, да и сейчас еще

называют, изотоп ^{210}Po) распадается двойко (так называемая радиоактивная вилка):



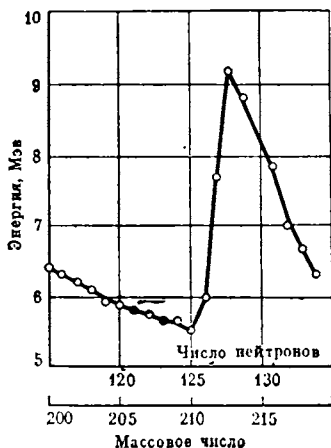
В свежевыделенном образце RaA наряду с альфа-частицами, порождаемыми полонием-218, были зарегистрированы и альфа-частицы с иными характеристиками. Как раз такие частицы могли, по теоретическим оценкам, испускать ядра изотопа $^{218}\text{85}$.

Позже в других опытах были обнаружены короткоживущие изотопы ^{215}At , ^{216}At и ^{217}At . А в 1953 г. американские радиохимики Э. Хайд и А. Гиорсо химическим путем выделили изотоп ^{219}At из франция-223. Это единственный случай химической идентификации изотопа астата из имеющегося в природе изотопа. Намного проще и удобней получать астат искусственным путем.

Обнаружить, выделить, узнать

Приведенную выше реакцию облучения висмута альфа-частицами можно использовать и для синтеза других изотопов астата. Достаточно повысить энергию бомбардирующих частиц до 30 Мэв, как пойдет реакция с вылетом

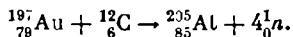
трех нейтронов и вместо астата-211 образуется астат-210. Чем выше энергия альфа-частиц, тем больше образуется вторичных нейтронов и тем меньше, следовательно, массовое число образующегося изотопа.



Зависимость между энергией испускаемых альфа-частиц и массовым числом (или числом нейтронов в ядре) изотопов астата

В качестве мишеней для облучения используют металлический висмут или его окись, которые наплавляют или напыляют на алюминиевую или медную подложку.

Другой метод синтеза астата состоит в облучении ускоренными ионами углерода мишени из золота. В этом случае происходит, в частности, такая реакция:



Для выделения образующегося астата из висмутовых или золотых мишеней используют достаточно высокую летучесть астата — он же все-таки галоген! Дистилляция происходит в токе азота или в вакууме при нагревании мишени до 300–600° С. Астат конденсируется на поверхности стеклянной ловушки, охлаждаемой жидким азотом или сухим льдом.

Еще один способ получения астата основан на реакциях расщепления ядер урана или тория при облучении их альфа-частицами или протонами высоких энергий. Так, например, при облучении 1 г металлического тория протонами с энергией 660 Мэв на синхроциклотроне Объединенного института ядерных исследований в Дубне получается около 20 микроюри (иначе $3 \cdot 10^{13}$ атомов) астата. Однако в этом случае гораздо труднее выделить астат из сложной смеси элементов. Эту нелегкую проблему сумела решить группа радиохимиков из Дубны во главе с В. А. Халкиным.

Сейчас известно уже 24 изотопа астата с массовыми числами от 196 до 219. Самый долгоживущий из них — изотоп ^{210}At (период полураспада 8,3 часа), а самый короткоживущий — ^{214}At ($2 \cdot 10^{-8}$ секунды).

Поскольку астат не может быть получен в весомых количествах, его физические и химические свойства изучены неполно, а физико-химические константы чаще всего рассчитываются по аналогии с более доступными соседями по периодической системе. В частности, вычислены температуры плавления и кипения астата — 411 и 299° С, т. е. астат, как и йод, должен легче возгораться, чем плавиться.

Все исследования по химии астата проводились с ультрамалыми количествами этого элемента, порядка 10^{-8} – 10^{-13} г на литр растворителя. И дело даже не в том, что нельзя получить более концентрированные растворы. Если бы их и удалось получить, работать с ними было бы крайне сложно. Альфа-излучение астата приводит к радиолизу

растворов, сильному их разогреву и образованию больших количеств побочных продуктов.

И все же, несмотря на все эти трудности, несмотря на то, что количество атомов астата в растворе сравнимо со случайными (хотя и тщательно избегаемыми) загрязнениями, в изучении химических свойств астата достигнуты определенные успехи. Установлено, что астат может существовать в шести валентных состояниях — от 1— до 7+. В этом он проявляет себя как типичный аналог иода. Как и иод, он хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, но зато легче, чем иод, приобретает положительный электрический заряд.

Получены и изучены свойства ряда межгалогенных соединений астата, например AtBr , AtI , CsAtI_2 .

Попытка с годными средствами

Первые попытки применить астат на практике были предприняты еще в 1940 г., сразу же после получения этого элемента. Группа сотрудников Калифорнийского университета установила, что астат, подобно иоду, селективно концентрируется в щитовидной железе. Опыты показали, что использовать ^{211}At для лечения заболеваний щитовидной железы более выгодно, чем радиоактивный ^{131}I .

Астат-211 испускает лишь альфа-лучи — весьма энергичные на небольших расстояниях, но не способные уйти далеко. В итоге они действуют лишь на щитовидную железу, не затрагивая соседнюю — паращитовидную. Радиобиологическое действие альфа-частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза сильнее, чем бета-частиц, излучаемых иодом-131. Это говорит о том, что в качестве терапевтического средства при лечении щитовидной железы астат весьма перспективен. Найдено и надежное средство выведения астата из организма. Роданид-ион блокирует накопление астата в щитовидной железе, образуя с ним прочный комплекс. Так что элемент № 85 уже нельзя назвать практически бесполезным.

РАДОН



Осенью 1969 г. редакция журнала «Химия и жизнь» получила такое письмо:

«Работая над рефератом об элементе радоне, я столкнулась с противоречивыми объяснениями по поводу открытия этого элемента. В Детской энциклопедии (издание 1966 г.) говорится, что радон открыл в 1900 г. английский ученый Резерфорд. Малая Советская Энциклопедия утверждает, что радон открыл французский ученый Дебьерн, а в некоторых учебниках по химии честь открытия этого элемента приписывается Рамзаю.

Кому же верить?»

Письмо было опубликовано в журнале вместе с подробным ответом-консультацией, суть которого можно свести к казуистической формулировке: оба правы... Не оба даже, а многие.

Открывали изотопы...

Радон действительно открывали неоднократно, и в отличие от других подобных историй каждое новое открытие не опровергало, а лишь дополняло предыдущие. Дело в том, что никто из ученых не имел дела с элементом радон — элементом в обычном для нас понимании этого слова. Одно из нынешних определений элемента — «совокупность атомов с общим числом протонов в ядре», т. е. разница может быть лишь в числе нейтронов. По существу элемент — совокупность изотопов.

Но в первые годы нашего века еще не были открыты протон и нейтрон, не существовало самого понятия об изотопии.

Резерфорд и Оуэнс, Рамзай и Содди, Дорн, Дебьерн независимо друг от друга и практически одновременно (1900—1904 гг.) находили изотопы одного и того же элемента — элемента № 86. Все эти открытия были продолжением пионерских работ супругов Кюри в области радиоактивности. В каждом из этих исследований, как считали их авторы, был обнаружен свой, **новый** радиоактивный

газ, новый элемент. Да и не могли они считать иначе: происхождение вновь открытых газов, их главная радиоактивная характеристика — период полураспада — были далеко не одинаковыми. Резерфордовскую эманацию (название происходит от латинского *emanatio* — «истечение») порождал торий. Дебьерновский актинон получался из актиния. Дорновский радон и рамзаевский нитон (от латинского *nitens* — «блестящий, светящийся») были дочерним продуктом радия...

Дорн открыл радон раньше Рамзая и Содди, тем не менее имена последних помещены в список первооткрывателей элемента № 86 заслуженно. Именно Рамзай первым исследовал свой нитон как химический элемент, выяснил характерные для него спектральные линии, определил атомную массу, объяснил химическую индифферентность и нашел место для этого элемента в периодической системе.

А хронологически первой из этих работ была работа Резерфорда и Оуэнса, проведенная в Канаде. Вот что рассказывал об этом в 1936 г. сам Резерфорд, ставший одним из корифеев новой физики. (Это фрагмент последнего публичного выступления Резерфорда, его доклада «Сорок лет развития физики».)

Свидетельствует физик

«... В 1898 г. я приехал в Мак-Гиллский университет в Монреале и там встретился с Р. Оуэнсом, новым профессором электротехники, который прибыл одновременно со мной. Оуэнс имел стипендию, которая обязывала его проводить некоторые физические исследования; он спросил, не могу ли я ему предложить тему, которую он мог бы исследовать для оправдания этой стипендии. Я предложил ему исследовать с помощью электроскопа торий, радиоактивность которого была тем временем открыта... Я помогал ему в проведении экспериментов, и мы обнаружили некоторые очень странные явления. Оказалось, что радиоактивное воздействие окиси тория может проходить сквозь дюжину листов бумаги, положенных поверх этой окиси, но задерживается тончайшей пластинкой слюды, как будто излучается что-то, способное диффундировать сквозь поры бумаги. Тот факт, что прибор был очень чувствителен к движению воздуха, поддерживал эту диффузионную гипотезу. Затем мы провели экспери-

менты, в которых воздух проходил над окисью тория, а потом попадал в ионизационную камеру. Эти опыты показали, что активность может переноситься воздухом. Однако когда поток воздуха прекращался, активность в ионизационной камере не сразу исчезала, а уменьшалась постепенно по экспоненциальному закону. Я назвал это газообразное вещество, которое может диффундировать сквозь бумагу, переноситься воздухом и в течение некоторого времени сохранять свою активность, исчезающую по характерному закону, «эманацией тория».

Я установил, что эта эманация обладает чрезвычайно своеобразным свойством делать радиоактивными тела, над которыми она проходит. Казалось, что это свойство скорее всего обусловлено осаждением некой материальной субстанции, а не какой-либо активностью, возникшей в самих телах под действием излучения, так как тогда количество осажденного вещества должно увеличиваться при приложении электрического поля. В те времена многие получали неповторяющиеся и странные результаты, помещая предметы вблизи радиоактивных веществ; по-видимому, все это могло объясняться наличием таких же эманаций, как обнаруженная нами у тория.

Прежде чем считать такое объяснение правильным, необходимо было выяснить истинную природу эманации. Это было очень трудно, так как доступное количество ее всегда было очень мало. С самого начала Содди и я предположили, что это, должно быть, инертный газ вроде гелия, неона или аргона, так как нам не удавалось заставить его соединиться с каким-либо химическим веществом...»

Дальше предположений, однако, Резерфорд не пошел — вероятно потому, что был не химиком, а физиком...

Свидетельствует химик

Справедливости ради теперь следовало бы предоставить слово химику. Сделаем это. Статья «Эманация», воспроизведенная здесь с сокращениями, написана в 1910 г. (можно сказать по горячим следам) выдающимся русским химиком профессором Львом Александровичем Чугаевым.

«Если какую-либо соль радия растворить в воде или нагреть в пустоте, то из нее освобождается радиоактивный газ, получивший название эманации. Этот газ обла-

дает удивительнейшими свойствами. С одной стороны, он абсолютно инертен: все попытки ввести его в соединение с другими телами окончились неудачей... Но, с другой стороны, эманация принадлежит к самым активным и изменчивым телам, какие только можно себе представить. Она быстро разрушается, выбрасывая из себя альфа-частицы и теряя при этом свои радиоактивные свойства. Процесс этот, подобно другим превращениям радиоактивных веществ, совершается согласно рассмотренному нами выше закону мономолекулярных реакций*. Константа λ для эманации равна 0,000002, если в качестве единицы времени избрать секунду. Это значит, что в одну секунду из всего наличного количества эманации подвергается превращению 0,000002, или $\frac{1}{500\ 000}$ часть.

Отсюда легко вычислить, что половина эманации разрушается в течение около четырех (точнее 3,86) дней.

Около -65°C при атмосферном давлении эманация сгущается в жидкость, малейшая капелька которой ярко флуоресцирует голубым или фиолетовым светом, который сравнивают с электрическим. При -71°C она застывает в твердую непрозрачную массу. Для этих опытов Резерфорд имел в своем распоряжении 0,14 г радия (давшие 0,082 мм³ эманации), Рамзай — 0,39 г кристаллического бромистого радия, что соответствует 0,21 г металлического радия. При столь ничтожных количествах эманации ее приходилось собирать и наблюдать в тончайших капиллярных трубочках (диаметром 0,1—0,2 мм) под микро-

* Выше Чугаев так объясняет суть закона радиоактивных превращений: «Если активность препарата в начале опыта есть J , а по истечении времени t она обращается в J_1 , то $\lg J/J_1 = \lambda t$, где λ есть так называемая радиоактивная постоянная — величина, по своему значению вполне аналогичная константе скорости обыкновенной мономолекулярной реакции. Другими словами, это постоянная доля наличного количества радиоактивного вещества, которая превращается в единицу времени. Полагая $J/J_1 = 2$, мы получим $\lg 2 = \lambda t$, $t = 1/\lambda \cdot \lg 2$. В этом случае величина t будет выражать так называемую половинную продолжительность жизни или полупериод существования данного радиоактивного продукта, т. е. время, в течение которого половина этого продукта подвергнется разрушению».

С помощью несложных математических выкладок Чугаев подводил читателей того времени к пониманию физического смысла величины, которую мы теперь называем периодом полураспада,— одной из главных характеристик любого радиоактивного изотопа.

скопом. Определяя скорость, с которой эманация вытекает через тонкие отверстия, можно было найти (приблизительно, конечно) ее плотность, а отсюда вес молекулы, который (в наиболее надежных опытах) оказался близким к 220.

За последнее время (напоминаем, что статья написана в 1910 г. — *Ред.*) Рамзай и Грей пришли почти к тому же результату путем прямого взвешивания определенного объема эманации, заключенного в капиллярную кварцевую трубочку. Любопытен по своей тонкости экспериментальный прием, избранный ими для этой цели. Для взвешивания служили особые микровесы, целиком изготовленные из кварца. Чувствительность их достигала $\frac{1}{500\,000}$ мг, а наибольшее количество взвешиваемой эманации занимало объем не более $0,1\text{ мм}^3$. Самое взвешивание происходило без помощи разновесок. Взвешиваемое тело (кварцевый капилляр, содержащий эманацию) уравнивалось одним и тем же полым кварцевым шариком, в котором было заключено некоторое количество воздуха. Вес этого шарика (кажущийся) менялся в зависимости от давления воздуха в приборе... Плотность эманации в среднем из ряда опытов была найдена равной 111,5, что соответствует молекулярному весу 223. Принимая во внимание, что эманация по своим свойствам должна быть причислена к индифферентным (в оригинале — «идеальным»; видимо, опечатка. — *Ред.*) газам нулевой группы, молекула которых всегда состоит из одного только атома, заключаем, что и атомный вес ее должен быть близок 223... И так как ныне уже нельзя сомневаться в ее элементарной природе, то Рамзай и предложил для нее особое название — нитон.

Процесс образования нитона из радия сопровождается выделением альфа-частиц, которые, как мы сейчас увидим, представляют из себя атомы гелия, заряженные положительным электричеством. Поэтому Резерфорд и Содди предположили, что первая фаза превращения радия выражается такой схемой: $Ra = \text{эманация} + \text{гелий}$ (или $Ra = Nt + He$), т. е. $226,4 - 4 = 222,4$. На этом основании атомный вес нитона должен быть близок к 222,4.

Принимая во внимание трудность соответствующих экспериментальных определений, нельзя не признать совпадение прямо блестящим».

Что к этому следовало бы добавить?

Прежде всего, что за годы, прошедшие со дня открытия радона, его основные константы почти не уточнялись и не пересматривались. Это свидетельство высокого экспериментального мастерства тех, кто определил их впервые. Лишь температуру кипения (или перехода в жидкое состояние из газообразного) уточнили. В современных справочниках она указана вполне определенно — минус 62°C .

Еще надо добавить, что ушло в прошлое представление об абсолютной химической инертности радона, как, впрочем, и других тяжелых благородных газов. Еще до войны член-корреспондент Академии наук СССР Б. А. Никитин в ленинградском Радиевом институте получил и исследовал первые комплексные соединения радона — с водой, фенолом и некоторыми другими веществами. Уже из формул этих соединений: $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Rn} \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ — видно, что это так называемые соединения включения, что радон в них связан с молекулами воды или органического вещества лишь силами Ван-дер-Ваальса... Позже, в 60-х годах, были получены и истинные соединения радона. По сложившимся к этому времени теоретическим представлениям о галогенидах благородных газов, достаточной химической стойкостью должны обладать соединения радона RnF_2 , RnF_4 , RnCl_4 и некоторые другие. Согласно тем же теоретическим представлениям, истинные химические соединения радона должны получаться легче, чем аналогичные соединения других благородных газов.

Фториды радона были получены сразу же после первых фторидов ксенона, однако точно идентифицировать их не удалось. Скорее всего, полученное малолетучее вещество представляет собой смесь фторидов радона. В отличие от довольно летучих фторидов ксенона, это вещество не возгоняется до температуры 250°C . Водород восстанавливает его при 500°C .

И наконец, заканчивая рассказ о химии радона, следует упомянуть об одном неудачном опыте, сделанном в начале века Резерфордом. Зная, что распад радия приводит к образованию гелия и радона, Резерфорд (не надеясь в общем-то на успех) попытался провести обратную реакцию: $\text{Rn} + \text{He} \rightarrow \text{Ra}$. Естественно, ничего из этого не получилось.

Что есть что

Радон, открытый Дорном, это самый долгоживущий изотоп элемента № 86. Образуется при альфа-распаде радия-226. Массовое число этого изотопа — 222, период полураспада — 3,82 суток. Существует в природе как одно из промежуточных звеньев в цепи распада урана-238.

Эманация тория (торон), открытая Резерфордом и Оуэнсом, член другого естественного радиоактивного семейства — семейства тория. Это изотоп с массовым числом 220 и периодом полураспада 54,5 секунды.

Актинон, открытый Дебьерном, тоже член радиоактивного семейства тория. Это третий природный изотоп радона и из природных — самый короткоживущий. Его период полураспада меньше 4 секунд (точнее, 3,92 секунды), массовое число 219.

Нитон — то же самое, что радон.

Всего сейчас известно 19 изотопов радона с массовыми числами 204 и от 206 до 224. Искусственным путем получено 16 изотопов. Нейтронодефицитные изотопы с массовыми числами до 212 получают в реакциях глубокого расщепления ядер урана и тория высокоэнергичными протонами. Эти изотопы нужны для получения и исследования искусственного элемента астата. Эффективный метод разделения нейтронодефицитных изотопов радона разработан в Объединенном институте ядерных исследований.

Долгое время «суммарным» названием элемента № 86 было слово «эманация». Собственно, до 1918 г. не было ни торона, ни актинона — были эманация тория и эманация актиния. Позже, однако, международные организации, ведающие химической номенклатурой, сделали общепринятым нынешнее название элемента № 86. С одной стороны, это можно объяснить стремлением к унификации: название «радон» более созвучно названиям прочих элементов, чем «эманация». А с другой стороны, все-таки именно радон оказался самой долгоживущей и самой полезной из всех эманаций...

Польза и вред радона

Бесспорная польза и бесспорный вред. Сначала — о худшем: среди радиоактивных ядов радон — один из самых опасных. Не случайно допустимые, а тем более лечебные, терапевтические дозы радона чрезвычайно малы.

Уже через час после введения в кровь кролику сравнительно небольшой дозы радона, 10 микрокури, количество лейкоцитов в крови резко сокращается. Затем поражаются лимфатические узлы, селезенка, костный мозг...

Не столько сам радон задерживается в живом организме, сколько радиоактивные продукты его распада. Все исследователи, работавшие с твердым радоном, подчеркивают непрозрачность этого вещества. А причина непрозрачности одна: моментальное оседание твердых продуктов распада. Эти продукты «выдают» весь комплекс излучений: альфа-лучи — малопроникающие, но очень энергичные; бета-лучи; жесткое гамма-излучение...

Несмотря на это, радоновые ванны издавна занимают заметное место в арсенале курортологии и физиотерапии. Растворенный в воде радон (в ультрамикродозах) оказывает положительное воздействие на центральную нервную систему, на многие функции организма.

Медики полагают, что роль самого радона-222 здесь минимальна. Он же испускает лишь альфа-частицы, абсолютное большинство которых задерживается водой и на кожу не попадает. Зато активный налет продуктов распада радона продолжает действовать на организм и после прекращения процедуры. Радоновые ванны — эффективное средство лечения многих заболеваний — сердечно-сосудистых, кожных, а также нервной системы. Иногда радоновую воду прописывают и внутрь — для воздействия на органы пищеварения. Эффективны также радоновые грязи и вдыхание обогащенного радоном воздуха... Однако, как всякое сильнодействующее средство, радон требует постоянного врачебного контроля и очень точной дозировки. При некоторых заболеваниях радонотерапия абсолютно противопоказана.

Медицина использует как природные воды, содержащие радон, так и искусственно приготовленные. Радон получают из радия, и клинике вполне достаточно миллиграммов этого элемента, чтобы в течение долгого (по сути дела, неограниченно долгого) времени ежедневно готовить десятки радоновых ванн.

В природе радона очень мало — его можно отнести к числу наименее распространенных на нашей планете химических элементов. Содержание радона в атмосфере оценивается цифрой $7 \cdot 10^{-17}\%$ по весу. В земной коре его также очень мало — он же образуется преимущественно из

сверхредкого радия. Тем не менее эти немногочисленные атомы очень заметны, с помощью специальных приборов разумеется.

Эти приборы называют эманометрами. Ими определяют, например, содержание радона в почвенном воздухе, и по этой характеристике судят о плотности и газопроницаемости горных пород. Засасывая воздух из буровых скважин с разных горизонтов, по содержанию радона определяют свойства горных пород на больших глубинах. По эманационным аномалиям геофизики судят о содержании радиоактивных руд в различных участках земной коры.

Эманирование — выделение радона твердыми телами, содержащими материнский элемент, зависит от температуры, влажности и структуры тела и меняется в очень широких пределах. Отсюда большие возможности эманационного метода исследования твердых веществ в промышленности и науке. Сравнительно недавно советскими учеными было установлено повышение концентрации радона и некоторых других элементов в подземных водах, находящихся близ эпицентра землетрясения. Это позволило создать метод прогноза землетрясений, который уже не раз оправдал себя на практике.

Излучение радона помогает исследовать состояние и дефекты различных материалов. В частности, радоновыми индикаторами пользуются для контроля противогазов на герметичность. Радон же помогает иногда следить за ходом технологических процессов в производстве таких несходных материалов, как сталь и стекло...

Применительно к радону эпитет «самый» можно повторять многократно: самый тяжелый, самый редкий, самый дорогой из всех существующих на Земле газов.

ФРАНЦИЙ



Среди элементов, стоящих в конце периодической системы Д. И. Менделеева, есть такие, о которых многое слышали и знают неспециалисты, но есть и такие, о которых мало что сможет рассказать даже химик. К числу первых относятся, например, радон (№ 86) и радий (№ 88). К числу вторых — их сосед по периодической системе элемент № 87 — франций.

Франций интересен по двум причинам: во-первых, это самый тяжелый и самый активный щелочной металл; во-вторых, франций можно считать самым неустойчивым из первых ста элементов периодической системы. У самого долгоживущего изотопа франция — ^{223}Fr — период полураспада составляет всего 22 минуты. Такое редкое сочетание в одном элементе высокой химической активности с низкой ядерной устойчивостью определило трудности в открытии и изучении этого элемента.

Как искали франций

На долю женщин-ученых не так уж часто выпадает счастье открытия новых элементов. Всем известно имя Марии Склодовской-Кюри, которая открыла радий и полоний. Менее известна Ида Ноддак (Такке), обнаружившая рений. Открытие элемента № 87 связано с именем еще одной женщины — француженки Маргариты Пере, кстати, ученицы Марии Склодовской-Кюри. 9 января 1939 г. она заявила об открытии элемента № 87. Вернемся, однако, назад почти на 70 лет и рассмотрим историю открытия этого элемента более подробно.

Возможность существования и основные свойства элемента № 87 были предсказаны Д. И. Менделеевым. В 1871 г. в статье «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», опубликованной в журнале Русского физико-химического общества, он писал: «Затем в десятом ряду можно ждать еще основных элементов, принадлежащих к I, II и III группам. Первый из них должен образовывать окисел R_2O , второй — RO , а третий — R_2O_3 ; первый будет сходен с це-

зием, второй — с барием, а все их окиси должны обладать, конечно, характером самых энергичных оснований».

Исходя из местоположения экацезия в периодической системе, следовало ожидать, что сам металл будет жидким при комнатной температуре, так как цезий плавится при 28°C . Из-за высокой реакционной способности весь земной экацезий должен бы встречаться только в виде солей, которые по своей растворимости должны превосходить соли остальных щелочных металлов, поскольку при переходе от лития к цезию растворимость солей возрастает.

Однако открыть этот интересный элемент ученым XIX столетия не удалось.

После открытия радиоактивных соседей элемента № 87 стало очевидно, что он тоже должен быть радиоактивным. Но и это не прояснило ситуацию.

Ученых, занимавшихся поисками 87-го элемента, условно можно разделить на две большие группы. Первая предполагала существование в природе стабильных или долгоживущих изотопов этого элемента и потому вела поиски его в минералах и концентратах щелочных металлов, в воде морей и океанов, в золе сена и грибов, в пачке и пепле сигар. Вторая группа ученых, ориентируясь на радиоактивность элемента № 87, искала его среди продуктов распада соседних с ним элементов.

При поисках экацезия в воде морей и океанов особый интерес представляла вода Мертвого моря, омывающего земли Палестины. В результате экспедиций было установлено, что в воде этого моря в значительных количествах содержатся ионы щелочных металлов, галогенов и других элементов. «В воде Мертвого моря невозможно утонуть», — сообщали популярные журналы. Английского ученого И. Фриенда, который в июле 1925 г. отправился в эти края, интересовало нечто иное. «Уже несколько лет назад, — писал он, — мне пришло в голову, что если экацезий способен к постоянному существованию, то его можно будет найти в Мертвом море».

Из проб воды удаляли все элементы, кроме щелочных. Хлориды же щелочных металлов разделяли путем дробного осаждения. Хлорид экацезия должен был быть самым растворимым. Однако и проводимый на последнем этапе рентгеноспектральный анализ не позволил обнаружить экацезий.

Тем не менее в литературе вскоре появилось несколько сообщений об открытии 87-го элемента, но все они впоследствии не подтвердились. В 1926 г. английские химики Дж. Дрюс и Ф. Лоринг сообщили, что наблюдали линии экацезия на рентгенограммах сульфата марганца, и предложили для вновь открытого элемента название «алкалий». В 1929 г. американский физик Ф. Аллисон с помощью в основе своей ошибочного метода магнитооптического анализа обнаружил следы 87-го элемента в редких минералах щелочных металлов — поллучите и лепидолите. Он назвал «свой» элемент виргинием. В 1931 г. американские ученые Дж. Пэпиш и Э. Вайнер вроде бы даже выделили экацезий из минерала самарскита, а в 1937 г. румынский химик Г. Хулубей обнаружил экацезий в минерале поллучите и назвал его молдавием. Но все эти открытия не удалось подтвердить, ибо открыватели алкалия, виргиния и молдавия ни в малой степени не учитывали важнейшего свойства экацезия — его радиоактивности.

Однако неудачи преследовали и вторую группу ученых, занимавшихся поисками 87-го элемента среди продуктов распада радиоактивных семейств. Ни в одном из известных в то время радиоактивных семейств — урана 238 ($4n+2$), урана-235 ($4n+3$) и тория-232 ($4n$) — линии радиоактивных превращений не проходили через изотопы 87-го элемента. Это могло быть по двум причинам: либо элемент № 87 — член отсутствующего ряда ($4n+1$), либо недостаточно тщательно изучен процесс радиоактивного распада урана-238 или урана-235 на участке радий — полоний. Действительно, уже в самом начале более тщательного изучения ряда урана-238 было обнаружено, что изотоп ^{214}Bi может распадаться двумя путями: испытывать альфа-распад, превращаясь в ^{210}Tl , или бета-распад, переходя в изотоп ^{214}Po . Это явление получило название разветвленного распада, или радиоактивной вилки. Можно было ожидать подобных вилок и на участке радий — полоний.

Первое сообщение об открытии 87-го элемента как продукта радиоактивного распада появилось еще в 1913 г. и принадлежало английскому химику Дж. Крэнстону. Работая с препаратом ^{228}As , он обнаружил наличие у этого изотопа слабого альфа-излучения (помимо известного и ранее бета-излучения). В результате альфа-распада ^{228}As превращается в изотоп 87-го элемента — ^{224}Fr . К сожалению, сообщение Крэнстона осталось незамеченным.

Через год сразу три австрийских радиохимика — Мейер, Гесс и Панет — наблюдали явление разветвленного распада изотопа ^{227}Ac , принадлежащего к ряду урана-235 ($4n+3$). Они обнаружили альфа-частицы с длиной пробега в воздухе 3,5 см. «Эти частицы образуются при альфа-распаде обычно бета-активного ^{227}Ac , — рассуждали они, — ...продуктом распада должен быть изотоп элемента 87».

Однако к выводам этих ученых многие отнеслись с недоверием. Оно было вызвано в основном тем, что наблюдаемая альфа-активность была очень слабой, а это таило в себе возможность ошибки, тем более что препарат актиния-227 мог содержать примесь протактиния, а протактиний способен испускать подобные альфа-частицы.

Наряду с этими экспериментальными работами представляет интерес теоретическое исследование одесского химика Д. Добросердова. В 1925 г. в «Украинском химическом журнале» он опубликовал сообщение, в котором высказал интересные соображения о величине атомного веса, физических и химических свойствах 87-го элемента и о том, где и какими методами следует его искать. В частности, он подчеркнул, что экацезий «непреречно должен быть весьма радиоактивным элементом». Однако Добросердов допустил досадную ошибку, предполагая, что известная радиоактивность калия и рубидия объясняется присутствием в них экацезия.

В случае открытия элемента со столь интересными свойствами русскими учеными Добросердов предлагал назвать его руссем.

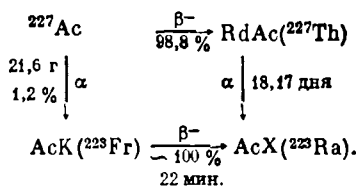
В следующем году появились сразу две работы: выдающиеся радиохимики О. Ган (Германия) и Д. Хевеши (Венгрия) предприняли попытки доказать присутствие экацезия в радиоактивных рядах. Хевеши изучил альфа-распад ^{228}Ac и ^{227}Ac , а также бета-распад эманаций — изотопов радона и показал, что при бета-распаде эманаций изотопы 87-го элемента не образуются, а при распаде актиния-228 если и образуется изотоп $^{228}\text{87}$, то его количество должно составлять менее $\frac{1}{200\,000}$ доли исходного количества ядер ^{228}Ac .

Прошло 12 лет, и в конце 1938 г. к поискам 87-го элемента приступила французский химик Маргарита Пере, сотрудница парижского Института радия. Повторив опыты Мейера, Гесса и Панета, она, естественно, также обнару-

жила альфа-частицы с пробегом 3,5 см. Чтобы доказать, что эти загадочные частицы испускаются актинием, а не протактинием, Пере очень тщательно очистила актиний от примесей и дочерних продуктов. Соосаждением с гидроокисью четырехвалентного церия она удалила из раствора радиоактивных — изотоп тория; с карбонатом бария были выведены изотопы радия, а с гидроокисью лантана — актиний.

Оставшийся после такой обработки маточный раствор мог содержать только щелочные и аммонийные соли и, как казалось, не должен был быть радиоактивным. Однако в остатке после выпаривания отчетливо регистрировалась бета-активность с периодом полураспада 22 минуты. Стало ясно, что эта активность связана с каким-то щелочным элементом. Можно было предположить, что она возникает в результате альфа-распада актиния и, согласно правилу смещения, принадлежит ядру элемента № 87. Чтобы доказать это, Пере перевела активность в осадок вместе с перхлоратом цезия. Активность полученных кристаллов перхлората цезия также убывала с периодом полураспада 22 минуты.

Таким образом, Пере обнаружила, что в ^{227}Ac существует радиоактивная вилка: в 1,2% случаев распада при вылете альфа-частиц образуется бета-излучатель со свойствами тяжелого щелочного металла и периодом полураспада 22 минуты:



Долгая и кропотливая работа завершилась успехом, и 9 сентября 1939 г. Пере заявила об открытии элемента № 87. В соответствии с номенклатурой, используемой для естественных радиоэлементов, она выбрала для него название «актиний-К». Позднее, в 1946 г., Пере назвала открытый ею элемент францием в честь своей родины, а в 1949 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) утвердил это название и символ Fr.

Как его исследовали

Помимо ^{223}Fr , сейчас известно несколько изотопов элемента № 87. Но только ^{223}Fr имеется в природе в сколько-нибудь заметных количествах. Пользуясь законом радиоактивного распада, можно подсчитать, что в грамме природного урана содержится $4 \cdot 10^{-18}$ г ^{223}Fr . А это значит, что в радиоактивном равновесии со всей массой земного урана находится около 500 г франция-223. В исчезающе малых количествах на Земле есть еще два изотопа элемента № 87 — ^{224}Fr (член радиоактивного семейства тория) и ^{221}Fr . Естественно, что найти на Земле элемент, мировые запасы которого не достигают килограмма, практически невозможно. Поэтому все исследования франция и его немногих соединений были выполнены на искусственных продуктах.

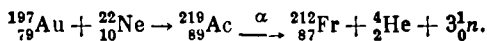
Франций-223 долгое время был единственным изотопом, который применяли в опытах по изучению химических свойств элемента № 87. Поэтому, естественно, химики искали методы ускоренного выделения его из ^{227}Ac . В 1953 г. М. Пере и известный ныне французский радиохимик Ж. Адлов разработали экспресс-метод выделения этого изотопа с помощью бумажной хроматографии. По этому методу раствор ^{227}Ac , содержащий ^{223}Fr , наносится на конец бумажной ленты, которая погружается в элюирующий раствор. При движении раствора по бумажной ленте происходит распределение по ней радиоэлементов. ^{223}Fr , будучи щелочным металлом, движется с фронтом растворителя и откладывается позже других элементов. Позднее Адлов предложил использовать для выделения ^{223}Fr сложное органическое соединение α -теноилтрифторацетон (ТТА). Описанным методом за 10—40 минут удается выделить чистый препарат франция-223. Из-за малого периода полураспада работать с этим препаратом можно не более двух часов, после чего образуется уже заметное количество дочерних продуктов и нужно или очищать франций от них, или выделять его заново.

С развитием техники ускорения ионов были разработаны новые методы получения франция. При облучении ториевых или урановых мишеней протонами высоких энергий образуются и изотопы франция. Самым долгоживущим из них оказался франций-212 с периодом полураспада 19,3 минуты. За 15 минут облучения грамма урана пучком

протонов с энергией 660 Мэв на синхроциклотроне Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований в Дубне образуется $5 \cdot 10^{-13}$ г франция-212 с активностью $2,5 \cdot 10^7$ распадов в минуту.

Выделение франция из облученных мишеней — процесс весьма сложный. За очень короткое время его нужно извлечь из смеси, содержащей почти все элементы периодической системы. Несколько методик выделения франция из облученного урана разработано советскими радиохимиками А. К. Лаврухиной, А. А. Поздняковым и С. С. Родиным, а из облученного тория — американским радиохимиком Э. Хайдом. Выделение франция основано на соосаждении его с нерастворимыми солями (перхлоратом или кремневольфраматом цезия) или со свободной кремневольфрамовой кислотой. Время выделения франция этими методами составляет 25–30 минут.

Еще один способ получения франция основан на реакциях, происходящих при облучении мишеней из свинца, таллия или золота многозарядными ионами бора, углерода или неона, ускоренными на циклотронах или линейных ускорителях. Пригодны такие пары мишень — снаряд: $Pb+B$; $Tl+C$; $Au+Ne$. К примеру, франций-212 образуется при облучении золотой фольги ионами неона-22 с энергией 140 Мэв:



Наиболее удобная и быстрая методика выделения изотопов франция из облученного золота разработана советскими радиохимиками Н. Мальцевой и М. Шалаевским. Франций экстрагируют нитробензолом в присутствии тетрафенилбората из колонки, заполненной силикагелем.

С помощью всех этих методов получено 27 изотопов франция с массовыми числами от 203 до 229.

Поскольку франций не может быть получен в весовых количествах, его физико-химические константы чаще всего рассчитываются с учетом свойств остальных членов группы щелочных металлов. Вычислили, что температура плавления франция около $8^\circ C$, а температура кипения примерно $620^\circ C$.

Все опыты по изучению химических свойств франция проводились, естественно, с ультрамалыми количествами этого элемента. В растворах было лишь 10^{-13} – 10^{-9} г

франция. При таких концентрациях могут стать важными процессы, о которых мы обычно забываем, имея дело с макроколичествами вещества. Например, в этих условиях радиоактивный изотоп может «потеряться» из раствора, адсорбировавшись на стенках сосудов, на поверхности осадков, на возможных примесях... Поэтому, казалось бы, изучая свойства франция, следует оперировать более концентрированными растворами. Но в этом случае возникают новые трудности из-за процессов радиоллиза и ионизации.

И все же, несмотря на все трудности, получены некоторые достоверные данные о химических свойствах франция. Наиболее полно изучено соосаждение франция с различными нерастворимыми соединениями. Он увлекается из раствора хлороплатинатами цезия и рубидия Cs_2PtCl_6 и Pb_2PtCl_6 , хлоровисмутатом Cs_2BiCl_6 , хлороостаннатом Cs_2SnCl_6 и хлороантимонатом цезия $\text{Cs}_2\text{SbCl}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, а также свободными гетерополиокислотами — кремневольфрамовой и фосфорновольфрамовой.

Франций легко адсорбируется на ионообменных смолах (сульфокатионитах) из нейтральных и слабокислых растворов. С помощью этих смол легко отделить франций от большинства химических элементов. Вот, пожалуй, и все успехи.

Ожидать широкого использования элемента № 87 на практике, конечно, не приходится. И все же польза от франция есть. Во-первых, с его помощью (по его излучению) можно быстро определять присутствие в природных объектах актиния; во-вторых, франций надеются использовать для ранней диагностики сарком. Проведены предварительные опыты по изучению поведения франция в организме крыс. Было установлено, что франций избирательно накапливается в опухолях, причем и на ранних стадиях заболевания. Эти результаты очень интересны, однако удастся ли использовать их в онкологической практике, покажет лишь будущее.

РАДИЙ



Элемент № 88 открыт супругами Кюри в 1898 г. в минерале, известном под названиями урановой смолки, смоляной обманки и настурана. Уже в ходе этой самой первой работы стало ясно, что новый элемент — аналог бария: при фракционном разделении компонентов активность накапливалась в бариевой фракции.

В название элемента № 88, как и в названия галогенов, положено одно из самых очевидных его свойств. Слово *radium* («радий») происходит от латинского *radius* — «луч», так что дословно название этого элемента переводится как «излучающий», «лучистый». Есть еще два толкования слова «радий» — оба достаточно обоснованные и интересные, но содержащие по несколько допущений, не подтвержденных документально.

Так, существует мнение, что название элемента № 88, так же как и название полония, связано с родиной Марии Склодовской-Кюри. В свое время в «Химии и жизни» (1967, № 12) была опубликована заметка под названием «Радий — *gad*». Автор этой заметки допускал происхождение слова «радий» от слова *gad*, которое по-польски означает примерно то же, что и по-русски: рад, доволен. У Пьера и Марии, конечно, были основания остаться довольными результатами первого этапа их работы. Однако, судя по документам, воспоминаниям, письмам, этим людям самодовольство было чуждо. Именно поэтому версию «радий — *gad*» принять трудно.

Более обоснованным кажется предположение, высказанное в книге С. А. Погодина и Э. П. Либмана «Как были советский радий». Правда, оно касается не столько названия элемента № 88, сколько термина «радиоактивность», введенного, кстати, в научный обиход Марией Кюри. «Можно предположить, — пишут авторы, — что выбрать этот термин побудило следующее обстоятельство. М. Склодовская-Кюри, несомненно, хорошо знала жизнь и творчество своего соотечественника великого поэта Адама Мицкевича (1798—1855), пламенного борца за освобождение Польши... Когда Мицкевич служил учителем в уездном училище в Ковно, один из его друзей, Томаш Зап, органи-

зовал в Вильно «Общество лучистых». Он считал, что от каждого добродетельного человека исходят лучи, благотворно влияющие на окружающих. Добродетельность понималась в смысле латинской *virtus*, то есть как доблесть, мужество». Мицкевич в одном из своих произведений посылал «лучам приветственное слово...». Очень может быть, что с «лучистыми» строками поэта как-то связано и «лучистое» название элемента № 88.

Чем же важен и чем интересен для нас радий?

«Изучение и использование радиоактивных свойств Ra сыграло огромную роль в исследовании строения атомного ядра и явления радиоактивности. Химические методы, разработанные при выделении из руд соединений Ra и изучении их свойств, легли в основу методов радиохимии».

В этих двух фразах, взятых из краткой энциклопедии «Атомная энергия», сосредоточено в самой общей форме то главное, чем интересен для нас радий, чем славен этот элемент. Можно утверждать, что если бы три четверти века назад не был открыт элемент радий, то вряд ли наш век называли бы атомным. Проследим же историю элемента № 88 — историю его служения науке.

История служения науке

1898 год, ноябрь — декабрь. Открытие радия.

Как ни странно, более точная дата этого открытия, в отличие от даты открытия полония, не известна. Судя по сохранившимся лабораторным журналам, к началу ноября 1898 г. Пьер и Мария Кюри уже знали «о существовании активного вещества, осаждаемого серной кислотой и отличного от полония». Название «радий», правда с вопросительным знаком, впервые появился в записи, сделанной рукой Пьера Кюри и датированной 17 ноября:

«Итак, сульфат радия растворяется в SO_4H_2 лучше, чем сульфат бария?»

Затем в записях журнала месячный перерыв, о причинах которого мы можем только гадать. Следующая запись сделана лишь 18 декабря. В какой-то из дней между 17 ноября и 18 декабря к супругам Кюри пришла уверенность в том, что, кроме полония, урановая смолка содержит и радий.

Первое сообщение «О новом сильно радиоактивном веществе, содержащемся в смоляной обманке», датировано 26 декабря 1898 г. Вот его аннотация:

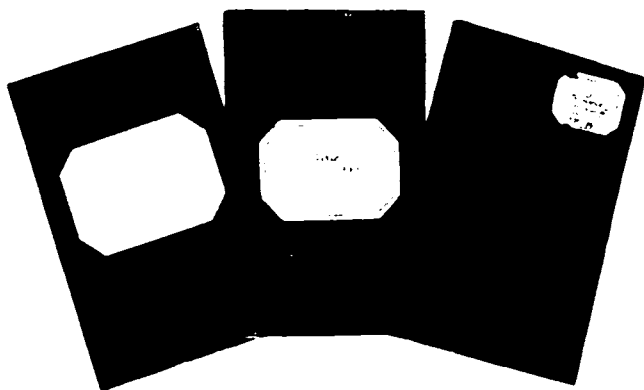
«Открытие сильно радиоактивного вещества, сопутствующего бария. Демарсэ обнаружил новую линию в спектре, интенсивность которой возрастает с увеличением активности. Для этого вещества предлагается название «радий».

Два новых химических элемента — полоний и радий — таков итог первого года совместной работы супругов Кюри по проблеме радиоактивности (первая рабочая тетрадка была начата 16 декабря 1897 г., за год и девять дней до сообщения об открытии радия). Но это было только начало их титанического труда. Новые элементы дали знать о себе излучением, намного более активным, чем излучение урана. Пьер и Мария Кюри были убеждены в том, что открыли новые элементы. Но «чтобы заставить химиков согласиться с этим мнением, необходимо было новые элементы выделить».

1899—1901 годы. Работа с радием продолжается.

«...Пьер Кюри сосредоточился на исследовании свойств радия, а я продолжала химическую обработку, с тем чтобы получить чистые соли радия. Мне приходилось обрабатывать сразу по двадцати килограммов исходного вещества, из-за чего наш сарай был заставлен большими чанами с осадками и жидкостями; это был изнурительный труд — переносить сосуды, переливать жидкости и часами разме-

Три тетради — знаменитые лабораторные дневники супругов Кюри. Здесь впервые записаны символы новых элементов — полония и радия



плавить железным прутом кипящую массу в чугунном котле. Я извлекала из руды радионесный барий, который в виде хлорида подвергался фракционной кристаллизации. Радий накапливался в наименее растворимых фракциях, и эта процедура должна была привести к выделению чистого хлористого радия».

Так пишет об этом времени Мария Склодовская-Кюри. Чистые радиевые препараты еще не были получены, но не следует думать, что эти годы не принесли ученым ничего, кроме каторжного труда. Получая все более и более концентрированные препараты радия, они открыли:

наведенную радиоактивность, вызванную радием;
влияние излучения на некоторые химические процессы;
эффект свечения сильно радиоактивных препаратов.

«Особенно радовались мы,— пишет Мария Склодовская-Кюри,— когда обнаружили, что все наши обогащенные радием продукты самопроизвольно светятся. Пьер Кюри, мечтавший о том, чтобы они оказались красивого цвета, должен был признать, что эта неожиданная особенность доставила ему радость. Несмотря на тяжелые условия работы, мы чувствовали себя очень счастливыми».

Радий становится знаменит, в какой-то мере даже моден; к супругам Кюри пришла известность. Очень важно, что в этих условиях они остались самими собой. Вновь обратимся к книге о Пьере Кюри, написанной Марией:

«Пьер Кюри занял позицию самую бескорыстную и самую щедрую. В согласии со мной он отказался извлекать материальные выгоды из нашего открытия. Поэтому мы не взяли никакого патента и опубликовали, ничего не скрывая, все результаты наших исследований, равно как и способ извлечения радия...»

Это обстоятельство не могло не сказаться на развитии исследований в области радиоактивности. Ученые разных стран стали изучать препараты радия и продукты его распада. Это принесло новые открытия. В 1899 г. молодой французский физик, один из немногих помощников супругов Кюри, Андре Дебьерн открыл новый радиоактивный элемент актиний. В январе 1900 г. английский ученый А. Дорн сообщил об открытии эманации радия — газообразного радиоактивного вещества, оказавшегося новым элементом радоном. В мае 1900 г. открыто излучение радия, подобное рентгеновским X-лучам (гамма-излучение).

Цепная реакция выдающихся открытий в ядерной физике началась и развивалась неудержимо.

1902 год. Супруги Кюри получили, наконец, первый дециграмм чистого хлористого радия.

На этом образце впервые был определен атомный вес радия. По измерениям Марии Кюри он оказался равен 225,9— поразительно точно! Сейчас известно, что радий из урановой руды — это изотоп с массовым числом 226.

В том же году было открыто самопроизвольное выделение тепла радием — это сделал Пьер Кюри. А в ноябре того же года Эрнест Резерфорд и Фредерик Содди выдвинули теорию радиоактивного распада и сформулировали закон радиоактивных превращений.

«В частности, можно установить, что радий — потомок урана, а полоний — потомок радия», — писала Мария Кюри.

1903 год. Лавина открытий — больших и малых — все нарастала.

В частности, из Англии поступило сообщение (его авторы У. Рамзай и Ф. Содди) об открытии гелия в продуктах излучения радия — так пришло в физику представление о природе альфа-излучения. (Факт существования излучения двух видов — α и β — обнаружен в 1899 г. Резерфордом.)

В этом же году за выдающиеся исследования в области радиоактивности Пьеру и Марии Кюри вместе с Анри Беккерелем присуждается Нобелевская премия по физике. (Нобелевскую премию по химии — и тоже в основном за радий — Мария Кюри получит в 1911 г.)

Из Нобелевской речи Пьера Кюри: «Можно думать, что в преступных руках радий станет очень опасным, и здесь уместно задать вопрос, заинтересовано ли человечество и дальнейшем раскрытии секретов природы, достаточно ли оно созрело для того, чтобы с пользой применить полученные знания, не могут ли они повлиять отрицательно на будущее человечества? Пример открытий Нобеля знаменателен: мощные взрывчатые вещества позволили осуществить замечательные работы, но одновременно — в руках великих преступников (в другом переводе «преступных властителей») — они представляют ужасное средство уничтожения, которое влечет народы к войне. И отношусь к числу тех, кто вместе с Нобелем думает, что человечество извлечет из новых открытий больше блага, чем зла...»

1903 год знаменателен еще и тем, что в этом году впервые исследования радия и радиоактивности начаты в Рос-

сии. Летом этого года профессор физики Московского университета Алексей Петрович Соколов (1854—1928) установил, что углекислый газ минерального источника «Нарзан» радиоактивен, а около пятигорского фонтана воздух понижен. В дальнейшем А. П. Соколов и его сотрудники исследовали радиоактивность других минеральных вод Кавказа, лечебных грязей, воздуха. В университете А. П. Соколов читал курс «Радиоактивность», но практические занятия по этому курсу ему удалось организовать только через десять лет. А двумя годами раньше он основал радиологическую лабораторию в Москве. К тому времени подобные лаборатории уже появились в Томске и Одессе.

Кроме того, в Петербурге, в Минералогической лаборатории, практическим изучением радиоактивных минералов начали заниматься В. И. Вернадский и К. А. Ненадкевич.

Лаборатория А. П. Соколова знаменита еще и тем, что в ней впервые исследовали радиоактивность ферганской руды — той самой, из которой в 1921 г. были получены первые советские концентрированные препараты радия. 1904—1906 годы.

Исследование Пьером Кюри (совместно с А. Лабордом) радиоактивности минеральных вод и газов, выделяемых минеральными источниками. Начало исследования физиологического действия лучей и эманации радия (совместно с Беккерелем).

В 1906 г. во Франции основана первая радиологическая клипическая лаборатория. Двумя годами раньше появился первый радиевый завод. Основал этот завод Арме де Лиль, который субсидировал также новый журнал «Радий» — первое издание, целиком посвященное проблемам радиоактивности.

В 1906 г. 19 апреля не стало Пьера Кюри.

Его жизнь оборвал несчастный случай. Мария Склодовская-Кюри продолжает работу одна. Она становится преемницей Пьера на кафедре физики в Сорбонне, первой женщиной-профессором одного из самых знаменитых университетов мира...

За несколько месяцев до трагического происшествия в сад у дома супругов Кюри пробрался не в меру любопытный американский репортер. Он застал Марию врасплох, и ей пришлось давать очередное интервью. Репортера интересовало буквально все: сведения о юности

Марии, аппетит и наклонности ее дочерей, психология женщины, посвятившей себя науке, — и меньше всего сама наука. Тогда Мария Склодовская-Кюри, прерывая назойливые расспросы, впервые произнесла фразу, которую часто повторяла впоследствии: «В науке мы должны интересоваться вещами, а не личностями».

Зная об этом принципе, автор этих заметок стремился вывести на передний план «вещи» — вещества, события, факты. Тем не менее и «вещи», и неизменно сдержанные строки из документов очень многое рассказывают о «личностях», о двух в высшей степени незаурядных личностях — о таланте и исключительной работоспособности, об упорстве и бескорыстии. И о человечности во всех смыслах этого слова.

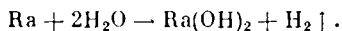
Почти постоянно связанная с радием работа Марии Склодовской-Кюри продолжалась еще 28 лет. 4 июля 1934 г. Мария Склодовская-Кюри умерла от лучевой болезни.

Но вернемся к истории элемента № 88.

1910 год. Марии Кюри и Андре Дебьерну удалось получить металлический радий.

Он был получен электролизом из водного раствора, в котором находилось 0,106 г RaCl_2 . Были применены ртутный катод и анод, сделанный из сплава платины с иридием. Полученную амальгаму радия нагрели до 700°C в струе водорода, чтобы отогнать ртуть.

Радий оказался серебристо-белым довольно легким металлом с плотностью около 6 г/см^3 . И не очень тугоплавким — точка плавления около 700°C (по более поздним измерениям — 960°). На воздухе радий быстро чернел, взаимодействуя с азотом и образуя нитрид Ra_3N_2 . Оказалось, что по химической активности элемент № 88 заметно превосходит щелочноземельные металлы. В частности, он бурно разлагает воду по реакции



На Всемирной брюссельской выставке 1958 г. в павильоне Франции демонстрировалась одна из рабочих тетрадок Пьера и Марии Кюри. Рядом стоял и «щелкал» счетчик Гейгера. Тетрадь оставалась радиоактивной и через 80 лет после того, как была заполнена. На снимках — две странички из этой тетради. На этих страничках впервые рукой Пьера Кюри записан символ радия. Под автографами — «радиоавтографы» этих же страниц.

Будни и практика

На этом, собственно, заканчивается наиболее яркий период истории элемента № 88. В истории радиоактивности будет еще одно бурное двадцатилетие — 30—40-е годы нашего века, когда цепная реакция открытий сделает свой второй виток. Но эти открытия в основном будут связаны уже с другими элементами, прежде всего с ураном.

А что же радий? Можно сказать, что после 1910 г. для него начались будни. Его стали использовать довольно широко. Радиевые препараты применяли для лечения злокачественных опухолей и других тяжелых заболеваний. Соли радия вводили в состав светящихся красок. Немногим позже гамма-излучение радия впервые попытались применить для дефектоскопии металлических изделий. Делались радиевые эталоны единиц радиоактивности. Позже, после открытия нейтрона (1932 г., Д. Чедвик), появились радий-бериллиевые источники нейтронов. Продолжались исследования свойств самого радия и его соединений.

Но с годами, по мере развития ядерной физики и атомной техники, радий постепенно был отодвинут на второй план. Другие радиоактивные элементы и изотопы оказались более приемлемыми и для гамма-дефектоскопии, и для радиотерапии. (Кобальт-60, применяемый ныне для этих целей, намного дешевле и доступнее радия.)

Другие менее опасные излучатели пришли и в производство светящихся красок. Радий-бериллиевые и радон-бериллиевые источники нейтронов тоже постепенно сошли со сцены: появились более совершенные.

Лишь в качестве эталонов радиоактивности соли радия не утратили своих позиций. И еще — как источник радона.

Последнее большое событие в истории элемента № 88 произошло в 1967 г. Практически одновременно в знаменитых лабораториях Дубны и Беркли были получены нейтроно-дефицитные изотопы радия с массовыми числами от 206 до 214. До этого времени были известны лишь изотопы с массовыми числами 213 и от 218 до 230.

Все эти изотопы оказались короткоживущими альфа-излучателями с периодами полураспада от 0,4 до 15 секунд. А самый долгоживущий изотоп радия — тот самый радий-226, который открыли супруги Кюри, — имеет период полураспада 1600 лет.

Радиевые институты

Итак, радий отошел на второй план. Тем не менее и в наши дни в мире активно работает несколько радиевых институтов.

Пьер Кюри до конца своих дней мечтал об организации в Париже Института радия. Такой институт был организован лишь в 1913 г. Он состоял из двух отделений — радиоактивной лаборатории под руководством Марии Склодовской-Кюри и лаборатории биологических исследований и радиотерапии, первым руководителем которого был видный французский медик Клод Реге. Этот институт существует и поныне.

В 1922 г. был основан Радиевый институт в Ленинграде, его первым директором был академик В. И. Вернадский. В этом институте, в отличие от парижского, наряду с физико-химическими отделениями и лабораторией, ведущей

Институт радия в Париже. Вид с улицы Пьера и Марии Кюри



медико-биологические исследования, есть отдел, занимающийся геохимией радиоактивных элементов и минералов.

Третий радиевый институт — преимущественно медицинского, радиологического профиля — был основан в Варшаве в 1932 г. Сейчас он называется Онкологическим институтом и носит имя Марии Склодовской-Кюри. Еще один радиевый институт работает в Вене.

Как добыли советский радий

Так уж случилось, что история радия всегда драматична...

В конце прошлого века Ферганскую долину пересекала Среднеазиатская железная дорога и начались поиски полезных ископаемых в ее окрестностях. В 1900 г. профессор петербургского Горного института И. А. Антипов сообщил, что в двух образцах кальцита, привезенного из этих мест, он обнаружил следы медного уранита, одного из минералов урана. Вместе с К. А. Ненадкевичем Антипов исследовал минералы этого месторождения (Тюя-Муюнского), и в 1913 г. в докладе учрежденной незадолго до того Комиссии по исследованию месторождений радиоактивных минералов было сказано: «Руды на радий (в Туркестане) представляются совершенно исключительными по своему составу». И в том же 1913 г. в Берлине (!) было учреждено Международное акционерное общество для извлечения туркестанского радия. Оно начало вывозить драгоценную руду, и лишь первая мировая война прекратила этот узаконенный грабеж.

Лишь после Великой Октябрьской революции радием занялись всерьез. В 1918 г. было принято решение об организации завода и лабораторий для извлечения радия.

Государственный запас драгоценного элемента (в виде руды) находился в Петрограде. Шла война, на город наступали белые. Было решено эвакуировать радиевое сырье в Березники. Вагоны, груженные ферганской рудой, сопровождал химик Л. Н. Богоявленский, который сумел сохранить ценное сырье и в декабре 1918 г., когда Березники были заняты войсками Колчака. Однако попытка организовать производство радиевых препаратов на Березниковском заводе оказалась неудачной. Первые миллиграммы препаратов советского радия были получены на Бондюжском заводе под руководством И. Я. Башилова и В. Г. Хлопина в конце 1921 г.

АКТИНИЙ



Есть лишь одна причина, по которой элемент № 89 — актиний — интересует сегодня многих. Этот элемент, подобно лантану, оказался родоначальником большого семейства элементов, в которое входят все три кита атомной энергетики — уран, плутоний и торий. Это не заслуга актиния, но тем не менее его место в периодической системе особое.

Впрочем, заметим сразу же, что ни в одной из работ Д. И. Менделеева, связанных с открытием и развитием периодического закона, нет сколько-нибудь серьезных рассуждений об элементе, который должен занять в таблице 89-ю клетку. Более того, даже в последних прижизненных изданиях «Основ химии», вышедших уже в XX в., актинию уделено всего несколько строк, да и то лишь в дополнениях к 21-й главе. Менделеев упоминает о сходстве актиния с торием и о том, что этот элемент «выделяется с торием и осаждается ранее его как от серноватистой соды, так и от перекиси водорода». И все! Пожалуй, ни одному из открытых к тому времени элементов не уделено в «Основах химии» так мало места. Для этого были причины.

Причины

Спустя десять лет после открытия актиния знаменитый английский физик Фредерик Содди остроумно систематизировал комплекс накопленной к тому времени информации об элементе № 89. Вот он:

«Атомный вес — неизвестен; средняя продолжительность жизни — неизвестна; характер излучения — не испускает лучей; материнское вещество — неизвестно; исходным веществом, вероятно, является уран; продукт распада — радиоактиний» *.

То обстоятельство, что открытие элемента № 89 в 1899 г. было все-таки признано свершившимся, часть историков науки объясняет некоторой причастностью к это-

* Изотоп тория с массой 227 и периодом полураспада 18,17 суток.

му делу супругов Пьера и Марии Кюри и их непрекращаемым авторитетом во всем, что связано с радиоактивностью.

В хронологической таблице открытия элементов актиний стоит сразу же после полония и радия. В октябре 1899 г. о нем сообщил французский химик Андрэ Дебьерн, один из немногих добровольных помощников Пьера и Марии Кюри в их исследованиях радиоактивных элементов.

Об этом ученом в нашей стране знают немногие и немного. Попробуем хотя бы в малой степени восполнить этот пробел. Дебьерн стал сотрудником супругов Кюри, будучи совсем молодым человеком: ему было около 25 лет. Самое большое его открытие — актиний. Кроме того, он вместе с Марией Склодовской-Кюри получил в 1910 г. первый образец металлического радия. В том же году они подтвердили открытие полония. После смерти Марии Склодовской-Кюри Дебьерн заведовал Лабораторией имени Пьера Кюри в парижском Институте радия.

В записях Марии Склодовской-Кюри сохранились такие строки: «Около 1900 г. Пьер Кюри познакомился с молодым химиком Андрэ Дебьерном, работавшим препаратом у профессора Фриделя, который очень ценил его как ученого. На предложение Пьера заняться радиоактивностью Андрэ Дебьерн охотно согласился: он принял исследование нового радиоэлемента, существование которого подозревалось в группе железа и редких земель. Он открыл этот элемент, названный актинием (подчеркнуто в оригинале.— *Ред.*). Хотя Андрэ Дебьерн работал в химико-физической лаборатории Сорбоннского университета, руководимого Жаном Перреном, он часто заходил к нам в сарай, вскоре став очень близким другом и нашим, и доктора Кюри *, а впоследствии и наших детей».

Что же сделал этот молодой химик осенью 1899 г.?

Исследуя остатки урановой смолки, из которой уже были удалены и радий и полоний, он обнаружил слабое излучение. Значит, знаменитая смолка содержала еще один новый элемент? Такое предположение после открытия радия и полония казалось естественным и неоспори-

* Имеется в виду отец Пьера.

мым. Дебьерн предложил назвать этот элемент актинием (от греческого $\alpha\chi\tau\iota\varsigma$ — «излучение, свет») по аналогии с радием. Были предприняты попытки выделить новый элемент, но они оказались безуспешными, и Дебьерн вместе с супругами Кюри сосредоточился на радии.

Спустя год с небольшим из такой же содержащей редкие земли фракции урановой смолки получил сильно излучающий раствор немецкий исследователь Ф. Гизель. Ему даже удалось (это стоило колоссального труда) освободить этот раствор от многих примесей, получить относительно чистый излучатель — по сути дела, первый препарат актиния. Но этого Гизель не знал: он считал, что открыл новый элемент, и назвал его эманием. Но вскоре была доказана идентичность эмания и актиния, и новый элемент «не состоялся».

Самое необычное здесь, наверное, то, что элемент, названный «излучающим» (так дословно переводится название «актиний»), в действительности не мог быть открыт по его излучению. Как теперь известно, самый долгоживущий природный изотоп актиния ^{227}Ac в подавляющем большинстве случаев распадается, испуская очень мягкие, малоэнергичные бета-лучи. Регистрирующая аппаратура, существовавшая на рубеже XIX и XX вв., не могла уловить это излучение. Нельзя было с ее помощью и зарегистрировать те редкие (примерно 1,2%) случаи, когда эти ядра распадались, испуская альфа-частицы. И Дебьерн, и Гизель открыли элемент № 89 не по его собственному излучению, а по излучению дочерних продуктов: по сути дела, они наблюдали излучение изотопа уже известного тория.

Но новая активность ассоциировалась с лантаном и его семейством. В таблице Менделеева было свободное место для аналога лантана — тяжелого радиоактивного элемента III группы. Сюда и определили актиний. И не ошиблись.

Следствия

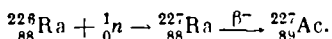
Актиний действительно подобен лантану. У них очень сходные химические свойства: общая валентность (3+), близкие атомные радиусы (1,87 и 2,03 Å), почти идентичное строение большинства соединений. Как и у лантана, большинство солей актиния окрашено в белый

цвет; окись As_2O_3 тоже. А то, что актиний превосходит лантан по химической активности, вполне естественно. Это более тяжелый металл-аналог: валентные электроны циркулируют дальше от ядра. Впрочем, когда речь идет о валентности лантана, актиния и их семейств, еще вопрос, — какие электроны самые главные...

Но, сообщив читателю эти сведения, мы явно забежали вперед. Рассказывать о соединениях прежде, чем о физических свойствах самого элемента, как минимум неприлично. А физические свойства актиния достоверно определены были лишь в 50-х годах, и на то тоже были причины.

Актиний есть в природе. Он, его главный и самый долгоживущий изотоп ^{227}Ac , образуется в процессе распада урана-235. Количество получающегося актиния настолько мало, что этот элемент определенно входит в десятку редчайших элементов Земли. Его содержание в земной коре определяется десятиллиардными долями процента. Подсчитано, что во всех земных минералах содержится лишь 2600 т актиния, а радия (сверхтрудность добычи которого известна не только из трудов Кюри, но и из стихов Маяковского) — примерно 40–50 млн. т.

Извлечение актиния из природных источников (урановых минералов) еще больше осложняется его крайним сходством с элементами редкоземельного семейства. Известный французский радиохимик М. Гайсинский писал: «В некоторых процессах актиний отделяется от лантана, а в других следует за лантаном. Однако при фракционной кристаллизации двойных нитратов лантаноидов с магнием или марганцем актиний не выделяется в первой фракции перед лантаном, а концентрируется между неодимом и самарием. Эта аномалия пока не объяснена. В настоящее время предпочтительным методом получения актиния считается облучение радия нейтронами». Здесь происходит вот что:



Очевидно, что разделить двухвалентный радий и трехвалентный актиний легче, чем выделить тот же актиний из смеси лантана и его аналогов. А период полураспада радия-226 невелик — всего 41 минута. Поэтому быстрее и дешевле всего (если здесь вообще уместно говорить о дешевизне) получать актиний из сверхдрагоценного ра-

дня. Именно этим путем получили чистые препараты элемента № 89, на которых и были определены его основные свойства. Элементный актиний оказался серебристо-белым металлом, довольно тяжелым (плотность чуть больше 10 г/см^3) и весьма химически активным. Его температура плавления, определенная экспериментально, $1040 \pm 50^\circ \text{C}$, а температура кипения, рассчитанная теоретически, около 3200°C .

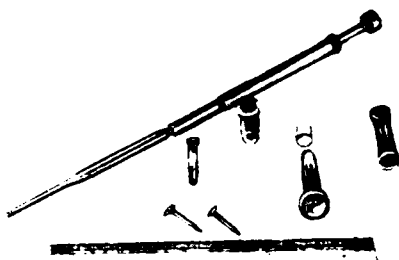
На воздухе актиний окисляется до As_2O_3 . Кстати, металлический актиний (в миллиграммовых количествах) сумели получить двумя способами: восстанавливая AsCl_3 парами калия при 350°C и из трифторида, действуя на него паробразным литием. В последнем случае понадобилась более высокая температура — за 1000°C , но полученные образцы были чище.

Изотопов актиния сейчас известно 24, три из них встречаются в природе. Это сравнительно долгоживущий актиний-227, актиний-228 (он же мезоторий-II) с периодом полураспада 6,13 часа и актиний-225 с периодом полураспада около 10 суток. Остальные изотопы — искусственные: большинство из них получено при бомбардировке тория различными частицами.

Последствия

Практическое использование актиния ограничивается источниками нейтронов. Нейтроны в них образуются при облучении бериллия-9 альфа-частицами. А дают альфа-частицы дочерние продукты актиния-227. Есть основания

Для работы с микроколичествами радиоактивных веществ, в том числе с соединениями актиния, радиохимики пользуются специальной и часто весьма миниатюрной лабораторной посудой — такой, как на этой фотографии



полагать, что актиний-бериллиевые нейтронные источники отнюдь не самые лучшие и не самые экономичные из устройств такого назначения.

Но это не значит, что актиний бесполезен. Науке, и прежде всего ядерной физике, изучение актиния дало многое. Заметим сразу же, что актинометрия (важный раздел геофизики) так же мало связана с исследованиями актиния, как и актинии (обитатели моря) или актиномицины (антибиотики). Но на актинии держится знаменитая актиноидная теория Г. Сиборга, и если актинии могут существовать без актиния, то не будь этого элемента не было бы и этой теории. Элемент франций тоже не был бы открыт, если бы не актиний. Точнее, если бы актиний-227 не распадался двояко и не превращался иногда (в среднем в 12 случаях из 1000) во франций-223.

Изучение этого элемента еще принесет науке немало нового. Физики, например, до сих пор не могут объяснить, почему самый известный и самый изученный изотоп элемента № 89 — актиний-227 имеет непостоянный период полураспада. Полученный из радия искусственным путем или образующийся при альфа-распаде чистого протактиния-231, он имеет период полураспада 21,8 года, а выделенный из актинийсодержащих минералов — намного меньше. Химики продолжают спорить о возможности существования соединений одновалентного актиния. Вроде бы, по существующим представлениям об электронной конфигурации его атома, должны быть такие соединения, а получить их никак не удается!

Одним словом, актиний еще не скоро будет считаться прекрасно изученным «хрестоматийным» элементом. Пока же, как светлячок из знаменитого детского рассказа, «он — живой и светится». Светится, правда, не так ярко, как радий, но светится...

ТОРИЙ



Торий — один из немногих радиоактивных элементов, открытых задолго до появления самого понятия «радиоактивность».

Любопытно, что название этого элемента появилось на тринадцать лет раньше, чем он был в действительности открыт. Подобное случается не часто.

Сначала было имя

Выдающегося шведского ученого Йенса Якоба Берцелиуса справедливо называли некоронованным королем химиков первой половины XIX столетия. Человек энциклопедических знаний и превосходный аналитик, Берцелиус работал очень плодотворно и почти никогда не ошибался. Авторитет его был так высок, что большинство химиков его времени, прежде чем обнародовать результат какой-либо важной работы, посылали сообщение о ней в Стокгольм, к Берцелиусу. В его лаборатории были определены атомные веса большинства известных тогда элементов (около 50), выделены в свободном состоянии церий и кальций, стронций и барий, кремний и цирконий, открыты селен и торий. Но именно при открытии тория непогрешимый Берцелиус совершил две ошибки.

В 1815 г., анализируя редкий минерал, найденный в округе Фалюн (Швеция), Берцелиус обнаружил в нем окись нового элемента. Этот элемент был назван торием в честь всемогущего древнескандинавского божества Тора. (По преданию, Тор был коллегой Марса и Юпитера одновременно — богом войны, грома и молнии.)

Прошло десять лет, прежде чем Берцелиус обнаружил свою ошибку: вещество, которое он считал окисью тория, на самом деле оказалось фосфатом уже известного иттрия.

«Похоронив» торий, Берцелиус же его «воскресил». Через три года из Норвегии ему прислали еще один редкий минерал, который теперь называют торитом (ThSiO_4). Торит содержит до 77% окиси тория ThO_2 . Обнаружить столь явный компонент Берцелиусу не составило особого труда. Исследовав выделенную землю, Берцелиус убедился, что

это окись нового элемента, к которому и перешло название «торий».

Получить чистый металлический торий Берцелиусу не удалось. Правда, он восстановил калием фтористые соединения нового элемента и получил серый металлический порошок, сильно загрязненный примесями. Из-за этих примесей произошла вторая ошибка, вернее, серия ошибок при описании свойств элементного тория.

Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 г. другим известным шведским химиком — первооткрывателем скандия Ларсом Фредериком Нильсоном.

Следующее важное событие в истории элемента № 90 произошло в 1898 г., когда независимо друг от друга и практически одновременно Мария Склодовская-Кюри и немецкий ученый Герберт Шмидт обнаружили, что торий радиоактивен. Склодовская-Кюри отметила тогда же, что активность чистого тория даже выше активности урана.

Именно радиоактивность — основная причина нынешнего повышенного интереса к элементу № 90. Торий все шире используется в атомной энергетике как сырье для получения первичного ядерного горючего; но не будем забегать вперед.

...кроме радиоактивности

Совершенно очевидно, что первое знакомство с торием не сулило человечеству ничего особенного. Обычный серо-белый металл, довольно тугоплавкий (температура плавления 1750°C), но малопрочный и очень неустойчивый к действию коррозии. К примеру, в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия. Следовательно, в качестве конструкционного материала или основы для конструкционных материалов торий не представлял интереса.

Вскоре выяснилось, что добавки тория упрочняют сплавы на основе железа и меди, но никаких особых преимуществ перед другими легирующими элементами торий не имел. Прошло много лет, прежде чем легирование торием приобрело практическое значение. В авиационной и оборонной технике наших дней широко используются многокомпонентные сплавы на основе магния. Наряду с цинком, марганцем, никелем в их состав входят торий и редкоземельные элементы. Торий заметно повышает прочность и жаростойкость этих легких сплавов, из которых делают

ответственные детали реактивных самолетов, ракет, электронных устройств...

Сейчас торий используют и как катализатор — в процессах органического синтеза и крекинга нефти, а также при получении жидкого топлива из угля. Но все это, если можно так выразиться, приобретения XX в. В XIX же веке выход в практику нашло лишь одно соединение элемента № 90 — его двуокись ThO_2 . Ее применяли в производстве газонакаливаемых сеток.

В конце XIX в. газовое освещение было распространено больше, чем электрическое. Изобретенные видным австрийским химиком Карлом Ауэром фон Вельсбахом колпачки из окислов церия и тория увеличивали яркость и преобразовывали спектр пламени газовых рожков — свет их становился ярче, ровнее.

Из двуокиси тория — соединения весьма тугоплавкого — пробовали делать и тигли для выплавки редких металлов. Но, выдерживая высочайшие температуры, это вещество частично растворялось во многих жидких металлах и загрязняло их. Потому тигли из ThO_2 широкого распространения не получили.

Источники тория

Вероятно, разговор о практическом применении тория был бы вообще беспредметным, если бы человечество располагало лишь торием, заключенным в торите. Минерал этот очень богат, но редок, так же как и другой богатый ториевый минерал — торнанит $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, содержащий от 45 до 93% ThO_2 .

Однако еще в конце прошлого века при участии Ауэра фон Вельсбаха на Атлантическом побережье Бразилии были начаты разработки монацитовых песков. Минерал монацит — важнейший источник и редкоземельных элементов, и тория. В общем виде формулу этого минерала обычно пишут так: $(\text{Ce}, \text{Th})\text{PO}_4$, но он содержит, кроме церия, еще и лантан, и празеодим, и неодим, и другие редкие земли. А кроме тория — уран.

Торий в монаците, как правило, содержится от 2,5 до 12%. Богатые монацитовые россыпи, помимо Бразилии, есть в Индии, США, Австралии, Малайзии. Известны и жильные месторождения этого минерала — на юге Африки.

Упомянувшиеся выше торит и торнанит (и разновид-

ность последнего — ураноторианит) тоже считаются промышленными минералами тория, но их доля в мировом производстве этого элемента совершенно незначительна. Самое известное месторождение ураноторианита находится на острове Мадагаскар.

Считать торий очень уж редким металлом было бы неправильно. В земной коре его $8 \cdot 10^{-4}\%$, примерно столько же, сколько свинца. Но ториевое сырье — это всегда сырье комплексное.

С пляжа на комбинат

Монацит — минерал прочный, устойчивый против выветривания. При выветривании горных пород, особенно интенсивном в тропической и субтропической зонах, когда почти все минералы разрушаются и растворяются, монацит не изменяется. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами — цирконом, кварцем, минералами титана. Волны морей и океанов довершают работу по разрушению и сортировке минералов, накопившихся в прибрежной зоне. Под их влиянием происходит концентрирование тяжелых минералов, отчего пески пляжей приобретают темную окраску. Так на пляжах формируются монацитовые россыпи. Но, естественно, и там монацитовый песок перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым... Поэтому первая стадия производства тория — получение чистого монацитового концентрата.

Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Полученный таким образом концентрат содержит 95–98% монацита. После этого начинается самое сложное. Отделение тория чрезвычайно затруднено, поскольку монацит содержит элементы, по свойствам близкие к торию, — редкоземельные металлы, уран... Расскажем о выделении тория в самых общих чертах.

Прежде всего минерал «вскрывают». Для этого в промышленных условиях монацит обрабатывают горячими концентрированными растворами серной кислоты или едкого натра. Образующиеся в первом случае сульфаты то-

рия, урана и редких земель растворимы в воде. В случае же щелочного вскрытия ценнейшие компоненты монацита остаются в осадке в виде твердых гидроокисей, которые затем превращают в растворимые соединения. «Отлучение» урана и тория от редких земель происходит на следующей стадии. Сейчас для этого в основном используют процессы экстракции. Чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют несмешивающимся с водой трибутилфосфатом. Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной рекстракции. При определенных условиях торий из органического растворителя перетягивается в водный раствор азотной кислоты, а уран остается в органической фазе. Хотим еще раз подчеркнуть, что здесь описана лишь принципиальная схема — на практике все обстоит значительно сложнее.

После того как торий отделен, нужно превратить его соединения в металл. Распространены два способа: восстановление двуокиси ThO_2 или тетрафторида ThF_4 металлическим кальцием и электролиз расплавленных галогенидов тория. Обычно продуктом этих превращений бывает ториевый порошок, который затем спекают в вакууме при $1100-1350^\circ \text{C}$.

Многочисленные сложности ториевого производства усугубляются необходимостью надежной радиационной защиты.

Торий и наука о радиоактивности

Радиоактивность — важнейшее свойство тория. Но первые же глубокие исследования этого явления на новом объекте дали неожиданные результаты. Радиоактивность тория отличалась странным непостоянством: хлопнет ли дверь, чихнет или закурит экспериментатор — интенсивность излучения меняется. Первыми натолкнулись на эту странность, начав работу с торием, два молодых профессора Мак-Гиллского университета в Монреале — Э. Резерфорд и Р. Б. Оуэнс. Они очень удивились, когда после тщательного проветривания лаборатории радиоактивность тория стала вовсе незаметной! Радиоактивность зависит от движения воздуха?!

Естественно было предположить, что активность «сдувается» с тория потому, что в процессе распада образуется радиоактивный газообразный продукт. Он был обнаружен,

изучен и назван эманацией тория, или тороном. Сейчас это название употребляется сравнительно редко: торон больше известен как изотоп радон-220.

Вскоре, в 1902 г., в той же монреальской Мак-Гиллской лаборатории Ф. Содди выделил из раствора ториевой соли еще один новый радиоактивный продукт — торий-Х. Торий-Х обнаруживали везде, где присутствовал торий, но после отделения от тория интенсивность его излучения быстро падала. Менее чем за четыре дня она уменьшилась вдвое и продолжала падать в полном соответствии с геометрической прогрессией! Так в физику пришло понятие о периоде полураспада. Позже было установлено, что торий-Х представляет собой сравнительно, короткоживущий изотоп радий-224.

Со временем были обнаружены достаточно многочисленные продукты алхимических превращений тория. Резерфорд изучил их, установил генетические связи. На основе этих исследований им был сформулирован закон радиоактивных превращений, а в мае 1903 г. ученый предложил схему последовательных распадов естественного радиоактивного ряда тория.

Торий оказался родоначальником довольно большого семейства. «Родоначальник», «семейство» — эти слова привнесены здесь не ради образа, а как общепринятые научные термины. В своем семействе торий можно было бы назвать еще и патриархом: он отличается наибольшим долголетием в этом ряду. Период полураспада тория-232 (а практически весь природный торий — это изотоп ^{232}Th) 13,9 млрд. лет. Век всех «отпрысков знатного рода» несравненно короче: самый долгоживущий из них — мезоторий-I (радий-228) имеет период полураспада 6,7 года. Большинство же изотопов ториевого ряда «живет» всего дни, часы, минуты, секунды, а иногда и миллисекунды. Конечный продукт распада тория-232 — свинец, как и у урана. Но «урановый» свинец и «ториевый» свинец не совсем одно и то же. Торий в конце концов превращается в свинец-208, а уран-238 — в свинец-206.

Постоянство скорости распада и совместное присутствие в минералах материнских и дочерних изотопов (в определенном радиоактивном равновесии) позволили еще в 1904 г. установить, что с их помощью можно измерять геологический возраст. Первым эту идею высказал один из светлейших умов своего времени — Пьер Кюри.

Торий радиоактивный

Предыдущую часть нашего рассказа можно было бы несколько высокопарно, но в общем точно назвать «служение радиоактивного тория чистой науке». Но науке положено поворачиваться лицом к практике. Первая попытка использовать на практике радиоактивность тория была предпринята в 1913 г. Его «дитя» — мезоторий стали применять в производстве светящихся красок, которыми наносили цифры на циферблаты часов. Спустя несколько лет обнаружили, что со временем циферблаты перестают светиться (причину мы знаем: относительно малое время жизни мезотория). Но не это стало причиной спешного изгнания мезотория из лакокрасочного производства: в 20-х годах заметно увеличилась смертность среди рабочих, выписывавших кисточками цифры на циферблатах. Патологоанатомы констатировали накопление мезотория в костях погибших. Выяснилось, что, как многие рисовальщики, рабочие заостряли концы кисточек губами. При этом они проглатывали за год до 1,75 г краски и с ней почти 10 мг мезотория...

Но мезоторий все-таки не сам торий. А как обстоит дело с ним? Как ни странно, поступление тория в желудочно-кишечный тракт (тяжелый металл, к тому же радиоактивный!) не вызывает отравления. Объясняется это тем, что в желудке — кислая среда, и в этих условиях соединения тория гидролизуются. Конечный продукт — нерастворимая гидроокись тория, которая выводится из организма. Острое отравление способна вызвать лишь нереальная доза в 100 г тория...

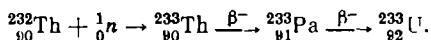
Выходит, что «вкусать» торий не столь опасно, как дорого: упомянутое количество элемента № 90 стоит около четырех долларов. И все же есть торий не следует даже очень богатым людям. Чрезвычайно опасно попадание тория в кровь. В этом, к сожалению, люди убедились не сразу.

В 20—30-х годах при заболеваниях печени и селезенки для диагностических целей применяли препарат «торотраст», включавший окись тория. Врачи, уверенные в нетоксичности ториевых препаратов, прописывали торотраст тысячам пациентов. И тут начались неприятности. Несколько человек погибли от заболевания кроветворной системы, у некоторых возникли специфические опухоли.

Оказалось, что, попадая в кровь в результате инъекций, торий осаждает протеин и тем способствует закупорке капилляров. Отлагаясь в костях близ кроветворных тканей, природный торий-232 становится источником гораздо более опасных для организма изотопов — мезотория, тория-228, торона... Естественно, что торотраст был спешно изъят из употребления.

Как видим, первые попытки применить радиоактивный торий на практике закончились неудачно. Элементом первостепенной важности, стратегическим металлом торий стал лишь после второй мировой войны.

Как и всякий четно-четный изотоп (четное число протонов и нейтронов), торий-232 не способен делиться тепловыми нейтронами и быть ядерным горючим. Но под действием тех же нейтронов с торием происходит вот что:



А уран-233 — отличное ядерное горючее, поддерживающее цепную реакцию.

Уран-233 имеет некоторые преимущества перед другими видами ядерного горючего: при делении его ядер выделяется больше нейтронов. Каждый нейтрон, поглощенный ядром плутония-239 или урана-235, дает 2,03—2,08 новых нейтронов, а урана-233 — намного больше — 2,37!

Применение тория в качестве ядерного горючего затруднено прежде всего тем, что в побочных реакциях образуются изотопы с высокой активностью. Главный из таких загрязнителей, уран-232, — альфа- и гамма-излучатель с периодом полураспада 73,6 года. Тем не менее ториевые ядерные реакторы есть.

Пока расход металлического тория в атомных реакторах намного меньше, чем урана. Его использованию препятствует и то обстоятельство, что торий дороже урана. Уран легче выделить. Некоторые рудные урановые минералы (уранинит, урановая смолка) — это простые окислы урана. У тория таких простых минералов (имеющих серьезное промышленное значение) нет. А попутное выделение из редкоземельных минералов, как мы уже знаем, осложнено сходством тория с элементами семейства лантана.

Тем не менее о ториевой ядерной энергетике следует думать всерьез. Запасы этого элемента только в редкозе-

мельных рудах втрое превышают все мировые запасы урана. Это неминуемо приведет к увеличению роли ториевого ядерного горючего в энергетике будущего.

Соединения тория

Поскольку ранее речь шла почти исключительно о тории и продуктах его распада, здесь мы коротко расскажем о важнейших соединениях элемента № 90. Впрочем, эпитет «важнейшие», видимо, не совсем уместен: только одно соединение элемента № 90 — его двуокись ThO_2 имеет самостоятельное применение, остальные же важны лишь для науки и... для производства тория.

Белый тугоплавкий порошок двуокиси тория имеет структуру флюорита. Его получают при сжигании тория. То же самое вещество ThO_2 образует защитную пленку на корродирующемся, окисляющемся тории. ThO_2 — соединение довольно прочное и весьма термостойкое. Достаточно сказать, что остаток сгоревшей калильной сетки газового фонаря представляет собой в основном двуокись тория.

Существование двух других кислородных соединений элемента № 90 остается дискуссионным. Моноокись тория ThO , видимо, все-таки существует. В литературе описана ее кристаллическая решетка, аналогичная решетке хлористого натрия. Под действием перекиси водорода образуется перекись тория, которой раньше приписывали формулу Th_2O_7 . Сейчас установлено, что состав этого вещества значительно сложнее, поскольку в его молекулу входят и захваченные из раствора анионы.

Нерастворимое в воде соединение состава $\text{Th}(\text{OH})_4$ имеет щелочной характер и потому, растворяясь в кислотах, не растворяется в щелочах. Начинает выпадать в осадок уже при pH 3,5, в том время как гидроокиси трехвалентных редких земель получают лишь при pH 7—8. Это свойство используют для грубого разделения редкоземельных элементов и тория.

Известно довольно много галогенидов тория: три хлорида, три бромиды, три иодида и фторид (валентности тория в этих соединениях: 4+, 3+ и 2+). Хлориды и фторид бесцветны, бромиды и иодиды желтого цвета. Безводный тетрахлорид очень гигроскопичен. Для практики наиболее важны фторид ThF_4 и иодид ThI_4 . Первый ис-

пользуют для получения тория электролизом и для растворения его в азотной кислоте: чистый торий в чистой HNO_3 не растворяется, необходима добавка фторида. Тетрафторид же используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90°C это соединение способно к термической диссоциации: $\text{ThI}_4 \rightarrow \text{Th} + 2\text{I}_2$.

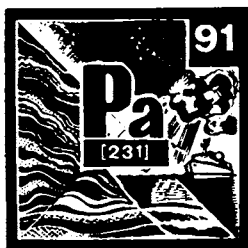
При нагревании тория в атмосфере водорода до $400\text{--}600^\circ\text{C}$ образуется его гидрид ThH_2 . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при $250\text{--}320^\circ\text{C}$ происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава Th_4H_{15} . Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория.

А получить его в чистом виде очень важно. В зависимости от чистоты предел прочности металлического тория на растяжение варьирует от 15 до 29 кг/мм^2 ($150\text{--}290\text{ МН/м}^2$), а твердость еще больше. Чистый торий — тяжелый (плотность $11,72\text{ г/см}^3$), достаточно тугоплавкий металл серебристо-белого цвета. Но чтобы увидеть истинный цвет и блеск тория, нужно процарапать черную окисную пленку, которой он, подобно многим другим металлам, защищается от воздействия химически активных компонентов атмосферы. Но, в отличие, скажем, от алюминия, в руки торий не возьмешь: при работе с ним необходимо соблюдать правила радиационной безопасности...

Производство и потребление тория растут достаточно быстрыми темпами и сейчас измеряются, по-видимому, сотнями тонн. Известно, что в 1975 г. общее потребление тория в США составляло 50 тонн, а спустя три года той же стране только на неэнергетические нужды потребовалось без малого 30 тонн тория...

Роль этого элемента в нашей жизни с годами становится все значимее.

ПРОТАКТИНИЙ



Протактиний — один из немногих элементов, существование которых предсказано почти за полвека до его открытия...

Протактиний — один из немногих элементов с двойственным химическим характером: в одних случаях, в одном валентном состоянии, он подобен элементам V группы индий и танталу, а в других — актиноидам...

Протактиний — один из немногих элементов, которые пока намного дороже золота...

Протактиний — один из немногих элементов, которые пока не нашли практического применения.

Три открытия одного элемента

Располагая химические элементы в периодической системе, Д. И. Менделеев оставлял, как известно, пустые места для еще не открытых элементов. Осталось свободным и место между торием и ураном — двумя самыми тяжелыми из всех известных тогда элементов. Предположив, что атомный вес нового элемента будет около 235, а химические свойства аналогичны свойствам тантала, Менделеев назвал его экатанталом.

Экатантал оказался протактинием.

Первые сообщения об открытии протактиния появились в 1917 г. В некоторых книгах * название этого элемента переводится как «первый луч», однако эта трактовка представляется слишком буквальной и оттого неточной.

История открытия элемента № 91 — одна из страниц истории поисков радиоактивных элементов и изотопов в природе. Поэтому ее нельзя рассматривать в отрыве от истории других радиоактивных элементов, прежде всего актиния.

Протактиний почти одновременно обнаружили О. Ган и Л. Мейтнер в Германии и Ф. Содди и Дж. Крэнстон в

* См., в частности, книгу Г. Г. Диогенова «История открытия химических элементов» (М., 1960).

Англии. Новый элемент был открыт при химической переработке минералов урана, точно так же, как полоний, радий, актиний. Протактиний нашли в одной из фракций урановой смолки, содержавшей тантал. Недаром Менделеев называл этот элемент экатанталом!

И тогда же обнаружилась связь этого элемента с открытым несколькими годами раньше актинием. Обе группы первых исследователей протактиния обнаружили изотоп, который, испуская альфа-частицы, превращался в актиний. Отсюда и название элемента № 91. Протактиний значит «предшествующий актинию». Греческое *πρῶτος* — это не только «первый», но и «исходный», «начальный».

Так был обнаружен самый долгоживущий изотоп элемента № 91 — протактиний-231 с периодом полураспада около 35 000 лет. Но не этот изотоп протактиния был открыт первым.

Еще в 1913 г. К. Фаянс и С. Гёрлинг обнаружили среди продуктов распада урана короткоживущий изотоп с периодом полураспада чуть больше минуты. Полагая, что открыт новый элемент, ученые назвали его «бrevий» (от латинского *brevis* — «короткий»), т. е. короткоживущий. Гав и Мейтнер, пытаясь изучить химию brevия, обнаружили его сходство с танталом. Однако исследовать этот элемент достаточно глубоко им не удалось прежде всего из-за малого времени жизни brevия. Доказать, что бре-



На этой микрофотографии (увеличено примерно в 60 раз) показаны кристаллы одного из немногих точно идентифицированных соединений элемента № 91 — протактинийфтористого калия K_2PuF_7 .

вий — менделеевский экатантал, тогда не смогли, и этот продукт распада урана стали именовать ураном X_{11} . Лишь спустя несколько лет было доказано, что брейвий, он же уран X_{11} , — природный изотоп протактиния с массовым числом 234.

Получается, что первооткрывателями протактиния были не О. Ган и Л. Мейтнер, а К. Фаянс и О. Гёрлинг...

Спустя еще несколько лет, в 1921 г., протактиний-234 вошел в историю науки. При его детальном изучении Отто Ган открыл явление ядерной изомерии.

Суть этого явления состоит в том, что некоторые радиоактивные ядра способны распадаться двояко — разными способами или с разными периодами полураспада. У протактиния-234 большинство ядер, испуская бета-частицы (период полураспада 1,17 минуты), сразу же превращается в уран-234. Однако одно ядро из тысячи (точнее, 13 из 10 000) избирает другой путь. Испустив гамма-квант, оно превращается в новое ядро, тоже бета-активное, но отличающееся от прочих ядер протактиния-234 более низким уровнем энергии. Такое ядро более стабильно, и у этой разновидности протактиния-234 период полураспада равен 6,7 часа.

Нужно ли говорить, что работа, предпринятая Ганом, потребовала исключительной тщательности. Как и другие первые исследователи протактиния, он работал с исчезающе малыми (исчезающе — во всех смыслах этого слова) количествами элемента, вернее, его соединений, точно не идентифицированных.

Только в 1927 г. американский радиохимик А. Гроссе приготовил первые два миллиграмма чистой окиси протактиния Ra_2O_3 . А спустя еще семь лет А. Гроссе и М. Агрус сумели получить уже 100 мг Ra_2O_3 и выделить из них металлический протактиний. Тогда и узнали, что цвет этого металла светло-серый и что на воздухе протактиний, подобно алюминию, отгораживается от мира (или от окисления в массе) защитной пленкой окиси.

Ra_2O_3 — самое устойчивое и, пожалуй, наиболее изученное из соединений элемента № 91. Этот окисел белого цвета хорошо растворяется в плавиковой кислоте, но не растворяется в азотной и соляной.

До сих пор известно немного соединений протактиния, состав которых установлен точно. Тому есть причины, и главная из них — склонность очень многих соединений

элемента № 91 к гидролизу. В водной среде они существуют в самых разнообразных формах — ионных, коллоидных, полимерных. Форма нахождения протактиния в растворе зависит не только от начального состава раствора, но и от того, каким способом и как давно этот раствор приготовлен.

Нередко протактиний вообще исчезает из раствора: многие его соединения сорбируются стенками стеклянных сосудов.

Не случайно этот элемент считается одним из самых трудных для исследования. В довершение всего — та двойственность химического характера протактиния, о которой упоминалось вначале.

В современной менделеевской таблице протактиний занимает место в отдельной строке, но это, если можно так выразиться, самый неактиноидный актиноид.

Актиноид или *d*-элемент?

До появления актиноидной концепции Г. Сиборга протактиний занимал в таблице Менделеева то самое место, которое было оставлено для экатантала. Для этого были все основания. Выделен из танталовой фракции — раз. Образует окисел, аналогичный пятиокисям тантала и ниобия, — два. Большинство достоверно изученных соединений пятивалентного протактиния — галогениды, оксигалогениды, фторпротактинаты, подобны соответствующим соединениям тантала — три. Тем не менее сейчас в таблице Менделеева протактиний, так же, впрочем, как и торий с ураном, вынесен в отдельную графу актиноидов. В чем дело?

Как известно, химические свойства элементов определяются прежде всего строением наружных электронных оболочек атомов. Но не всегда. У элементов побочных подгрупп происходит заполнение «дополнительными» электронами предпоследней оболочки, обозначаемой латинской буквой *d*. Отсюда относительное сходство всех переходных металлов (они же *d*-элементы) независимо от группы. Еще больше сходство элементов, в атомах которых происходит заполнение следующей, *f*-оболочки; примером тому редкое единообразие свойств лантаноидов. В седьмом периоде следовало ожидать, что начиная с элемента № 89, актиния, «лишний» электрон пойдет в предпоследнюю, *6d*-оболочку. Так, собственно, и происходит. Однако уже

у следующего элемента, тория, девятый электрон вклинивается в предыдущую, $5f$ -оболочку. То же и у протактиния... Так с позиций актиноидной концепции объясняется нынешнее местонахождение элемента № 91 в таблице Менделеева.

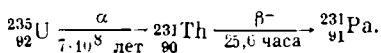
Но не все, что логично объясняется, хорошо согласуется с опытом. Протактиний весьма плохо следует правилам, принятым в актиноидном семействе. Если для большинства этих элементов наиболее характерна валентность $3+$, то протактиний чаще всего пятивалентен, а в трехвалентном состоянии до сих пор не получен. Известны, правда, соединения четырехвалентного протактиния, которые получают с помощью восстановителей в атмосфере водорода или инертного газа. Эти соединения подобны аналогичным соединениям некоторых лантаноидов и актиноидов в четырехвалентном состоянии. Этот факт оправдывает размещение элемента № 91 во втором «интерпериодическом узле» менделеевской таблицы.

Двойственность химического поведения протактиния: то он ведет себя как типичный d -элемент, подобный ниобию и танталу, то как актиноид — нашла объяснение. Разница энергий у электронов $5f$ - и $6d$ -уровней в его атомах очень мала — меньше, чем у других актиноидов (исключая торий). Электроны этих слоев могут легко переходить с одного уровня на другой, меняя электронную конфигурацию атома и, следовательно, химические свойства элемента.

По свидетельству Гленна Сиборга, протактиний — «один из самых капризных и неуловимых элементов», и, видимо, под этими словами охотно подписался бы любой химик, имевший когда-либо дело с элементом № 91.

Порожденный ураном

По сравнению с возрастом Земли — $4,5 \cdot 10^9$ лет — время жизни любого изотопа протактиния очень мало. Первичный протактиний, образовавшийся в период формирования нашей планеты, уже давно распался, вымер. Тем не менее протактиний в природе есть. Его очень немного, порядка $10^{-10}\%$. Этот протактиний (изотоп ^{231}Pa) порожден распадом урана-235. Схема здесь такая:



Этот процесс идет постоянно, поэтому протактиний-231 постоянно присутствует во всех рудах, содержащих уран. Но поскольку продолжительность жизни протактиния-231 в 22 000 раз меньше, чем урана-235, у цифр, отражающих содержание этих изотопов в земной коре, та же пропорция.

А доля порождающего протактиний урана-235 в природной смеси изотопов этого элемента всего 0,7%. Вот почему протактиний принадлежит к числу наименее распространенных на Земле элементов.

В этом расчете, разумеется, не учтен другой природный изотоп протактиния с массовым числом 234 — бывший брейвий. Но на точности расчета это обстоятельство никак не отразилось: слишком уж малó время жизни этого изотона. Заметим только, что и он — продукт распада ядер урана.

Кроме этих двух изотопов протактиния, сейчас известны еще 17 с массовыми числами от 216 до 238 и периодами полураспада от долей секунды до нескольких дней. Все они образуются искусственным путем в цепочках радиоактивных распадов, идущих при облучении урана-238 и тория-232 протонами, дейтронами или альфа-частицами.

Об источниках протактиния

Существуют источники протактиния реальные, но бесперспективные, и перспективные, но еще нереальные. Отсюда должно быть ясно, почему протактиний до сих пор не нашел практического применения. Исключительная труднодоступность (радия в урановой руде больше, чем протактиния), недостаточная изученность, отсутствие (по сегодняшним критериям) каких-либо выдающихся свойств... И в довершение всего — токсичность, примерно в 250 миллионов раз превышающая токсичность синильной кислоты (последняя цифра выведена из сравнения допустимых концентраций содержания этих веществ в воздухе).

Известно, что в 1955 г. во всех химических лабораториях мира было всего лишь около трех граммов протактиния. Позже его стали получать больше, но не из урановых руд, а из так называемых эфирных шламов, выпадавших при экстракции урана эфиром из азотнокислых растворов. Только на одном из английских урановых заводов (до того,

как он перешел на другую технологию извлечения урана) скопилось около 60 т такого шлама, значительно более богатого протактинием, чем любая урановая руда. Но и этот протактиний был баснословно дорог: его себестоимость составляла примерно 3 тыс. долларов за грамм. А поскольку в урановой промышленности всего мира наблюдается устойчивая тенденция к переработке и использованию бедных руд, природные источники протактиния практически бесперспективны.

Но тут естественно возникает вопрос: стоит ли говорить о перспективности (или бесперспективности) протактиниевого сырья? Чего ради получать этот капризный, токсичный, бесполезный элемент?

Прежде всего ради науки: изучение протактиния продолжается, и это не чья-то прихоть. Несколько лет назад был предложен и развит метод датирования океанических осадков по соотношению в них протактиния-231 и тория-230 (иония); этот метод дал ценные для науки результаты. Уже поэтому протактинием стоит заниматься. И потом... Торий тоже был «безработным» элементом, и германий тоже, и многие другие элементы.

А еще протактиний стоит изучать ради будущего. Известно, что из протактиния-231 сравнительно несложно (при облучении нейтронами) получить искусственный изотоп урана с массовым числом 232. Элемент, порожденный ураном, сам порождает уран. А уран-232 — перспективный альфа-излучатель, способный конкурировать с плутонием-238 и полонием-210, используемыми в земной и космической технике в качестве автономных источников энергии. Подсчитано, что удельное энерговыделение урана-232 примерно в девять раз больше, чем у плутония-238, а периоды полураспада этих изотопов близки. Уже поэтому нельзя считать бесперспективным протактиний, ибо простейший путь к урану-232 лежит через протактиний-231.

Искусственным путем протактиний-231 можно получать в количествах, значительно больших, чем добывалось и добывается его из урана. «Сырье» для этого есть — изотопы тория с массовыми числами 230 и 232. Вероятнее всего, протактиний-231 будут получать в энергетических реакторах с ториевым циклом как побочный продукт при производстве одного из ядерных горючих — урана-233. Полагают, что такие реакторы будут играть важную роль в энергетике близкого будущего.

УРАН



Элемент № 92 занимает в современной жизни особое место. Главный элемент атомной энергетики и сырье для получения другого главного энергетического элемента — плутония, он причастен ко многим большим открытиям XX в. Уран оказал серьезное влияние и на многие аспекты нашего бытия, далекие от науки, в частности на международную политику.

Этот элемент заслуживает особого внимания, и потому мы посвятили ему три рассказа: первый — историко-философского плана, второй — технико-технологического и третий — рассказ участника одного из самых важных открытий, связанных с ураном.

I. ЧЕТЫРЕ ЭТАПА ПОЗНАНИЯ

Цепную реакцию можно услышать. В ответственный момент пуска уранового реактора импульсы со счетчиков, регистрирующих нарастание нейтронного потока, попадают на мощный динамик — «щелкун». Поначалу щелчки идут не регулярно, с большими интервалами. Потом звучание «щелкуна» начинает напоминать мерную работу метронома. Затем реакция набирает силу — щелчки становятся частыми, как барабанная дробь. А еще через несколько секунд они сливаются в сплошной гул: мощность реакции «выходит на плато» (если судить по форме графика).

Исследования урана развивались, подобно порождаемой им цепной реакции. Вначале сведения о его свойствах, как и первые импульсы цепной реакции, поступали с большими перерывами, от случая к случаю.

Первая важная дата в истории урана — 1789 г., когда немецкий натурфилософ и химик Мартин Генрих Клапрот восстановил извлеченную из саксонской смоляной руды золотисто-желтую «землю» до черного металлоподобного вещества. В честь самой далекой из известных тогда планет (открытой Уильямом Гершелем восемью годами раньше) Клапрот, считая новое вещество элементом, назвал его ураном.

Пятьдесят лет уран Клапрота числился металлом. Только в 1841 г. француз Эжен Пелиго доказал, что, несмотря на характерный металлический блеск, уран Клапрота не элемент, а окисел UO_2 . Пелиго удалось получить настоящий уран — тяжелый металл серо-стального цвета.

Следующий важный шаг в изучении урана сделал в 1874 г. Д. И. Менделеев. Опираясь на разработанную им периодическую систему, он поместил уран в самой дальней клетке своей таблицы. Прежде атомный вес урана считали равным 120. Великий химик удвоил это значение. Через 12 лет предвидение Менделеева было подтверждено опытами немецкого химика Циммермана.

«Для меня лично, — писал позже Менделеев, — уран весьма знаменателен уже потому, что играл выдающуюся роль в утверждении периодического закона, так как перемена его атомного веса вызвана была признанием закона и оправдана действительностью, а для меня (вместе с атомными весами Ce и Be) служила пробным камнем общности периодического закона».

На этом, собственно, заканчивается первый этап истории элемента № 92. Его знали, исследовали, а некоторые его соединения использовали в производстве стекла и фарфора как красители. И только.

Систематические исследования урана начались с 1896 г., после открытия радиоактивности Анри Беккерелем. Напомним коротко эту очень известную историю: без нее рассказ об элементе № 92 будет неполным.

В конце 1895 г. Вильгельм Рентген опубликовал сообщение о проникающем излучении, названном им X-лучами. Открытие сразу же приобрело известность. На заседании Парижской академии наук 20 января 1896 г. всемирно известный математик Анри Пуанкаре зачитал полученное от Рентгена письмо и высказал некоторые соображения по поводу его открытия. Рентгеновские лучи возникали в люминесцирующем пятне стеклянной вакуумной трубки, в том месте, куда падали катодные лучи. Пуанкаре допускал, что X-лучи могут возникать и без помощи катодных, что они сопровождают фосфоресценцию вообще. Однако эта идея требовала экспериментальной проверки. Самой подходящей кандидатурой для такого рода исследований был 43-летний профессор физики Антуан Анри Беккерель.

Изучение фосфоресценции было семейной традицией Беккерелей, ею занимались его дед и отец. Ни у кого



Кладка первого атомного реактора, построенного под руководством Энрико Ферми в Чикаго. Первый в мире атомный реактор на уране был пущен в 1942 г.

в Париже не было такой коллекции фосфоров, как у Беккереля. Были в ней, в частности, кристаллы уранилсульфата калия, которые ярко светились в темноте после выдержки на свету. С ними он и начал экспериментировать.

Беккерель выдерживал на свету тонкие кристаллы, положенные поверх фотопластинок, завернутой в черную бумагу. Между урановым препаратом и защитной бумагой он помещал металлические кольца, считая, что возбуждаемые солнечным светом X-лучи легко пройдут сквозь бумагу, но будут задержаны металлом. В этом случае на пластинке должна появиться кольцевая тень. Опыты оказались успешными: после проявления на пластинке четко просматривались очертания кольца.

Как и Рентген, Беккерель решил прежде всего изучить проникающую способность невидимого излучения. Эта работа требовала многих опытов. Менялись металлические кольца, их расположение, время выдержки на солнце. Но в конце февраля настали ненастные дни, и приготовленные для опытов препараты и пластинки остались в ящике профессорского стола. Первого марта вновь засияло солнце, но пунктуальнейший Беккерель поставил фоновый опыт — «старые» пластинки пошли в проявитель. Силуэты урановых препаратов и металлических колец оказались даже более четкими, чем в прежних экспериментах. Стало ясно, что проникающее излучение никак не связано с фосфоресценцией, что оно существует независимо ни от чего — был бы уран. Или его соединение.

Так свершилось основополагающее открытие ядерной физики — открытие радиоактивности.

Вскоре Беккерель, а затем и другие физики установили, что интенсивность излучения пропорциональна числу атомов урана, содержащихся в препарате, и не зависит от того, в какое химическое соединение они входят. Больше урана — сильнее излучение. Правда, было одно исключение: урановая смоляная руда излучала сильнее, чем чистый уран. Это обстоятельство привело к выдающимся открытиям Пьера и Марии Кюри. Найденные ими новые элементы — радий и полоний оказались продуктами распада урана.

На какое-то время радий затмил уран. Но работа с этим элементом продолжалась.

В 1899 г. Резерфорд обнаружил, что излучение урановых препаратов неоднородно, что есть два вида излу-

ния — альфа- и бета-лучи. Они несут различный электрический заряд; далеко не одинаковы их пробег в веществе и ионизирующая способность. Чуть позже, в мае 1900 г., Поль Вийар открыл третий вид излучения — гамма-лучи...

Впрочем, бета-частицы — ядерные электроны — и жесткое электромагнитное излучение — гамма-лучи, засвечивающие фотопластинку, вылетают из урановых препаратов лишь потому, что в них, помимо урана, есть другие излучатели — его дочерние продукты. Природным же изотопам урана свойственны лишь два вида распада: альфа-распад, когда от ядра урана отпочковывается ядро гелия, и самопроизвольное (спонтанное) деление. Последнее случается очень редко — примерно с одним ядром из миллиона распавшихся; без какого-либо вмешательства извне ядро разваливается на две примерно равные части.

Однако этот вид распада был обнаружен лишь много лет спустя — в 1939 г., когда в цепной реакции открытий, связанных с ураном, уже явно прослушивалась дробь военных барабанов.

К концу первой трети нашего века казалось, что все свойства элемента № 92 уже изучены вдоль и поперек. Но это только казалось.

В 1934 г. Энрико Ферми начал систематически бомбардировать химические элементы нейтронами — частицами, открытыми Дж. Чедвиком в 1932 г. В результате этой операции в уране появлялись неизвестные прежде радиоактивные вещества. Ферми и его сотрудники считали, что им посчастливилось открыть трансурановые элементы. Но не все разделяли их оптимизм. Известный немецкий радиохимик Ида Ноддак в статье «Об элементе № 93» писала: «Можно с одинаковыми основаниями считать, что в ядерном взаимодействии, вызываемом нейтронами, протекают реакции, отличные от тех, которые наблюдались прежде при воздействии протонов и альфа-частиц. Возможно, что при бомбардировке нейтронами тяжелые ядра урана делятся на несколько больших осколков — изотопов известных элементов».

Предостережение Иды Ноддак не подействовало. Вера в трансураны все-таки превалировала над верой в возможность деления тяжелых ядер нейтронами. А подорвать одну веру и укрепить другую могли только целенаправленные опыты. В тот год их никто не сделал, и на следующий год, и через год тоже.

Целых четыре года опытные радиохимики пытались найти трансурановые элементы среди продуктов нейтронного обстрела. Эти тщетные попытки кончились в 1938 г., когда немецкие химики Отто Ган и Фриц Штрассман после долгих и тщательных исследований установили, что в результате нейтронной бомбардировки урана образуются продукты с химическими свойствами бария и лантана, причем это были не радий и не активий. Что это могло означать? Ган и Штрассман не сделали окончательного вывода. Они либо не знали, либо забыли о скептической статье Ноддак.

16 января 1939 г. в английском журнале «Nature» появилось письмо Лизе Мейтнер и Отто Фриша, объяснявших результаты Гана и Штрассмана. В нем говорилось о распаде ядра на две части, впервые были начертаны слова «деление ядер», оценивалась энергия, освобождающаяся в процессе развала атомного ядра.

Статьи Гапа и Штрассмана, Мейтнер и Фриша знаменовали новый этап в изучении свойств урана. После их появления цепная реакция познания элемента № 92 набрала силу. Почти во всех физических лабораториях мира ставились опыты по расщеплению уранового ядра. Многие ученые подтвердили правильность выводов Мейтнер и Фриша. Одним из первых был Фредерик Жолио. Французский физик напес на поверхность фольги тонкий урановый слой и поместил получившуюся мишень в счетчик заряженных частиц. Когда к счетчику подносили источник нейтронов, возникали мощные импульсы: осколки деления ионизовали газ, которым была заполнена камера счетчика. По степени ионизации определили энергию осколков. Она оказалась огромной: при делении одного атома урана высвобождалось примерно 200 млн. эв — столько же энергии освобождается при окислении нескольких миллионов атомов углерода.

Спустя несколько месяцев экспериментально подтвердилось предположение теоретиков о том, что расщепление урана сопровождается испусканием дополнительных нейтронов. Стало ясно: подобно горению, ядерная реакция может поддерживаться сама собой. До открытия деления ученые скептически относились к возможности освоения ядерной энергии в ближайшие 100—200 лет.

Теперь взгляды на перспективы ее практического при-

менения резко изменились. Тысячи ученых занялись исследованиями урана, но поток информации об уране разом иссяк: все было засекречено.

Расщепление уранового ядра и открытие цепной реакции деления не подвели итог каскаду великолепных, ни с чем не сравнимых открытий. «Заключительным аккордом» стало открытие спонтанного деления ядер урана (К. А. Петржак и Г. Н. Флеров, 1939—1940 гг., Ленинград).

Великие открытия 30-х годов легли в основу современной ядерной физики и атомной энергетики. Они позволили глубже понять строение атома. В нейтронных потоках урановых реакторов в наши дни тоннами накапливаются элементы, в десятки раз более ценные, чем золото. В каком-то смысле уран сыграл роль философского камня, о котором грезили поколения алхимиков.

Вместе с тем поток больших открытий, связанных с ураном, практически иссяк. В наши дни исследования урана носят скорее прикладной, чем фундаментальный характер. Оцениваются они не золотыми нобелевскими медалями, а другой, можно сказать, стратегической мерой, где в знаменателе стоят затраченные миллиарды, а в числителе — энергетическая мощь современного мира.

Цепная реакция открытий «вышла на плато». В сплошном гуле частностей даже самое чуткое ухо не улавливает чего-либо из ряда вон выходящего.

Знаменитая курчатовская палатка. В ней шли первые опыты с ядерным горючим



Сегодня естественно взглянуть на уран глазами инженера и, если хотите, потребителя. Но это — тема особого разговора.

II. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

После цепи замечательных открытий наступила пора решения сложнейших технических и технологических проблем. Нужно было в невиданных доселе масштабах добывать урановую руду, наладить металлургию нового важнейшего металла, из металла приготовить сплавы, стойкие к радиационным воздействиям и достаточно прочные, чтобы можно было готовить из них реакторные тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы). А еще нужно было научиться разделять изотопы элемента № 92, научиться работать с источниками радиоактивности, превосходящими во много раз естественную радиоактивность всего вещества нашей планеты, очищать облученный уран от осколков деления и вновь пускать его в дело...

Ниже и пойдет речь о решении этих инженерных проблем. Но прежде — о земных запасах элемента № 92, его минералах и рудах.

Земной уран

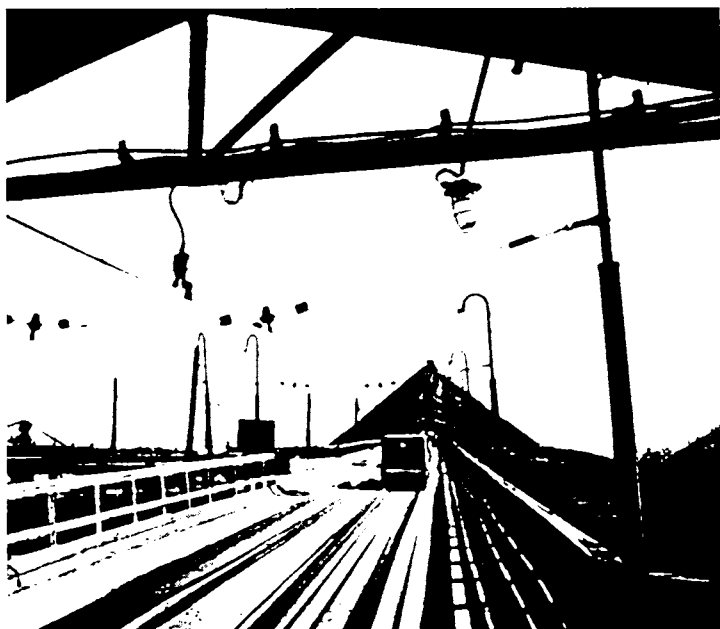
До пуска первых ядерных реакторов урановые руды добывали в основном для извлечения из них радия. Мизерные количества урановых соединений использовали в некоторых красителях и катализаторах. Когда из элемента, не имеющего почти никакого промышленного значения, уран превратился в стратегическое сырье № 1, началась настоящая охота за его рудами. Чуть ли не все уголки земного шара были обследованы на уран, благо свойства его соединений — радиоактивность и способность светиться в ультрафиолетовых лучах — сами подсказали принципы конструирования новых чувствительных поисковых приборов, обладающих к тому же достаточно высокой избирательностью.

Впрочем, еще до того, как открыли деление ядер урана нейтронами, было определено его содержание во многих горных породах, чтобы выяснить их абсолютный возраст. Оказалось, что средняя концентрация урана в земной коре довольно велика — $3 \cdot 10^{-4} \%$. Это значит, что урана на Земле больше, чем серебра, висмута, ртути...

В некоторых распространенных породах и минералах содержание урана значительно выше этой средней величины. Так, в тонне гранита — около 25 г элемента № 92. Полная энергия этих 25 г эквивалентна теплосодержанию 125 т каменного угля. Поэтому (а еще потому, что во всем мире наблюдается устойчивая тенденция к использованию все более бедных урановых руд) можно полагать, что со временем гранит станут считать одним из видов минерального топлива.

Всего в относительно тонком, двадцатикилометровом, верхнем слое Земли заключено около 10^{14} т урана. Количество громадное, способное удовлетворить все энергетические потребности человечества на многие тысячелетия. Энергия этого урана оценивается астрономической цифрой — $2,36 \cdot 10^{24}$ киловатт-часов. Это в миллионы раз больше, чем могут дать все разведанные и предполагаемые месторождения горючих ископаемых.

Урановая шахта



Подсчитано, что быстрое освобождение энергии урана, заключенного в земной коре, раскалило бы нашу планету до температуры в несколько тысяч градусов. К счастью, урановое тепло в толще Земли выделяется постепенно, по мере того как ядра урана и его дочерних продуктов проходят по длинной цепи радиоактивных превращений. О том, что этот процесс очень медленный, свидетельствуют периоды полураспада природных изотопов урана. Для урана-235 он равен $7 \cdot 10^8$ лет, для урана-238 — $4,47 \cdot 10^9$.

Как ни медленно выделяется урановое тепло, оно все-таки существенно подогревает Землю. Однако если бы в массе планеты концентрация урана была такой же, как в двадцатикилометровом верхнем слое, то температура Земли была бы намного выше существующей. Эти расчеты, подтвержденные прямыми измерениями (на больших глубинах вулканические породы беднее ураном), показывают, что по мере продвижения к центру Земли концентрация урана падает.

Минералы и руды

Несколько слов о минералах урана. Их известно много — около 200. Они разные по составу, происхождению и, конечно, далеко не все имеют промышленное значение. Минералы урана делят на первичные, образовавшиеся при формировании земной коры, и вторичные — те, что образовались на более поздних стадиях ее развития под действием тех или иных природных факторов.

Есть минералы урана окислы, есть силикаты, титанаты, тантало-ниобаты и т. д. Из первичных минералов-окислов наиболее известен настуран, он же урановая смолка или смоляная обманка. Обычно этому минералу приписывают формулу U_3O_8 , но в действительности состав настурана переменен, и более точной представляется формула $UO_{2,25}$. Обманкой этот минерал называют за переменчивость цвета: темно-серый, черный, зеленовато-черный... А смолкой — за то, что его зерна действительно похожи на капли застывшей смолы.

Из вторичных минералов распространен желто-зеленый отентит — гидратированный уранилфосфат кальция $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Не всякую породу, содержащую уран, считают рудой. Основной принцип классификации «руда — не руда» — процентное содержание урана в породе. Сегодня проход-

ной балл 0,1%, но иногда и в наши дни бывает выгодно извлекать уран из более бедных руд. Критерий здесь — экономическая целесообразность. В Южной Африке, например, извлекают уран из руд, содержащих всего 0,01% U. Но наряду с ураном эти руды содержат золото.

Часто урану в минералах сопутствуют другие полезные элементы — титан, тантал, редкие земли. Поэтому естественно стремление к комплексной переработке урансодержащих руд. А поскольку сам уран — элемент рассеянный и основная масса его сосредоточена в породах, содержащих 0,0025% U и меньше, будущее элемента № 92 связывают с бедными рудами.

Способов выделения урана из руд разработано великое множество. Причиной тому, с одной стороны, стратегическая важность элемента № 92, с другой — разнообразие его природных форм. Но каков бы ни был метод, каково бы ни было сырье, любое урановое производство включает три стадии: предварительное концентрирование урановой руды, выщелачивание урана и получение достаточно чистых соединений урана осаждением, экстракцией или ионным обменом. Далее, в зависимости от назначения получаемого урана, следует обогащение продукта изотопом ^{235}U или сразу же восстановление элементного урана.

Мемориальная доска на здании первого в СССР и в Европе атомного реактора



Обо всех этих стадиях мы расскажем подробнее, но прежде — об основах химии элемента № 92, ибо любая технология основывается на своеобразии свойств элемента № 92 и его соединений.

Третий из актиноидов

В таблице Менделеева, изданной в 30-х годах, уран занимал место в VI группе, и не без оснований: известно много соединений шестивалентного урана. Сейчас место урана — среди актиноидов, во втором «интерпериодическом узле» менделеевской таблицы, непосредственно под неодимом.

Уран не очень типичный актиноид, известно пять его валентных состояний — от 2+ до 6+. Некоторые соединения урана имеют характерную окраску. Так, растворы трехвалентного урана — красного цвета, четырехвалентного — зеленого, а шестивалентный уран — он существует в форме уранил-иона $(\text{UO}_2)^{2+}$ — окрашивает растворы в желтый цвет... Тот факт, что шестивалентный уран образует соединения со многими органическими комплексообразователями, оказался очень важным для технологии извлечения элемента № 92.

Характерно, что внешняя электронная оболочка ионов урана всегда заполнена целиком; валентные электроны находятся в предыдущем электронном слое, в подоболочке 5f. Если сравнивать уран с другими элементами, то очевидно, что больше всего на него похож плутоний. Основное различие между ними — большой ионный радиус урана. Кроме того, плутоний наиболее устойчив в четырехвалентном состоянии, а уран — в шестивалентном. Это помогает разделить их, что очень важно: ядерное горючее плутоний-239 получают исключительно из урана, балластного с точки зрения энергетики урана-238. Плутоний образуется в массе урана, и их надо разделить!

Впрочем, раньше нужно получить эту самую массу урана, пройдя длинную технологическую цепочку, начинающуюся с руды. Как правило, многокомпонентной, бедной ураном руды.

Путь от руды до урана

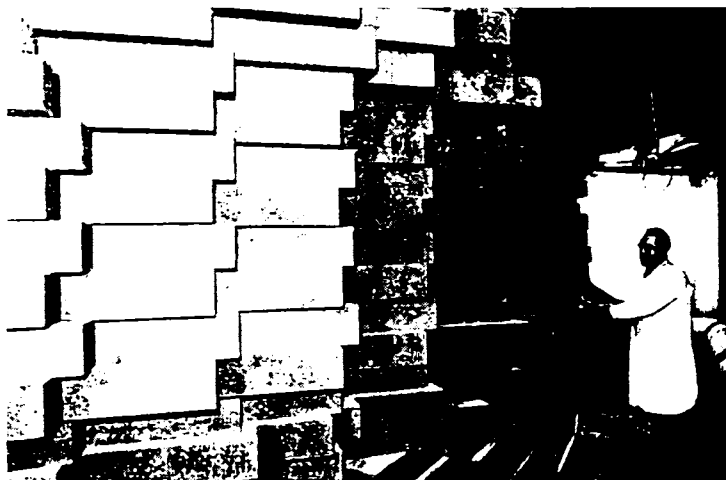
Самая первая стадия уранового производства — концентрирование. Породу дробят и смешивают с водой. Тяжелые компоненты взвеси осаждаются быстрее. Если порода

содержит первичные минералы урана, то они осаждаются быстро: это тяжелые минералы. Вторичные минералы элемента № 92 легче, в этом случае раньше оседает тяжелая пустая порода. (Впрочем, далеко не всегда она действительно пустая; в ней могут быть многие полезные элементы, в том числе и уран.)

Следующая стадия — выщелачивание концентратов, перевод элемента № 92 в раствор. На практике применяют кислотное и щелочное выщелачивание. Первое — дешевле, поскольку для извлечения урана используют серную кислоту. Но если в исходном сырье, как, например, в урановой смолке, уран находится в четырехвалентном состоянии, то этот способ неприменим: четырехвалентный уран в серной кислоте практически не растворяется. И либо нужно прибегнуть к щелочному выщелачиванию, либо предварительно окислять уран до шестивалентного состояния.

Не применяют кислотное выщелачивание и в тех случаях, если урановый концентрат содержит доломит или магnezит. Слишком много кислоты приходится тратить на

Графитовая кладка первого советского атомного реактора, сооруженного под руководством академика И. В. Курчатова



их растворение, и в этих случаях лучше воспользоваться едким натром.

Проблему выщелачивания урана из руд быстро и эффективно решает кислородная продувка. В нагретую до 150°C смесь урановой руды с сульфидными минералами подают поток кислорода. При этом из сернистых минералов образуется серная кислота, которая и вымывает уран.

Как видим, проблем и сложностей на этой стадии производства немало, но все они чисто инженерные или экономические, разрешимые и большей частью разрешенные. Химические же сложности только начинаются, и, как говорится, это еще цветочки...

Ягодки начинаются на следующем этапе, когда из полученного раствора нужно избирательно выделить уран. Современные методы — экстракция и ионный обмен — позволили решить и эту проблему. Но сложностей здесь было много.

Раствор содержит не только уран, но и другие катионы. Некоторые из них в определенных условиях ведут себя так же, как уран: экстрагируются теми же органическими растворителями, оседают на тех же ионообменных смолах, выпадают в осадок при тех же условиях. Поэтому для селективного выделения урана приходится использовать многие окислительно-восстановительные реакции, чтобы на каждой стадии избавляться от того или иного нежелательного попутчика. На современных ионообменных смолах уран выделяется весьма селективно.

Методы ионного обмена и экстракции хороши еще и тем, что позволяют достаточно полно извлекать уран из бедных растворов, в литре которых лишь десятые доли грамма элемента № 92.

После этих операций уран переводят в твердое состояние — в один из оксидов или в тетрафторид UF_4 . Но этот уран еще надо очистить от примесей с большим сечением захвата тепловых нейтронов — бора, кадмия, лития, редких земель. Их содержание в конечном продукте не должно превышать сотых, тысячных и миллионных долей процента. Вот и приходится уже полученный технически чистый продукт еще раз растворять — на этот раз в азотной кислоте. Уранилнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при экстракции трибутилфосфатом и некоторыми другими веществами дополнительно очищается до нужных кондиций. Затем это вещество кристаллизуют (или осаждают пероксид $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

и начинают осторожно прокалывать. В результате этой операции образуется трехокись урана UO_3 , которую восстанавливают водородом до UO_2 .

Это вещество — предпоследнее на пути от руды к металлу. При температуре от 430 до 600°С оно реагирует с сухим фтористым водородом и превращается в тетрафторид UF_4 . Именно из этого соединения обычно получают металлический уран. Получают с помощью кальция или магния обычным восстановлением.

Таков путь к металлическому урану. Но нам придется еще раз возвратиться к стадии выщелачивания, ибо этой процедуре подвергаются не только концентраты урана, но и главные урановые изделия — отработавшие свое твэлы ядерных реакторов.

Четверть века назад ядерные реакторы обычно называли атомными котлами, подчеркивая тем самым суть происходящих в них процессов: главное — это выделение энергии. Но если в обычных топках горючее полностью (или почти полностью) сгорает, то в ядерном реакторе все обстоит иначе. В рабочем цикле выгорает лишь незначительная доля урана: «протопить» реактор до полного выгорания ядерного горючего технически невозможно. Но в реакторе уран «зашлаковывается» продуктами деления; меньше в нем становится урана-235; цепная реакция неизбежно начинает глхнуть, и поддержать ее можно, только сменив твэлы. А в отработанных твэлах осталась еще большая часть ядерного горючего, и уран из них необходимо вновь пустить в дело.

Поэтому старые твэлы снимают и отправляют на переработку: растворяют их в кислотах и извлекают уран из раствора методом экстракции. Уран легко образует экстрагируемые комплексы и переходит в органическую фазу, а осколки деления, от которых нужно избавиться, остаются в водном растворе. Из органики выделяют уран практически теми же методами, как и при получении его из руды.

Следует отметить, что именно урановая промышленность СССР наметила практические пути к созданию безотходных химических производств.

Проблемы утилизации, очистки, охраны окружающей среды решались одновременно с главными технологическими проблемами.

Металл

Чем плотнее упаковано ядерное горючее, тем быстрее достигаются критические размеры ядерного реактора, тем быстрее он может начать работать. Самое плотное ураносодержащее вещество, конечно же, металлический уран. Поэтому твэлы современных ядерных реакторов делают из металлического урана. На заре атомного века реакторы загружали окисью урана. Металла не хватало несмотря на предпринятые чрезвычайные меры; не хватало его главным образом потому, что слишком сложной оказалась технология получения урановых слитков.

Металлический уран — материя капризная. Нагретый металл реагирует со всеми применяемыми в обычной металлургии тугоплавкими материалами, урановые порошки вступают в реакции почти со всеми составляющими атмосферы уже при комнатной температуре.

Современный аппарат для восстановления урана — это бесшовная стальная труба, футерованная окисью кальция; иначе материал трубы будет взаимодействовать с ураном. Трубу загружают смесью тетрафторида урана и магния (или кальция) и подогревают до 600°C . Затем включают электрический запал. Быстрая экзотермическая реакция восстановления протекает мгновенно. Реакционная смесь нагревается до высокой температуры и целиком плавится. Тяжелый жидкий уран (его температура плавления 1132°C) стекает на дно аппарата.

Аппарат охлаждается, начинается кристаллизация урана. Его атомы выстраиваются в строгом порядке, образуя кубическую решетку.

Первый фазовый переход происходит при 774°C ; кристаллическая решетка остывающего металла становится тетрагональной. Когда температура слитка падает до 668°C , атомы вновь перестраивают свои ряды, располагаясь волнами в параллельных слоях. Плотность достигает максимума — $19,05\text{ г/см}^3$. Других изменений при понижении температуры со слитком не происходит.

«Волнистая» урановая структура делает слиток непрочным. Атомы отдельных слоев связаны между собой довольно надежно, зато связь между слоями заметно слабее; поэтому при комнатной температуре уран очень хрупок. Упрочить металл можно, сохранив высокотемпературную кубическую решетку. Такую решетку имеет сплав урана с

молибденом. Именно поэтому молибден стал главным легирующим элементом в производстве металлического урана.

Молибден придает урану и другое полезное качество. Как правило, в мощных реакторах на тепловых нейтронах (а именно такие реакторы распространены в наше время) топливные элементы охлаждаются водой. При малейшем нарушении защитной оболочки блок из чистого урана под угрозой: уран разлагает воду, свободный водород вступает в реакцию — образуется гидрид урана H_2U . Этот порошок осыпается и уносится водяным потоком — твэл разрушается. Картина совсем иная, если вместо чистого урана применен ураномолибденовый сплав. Такие сплавы устойчивы к действию воды и служат великолепным материалом для главных урановых изделий — твэлов атомных реакторов.

Легкий изотоп тяжелого элемента

Рассказывая о получении элемента № 92, мы умышленно опустили одну важную стадию. Как известно, не всякий уран способен поддерживать цепную ядерную реакцию. Уран-238, на долю которого в природной смеси изотопов приходится 99,28%, на это не способен. Из-за того и превращают в плутоний уран-238, а природную смесь изотопов урана стремятся либо разделить, либо обогатить изотопом уран-235, способным делиться тепловыми нейтронами.

Способов разделения урана-235 и урана-238 разработано немало. Чаще всего пользуются методом газовой диффузии. Суть его в том, что если через пористую перегородку пропускать смесь двух газов, то легкий будет проходить быстрее. Еще в 1913 г. Ф. Астон таким путем частично разделил изотопы неона.

Большинство соединений урана при нормальных условиях — твердые тела и в газообразное состояние могут быть переведены только при очень высоких температурах, когда ни о каких тонких процессах разделения изотопов не может идти и речи. Однако бесцветное соединение урана с фтором — гексафторид UF_6 возгоняется уже при $56,5^\circ C$ (при атмосферном давлении). UF_6 — самое летучее соединение урана, и оно лучше всего подходит для разделения его изотопов методом газовой диффузии.

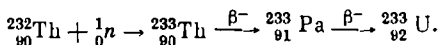
Гексафториду урана свойственна большая химическая активность. Коррозия труб, насосов, емкостей, взаимодействие со смазкой механизмов — небольшой, но внушитель-

ный перечень неприятностей, которые пришлось преодолеть создателям диффузионных заводов. Встретились трудности и посерьезнее.

Гексафторид урана, получаемый фторированием естественной смеси изотопов урана, с «диффузионной» точки зрения можно рассматривать как смесь двух газов с очень близкими молекулярными массами — 349 (235+19·6) и 352 (238+19·6). Максимальный теоретический коэффициент разделения на одной диффузионной ступени для газов, столь незначительно отличающихся по молекулярной массе, равен всего 1,0043. В реальных условиях эта величина еще меньше. Получается, что повысить концентрацию урана-235 от 0,72 до 99% можно только с помощью нескольких тысяч диффузионных ступеней. Поэтому заводы по разделению изотопов урана занимают территорию в несколько десятков гектаров. Площадь пористых перегородок в разделительных каскадах заводов — величина примерно того же порядка.

Коротко о других изотопах

В естественный уран, кроме урана-235 и урана-238, входит уран-234. Содержание этого редкого изотопа выражается числом с четырьмя нулями после запятой. Гораздо доступнее искусственный изотоп — уран-233. Его получают, облучая в нейтронном потоке ядерного реактора торий:



По всем правилам ядерной физики уран-233, как изотоп нечетный, делится тепловыми нейтронами. И самое главное, в реакторах с ураном-233 может происходить (и происходит) расширенное воспроизводство ядерного горючего. В обычном реакторе на тепловых нейтронах! Расчеты показывают, что при выгорании в ториевом реакторе килограмма урана-233 в нем же должно накопиться 1,1 кг нового урана-233. Чудо, да и только! Сожгли килограмм горючего, а горючего-то не убавилось.

Впрочем, подобные чудеса возможны лишь с ядерным горючим.

Уран-ториевый цикл в реакторах на тепловых нейтронах — главный конкурент уран-плутониевого цикла воспроиз-

изводства ядерного горючего в реакторах на быстрых нейтронах... Собственно, только из-за этого отнесли к числу стратегических материалов элемент № 90 — торий.

Другие искусственные изотопы урана не играют заметной роли. Стоит упомянуть еще лишь об уране-239 — первом изотопе в цепи превращений уран-238 → плутоний-239. Его период полураспада всего 23 минуты.

Изотопы урана с массовым числом больше 240 в современных реакторах не успевают образоваться. Слишком мало время жизни урана-240, и он распадается, не успев захватить нейтрон.

В сверхмощных нейтронных потоках термоядерного взрыва ядро урана за миллионную долю секунды успевает захватить до 19 нейтронов. При этом рождаются изотопы урана с массовыми числами от 239 до 257. Об их существовании узнали по появлению в продуктах термоядерного взрыва далеких трансурановых элементов — потомков тяжелых изотопов урана. Сами «основатели рода» слишком неустойчивы к бета-распаду и переходят в вышние элементы задолго до извлечения продуктов ядерных реакций из перемешанной взрывом породы.

В современных тепловых реакторах сгорает уран-235. В уже существующих реакторах на быстрых нейтронах освобождается энергия ядер распространенного изотопа — урана-238, и если энергия — подлинное богатство, то урановые ядра уже в недалеком будущем облагодетельствуют человечество: энергия элемента № 92 станет основой нашего существования.

Жизненно важно сделать так, чтобы уран и его производные сгорали только в атомных реакторах мирных энергетических установок, сгорали медленно, без дыма и пламени.

Урановые часы

Еще в 1904 г. Эрнест Резерфорд обратил внимание на то, что возраст Земли и древнейших минералов — величина того же порядка, что и период полураспада урана (тогда еще не существовало понятия «изотопы»). Тогда же он предложил по количеству гелия в уране, содержащихся в плотной породе, определять ее возраст.

Но вскоре выяснилось, что определять возраст минералов точно по рецепту Резерфорда — дело ненадежное: крайне подвижные атомы гелия легко диффундируют даже в

плотных породах. Они проникают в окружающие минералы, а вблизи материнских урановых ядер остается значительно меньше гелия, чем следует по законам радиоактивного распада. Поэтому в наши дни возраст пород вычисляется по соотношению урана и радиогенного свинца — конечного продукта распада урановых ядер.

Обычные часы повторяют свои показания. Возраст измеряется «накопленным» временем. Такое время отсчитывали древние клепсидры, по желобам которых вода текла из сосуда в сосуд. В урановых часах по желобу ядерных превращений перетекают изотопы тяжелых элементов. Здесь в отличие от клепсидры другие масштабы: вместо минут и часов — миллиарды лет.

Урановые часы — весьма универсальный инструмент. Изотопы урана содержатся во многих породах. Концентрация урана в земной коре в среднем равна трем частям на миллион. Этого достаточно, чтобы измерить соотношение урана и свинца, а затем по несложным формулам радиоактивного распада рассчитать время, прошедшее с момента кристаллизации минерала.

Урано-свинцовым способом ученые измерили возраст древнейших минералов, а по возрасту метеоритов определили дату рождения планеты Земля. Известен и возраст лунного грунта. Самые молодые куски лунного вещества прожили срок больше возраста древнейших земных минералов. Уже в течение 3 млрд. лет на Луне не бывает вулканических катастроф и естественный спутник Земли остается пассивным телом. Только метеориты и «солнечный ветер» изменяют его поверхность...

Отсчитывать возраст минералов можно и по спонтанному делению урановых ядер. Сравнительно недавно разработана остроумная методика выявления и подсчета актов спонтанного деления. На ее основе и возник способ датировки твердых тел, содержащих уран. Возраст твердого тела пропорционален числу распавшихся в нем атомов урана, а это число определяется числом следов — треков, оставляемых осколками в веществе. Дело лишь за тем, чтобы подсчитать число треков.

Осколки спонтанного деления с громадной скоростью врезаются в атомные порядки окружающего вещества. Они оставляют за собой следы из смещенных со своих мест атомов. Оказалось, что после определенной химической обработки (травления) следы осколков становятся

видимыми в микроскоп; их можно сосчитать. По отношению концентрации урана в исследуемом образце к «концентрации» треков вычисляют и возраст старинной вазы, и дату образования слюды — величины, отличающиеся в десятки миллионов раз. Это еще раз подтверждает исключительную универсальность урановых часов.

III. КАК БЫЛО ОТКРЫТО СПОНТАННОЕ ДЕЛЕНИЕ

В 1938 г. был открыт процесс деления атомных ядер урана нейтронами. А год спустя молодые советские физики К. А. Петржак и Г. Н. Флеров, работая под руководством И. В. Курчатова, открыли спонтанное (самопроизвольное) деление ядер урана на два осколка со сравнительно близкими массами. В дипломе на открытие записано, что это «новый вид радиоактивности, при котором первоначальное ядро превращается в два ядра, разлетающихся с кинетической энергией около 160 Мэв».

Распространено мнение, что спонтанное деление — процесс редкий. Это не так: спонтанно делятся ядра всех элементов тяжелее тория. Этот процесс лимитирует массу ядра, определяет границу периодической системы и, следовательно, облик Вселенной. Это, пожалуй, наиболее важный из всех процессов ядерного распада.

Спонтанное деление оказалось основным процессом распада для первого изотопа элемента № 104 — курчатовия, синтезированного в 1964 г. в Дубне группой ученых во главе с академиком Г. Н. Флеровым.

О том, как было открыто спонтанное деление, о людях науки конца 30-х годов рассказал в 1969 г. корреспонденту «Химии и жизни» один из авторов открытия, доктор физико-математических наук Константин Антонович Петржак.

«...Спонтанное деление ядер урана было впервые обнаружено в 1939 г. в Ленинграде. Но окончательное подтверждение открытия удалось получить лишь через год под Москвой. «Под» — не в смысле «поблизости от», а в самом прямом смысле этого слова. Можно указать место последних опытов еще более определенно: не просто под Москвой, а под нынешним Ленинградским проспектом Москвы, на станции метро «Динамо»...

В дипломе на открытие, который мы потом получили, стоят лишь две фамилии — Г. Н. Флерова и моя, но их могло бы (а может быть, и должно бы) быть три.



Кинохроника сохранила кадры конца 30-х годов, на которых запечатлены молодые К. А. Петржак (ныне доктор физико-математических наук) и Г. Н. Флеров (ныне академик, лауреат Ленинской премии). Спонтанное деление адров урана было открыто очень молодыми учеными

Чудом сохранился наш первый отчет об этой работе — обычный отчет, какие во всех лабораториях пишут в конце года. Обратите внимание на последнюю страницу:

«Тот факт, что тяжелые ядра могут самопроизвольно делиться, приводит к крайне существенным следствиям не только в ядерной физике, но и в химии в вопросе о границе периодической системы элементов. Очередная задача исследования заключается, однако, в настоящий момент не столько в анализе этих следствий, сколько в накоплении экспериментальных фактов, начало которому, как мы надеемся, положено этой работой».

Во всяком случае, так мы считали 30 лет назад. Читайте дальше: «Выражаем искреннюю благодарность нашему руководителю проф. И. В. Курчатову, наметившему все основные контрольные опыты и принимавшему самое непосредственное участие в обсуждении результатов».

Не сочтите эту фразу просто актом вежливости. Заслуга Игоря Васильевича не меньше нашей. Но руководитель, «наметивший все основные контрольные опыты и принимавший самое непосредственное участие в обсуждении результатов», наотрез отказался стать соавтором работы, сделанной руками его учеников. А мы действительно были его учениками — и я, и Георгий Николаевич — Г. Н., как его зовут теперь физики.

В предвоенные годы ядерной физикой занимались сравнительно немногие. И еще меньше было людей, которые, как Курчатов, верили в прикладные возможности этой науки. Именно этим объясняю я тот, к примеру, факт, что почти все приборы для исследований — счетчики частиц, усилители импульсов — мы делали своими руками. Один из таких приборов стал темой моей дипломной работы, а руководителем ее был Игорь Васильевич. Он в то время разрывался на три фронта — вел лабораторию в Физтехе (главная ядерно-физическая лаборатория тех лет), где всю атомную тематику Абрам Федорович Иоффе отдал «на откуп» Курчатову, заведовал физическим отделом у нас в РИАНе*, да еще заведовал кафедрой в Педагогическом институте. Бороды он еще не носил.

* Радневый институт Академии наук СССР, ныне Радневый институт им. В. Г. Хлопина; Физтех — Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Академии наук СССР.

Спустя года два — я продолжал заниматься приборостикой — Курчатов прислал ко мне на консультацию студента Флерова, задиристого и самолюбивого. Тема его диплома была близка моей, оба мы были молоды и вскоре стали работать сообща, хотя формально были сотрудниками разных институтов.

А спустя какое-то время, кажется, это было в самом конце тридцать восьмого года, о ядре заговорили всерьез. Умы взбудоражило сообщение, что Ган и Штрассман в Германии открыли деление ядер урана нейтронами. Они пытались получить новый элемент, а патолкнулись на новое явление. Явление, интересное прежде всего своим энерговыделением — огромным количеством энергии, высвобождавшейся при каждом элементарном акте.

Курчатов поручил нам с Флеровым повторить эти опыты, воспроизвести их. Уран был (в виде урановой смолки), радон-бериллиевый источник нейтронов — тоже, а на регистрирующих приборах мы оба к тому времени собаку съели.

Результаты Гана и Штрассмана заинтересовали не только Курчатова, заинтересовали прежде всего энергетической стороной дела. И естественно, многие физики задумались, а не могут ли эти ядра делиться сами по себе, спонтанно. Нильс Бор рассчитал даже время жизни урана по спонтанному делению и получил 10^{22} лет. Либби попробовал обнаружить спонтанное деление экспериментально, но сумел установить лишь нижний предел — 10^{16} лет — и прекратил опыты.

Начиная свои опыты, мы не ставили целью открытие спонтанного деления, а искали энергетический «порог» деления урана, т. е. хотели выяснить, как зависит процесс деления от энергии нейтронов. В нашем распоряжении была обычная ионизационная камера и обычная по тем временам регистрирующая радиоаппаратура, смонтированная собственноручно.

В каждом приличном опыте положено прежде всего смотреть нулевой эффект, т. е. узнать, что дают измерения при отсутствии возбудителя процесса, в нашем случае — источника нейтронов.

И всякий раз, когда измеряли нулевой эффект, он не был равен нулю: камера пет-пет, да щелкнет! Объясняли это чем угодно, но только не спонтанным делением: проезжими трамваями, космическим излучением, несовершенством

усилительной аппаратуры, влиянием посторонних нейтронных источников.

Когда первый раз сообщили об этом Курчатову, реакция его была не слишком положительной: «Это какая-то грязь». От греха подальше, т. е. от риановских источников нейтронов, перебрались из РИАНа в Физтех. Но и там камера щелкала. Остались трамваи, космика, осталась та же аппаратура, но исключать возможность нового явления — самопроизвольного деления ядер — тоже не было оснований (кроме теоретических расчетов Бора). Идея эта родилась при обсуждении результатов опытов с Курчатовым. Эффект был — слабый, но был! Тут же придумали опыт, в сущности очень простой: решили сделать ионизационную камеру многослойной, как радиоконденсатор. Если «щелчки» от урана, то увеличение количества урана в камере должно привести к более частым щелчкам!

Щелчки стали чаще. Это усиливало версию о новом явлении, но уверенности у нас не было.

Сообщение о последних опытах и дальнейших планах нашей работы Курчатов встретил серьезно и, я бы сказал, сердито: «Если действительно так, если наблюдается у вас новое явление, то это... Это бывает раз в жизни, и то не у всех. И нужно бросить все и заниматься явлением — год, два, десять, сколько понадобится», — и тут же набросал новую программу исследований.

Предстояло доказать, что все другие причины — аппаратура, трамваи, электрическая сеть, космос — несущественны, что эффект не от них.

С радиотехникой и электричеством разделились довольно быстро — за полгода. Оставался космос: жесткая составляющая космического излучения могла дать такие же пики, такие же щелчки.

Сначала думали от космического излучения спрятаться на дне моря — померить нулевой фон, находясь на подводной лодке. От этой идеи пришлось отказаться: Балтика мелка, двадцатиметровый слой воды от космического излучения почти не защищает. Но в то время в Москве уже работало метро.

Абрам Федорович Иоффе, директор Физико-технического института, академик с мировым именем, написал письмо наркому путей сообщения. Он просил разрешить нам поэкспериментировать под землей, на одной из станций метро. Вскоре пришел ответ на красивой зеленой бу-

маге. Ответ положительный. Более того, нарком обязывал своих подчиненных оказывать физикам всемерную помощь. Эта бумага помогла нам быстро, на пассажирских поездах, перевезти в Москву необходимое оборудование, и вскоре мы — Г. Н., я и аппаратура — обосновались в небольшой комнате на станции метро «Динамо». Там мы и работали месяцев шесть — восемь.

Глубина станции — около 60 м, это эквивалентно 180 м воды. В таких условиях космический фон уменьшался на 95%. Работали в основном ночью: тихо, никто не мешает, да и мы никому. Поезда не искрят... На «Динамо» повторили все, что делали на уровне моря. Эффект был! За сороковой год все закончили, и Иоффе телеграфом послал наше сообщение в «Physical Review».

Вот и вся история. Впрочем, еще до поездки в Москву случилась еще одна история, о которой оба мы вспоминаем с улыбкой. Но тогда нам было не до смеха: в один «прекрасный» день многократно наблюдавшийся нами эффект вдруг пропал. Можете представить наше положение и состояние. День, другой, третий... Две недели, и ни одного щелчка!

Перебрали всю аппаратуру, проверили каждый контакт — эффекта нет. Курчатов проявил максимум такта. Придет, поздоровается. «Ну, как?» Никакого шума, никакого давления. Зато мы нервничали, особенно Г. Н. У него же характер — винт. Сам завелся и других дозаводил. Кончилось ссорой, и на правах старшего (по возрасту) я выпроводил его из лаборатории.

Пытаюсь сосредоточиться, мысленно перебираю всю схему — нет, все проверено. Не перебирали лишь самую импульсную камеру. Но что в ней может быть? Конструкция-то простейшая: диски, покрытые урановой смолкой и склеенные между собой шеллаком... Все-таки разобрал ее.

Оказалось, что от долгого употребления, от дорожной тряски или других причин слои расклеились, окись урана осыпалась, и эффект, естественно, не мог не пропасть. За ночь я нанес на все пластины новый урановый слой, собрал камеру, подключил аппаратуру. Защелкала...

Утром пришли Игорь Васильевич и Г. Н. Эффект был, и мы на радостях на два дня уехали в Волхов.

И еще об одном хочу сказать — о стиле работы в лабораториях Курчатова, Иоффе, Хлопина... Нас никто не заставлял приходить к определенному часу. Понятия «та-

бель» не существовало. А работали даже больше, чем сейчас, — мое такое мнение. Когда занимались спонтанным делением, по две недели домой не приходили. Допускаю, впрочем, что просто брюзжу: «Да, были люди в наше время...» Впрочем, с молодежью — и студенческой, и научной — контакт постоянный и сейчас. Очень хорошие есть ребята — думающие, резкие...

Вот и все, что могу вам рассказать про то, как было открыто спонтанное деление...»

ЕЩЕ ОДИН ИСТОЧНИК УРАНА. В наши дни им стала морская вода. Уже действуют опытно-промышленные установки для извлечения урана из воды специальными сорбентами: окисью титана или акриловым волокном, обработанным определенными реактивами.

КТО СКОЛЬКО. В начале 80-х годов производство урана в капиталистических странах составляло около 50 000 т в год (в пересчете на U_3O_8). Примерно треть этого количества давала промышленность США. На втором месте — Канада, далее ЮАР, Нигер, Габон, Намибия. Из европейских стран больше всего урана и его соединений производит Франция, однако ее доля была почти в семь раз меньше, чем США.

НЕТРАДИЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Хотя не лишено оснований утверждение о том, что в наши дни химия урана и плутония изучена лучше, чем химия таких традиционных элементов, как железо, однако и в наши дни химики получают новые урановые соединения. Так, в 1977 г. журнал «Радиохимия» т. XIX, вып. 6 сообщил о двух новых соединениях уранила. Их состав — $MUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, где М — ион двухвалентного марганца или кобальта. О том, что новые соединения — именно двойные соли, а не смесь двух похожих солей, свидетельствовали рентгенограммы.

НЕПТУНИЙ



4 июня 1934 г. итальянский физик Орсо Марио Корбино произнес речь на сессии академии Линчей*. Он рассказал о нейтронных бомбардировках урана и поисках 93-го элемента, предпринятых физиками Римского университета во главе с Энрико Ферми. Результаты были столь обнадеживающими, что конец речи звучал так: «По этим успешным экспери-

ментам, за которыми я слежу ежедневно, я полагаю себя вправе заключить, что новый элемент уже получен».

Корбино не преувеличил: новый элемент действительно был получен, однако доказать это не удалось... Тем не менее всемирно известные нейтронные опыты Энрико Ферми навсегда вошли в историю естествознания как первая научно обоснованная попытка синтезировать трансурановый элемент. Попытка, которую, как это ни парадоксально, можно одинаково считать удачной и неудачной.

Вот подробности.

Нейтронные опыты Ферми

В январе 1934 г. Фредерик Жолио и Ирэн Кюри сообщили об открытии искусственной радиоактивности. Облучив алюминий альфа-частицами, они получили радиоактивный фосфор.

Познакомившись со статьей французских ученых, Энрико Ферми решил вызвать радиоактивность нейтронами. Теоретикам в те годы еще не было ясно, можно ли добиться этого с помощью нейтральных частиц. Ответ на вопрос могли дать только опыты.

Как и Фредерик Жолио, Ферми начал эксперименты с легкими элементами. Методика была проста: после облучения нейтронами исследуемое вещество подносили к тонкому окну счетчика Гейгера. Ни водород, ни гелий, ни литий, ни бор не проявили активности. Тем не менее опыты продолжались. Вскоре дошла очередь до фтора.

* Так называется старинная итальянская академия «рысьеглазых», членом которой был еще Галилео Галилей.



Фотография 1934 г. На ней — молодые итальянские ученые, первыми в мире получившие трансурановый элемент, но не сумевшие его идентифицировать. Слева направо: Д'Агостино, Сегре, Амальди, Разетти, Ферми

Счетчик заработал полным ходом, когда к его окну поднесли облученную плавиковую кислоту. Сделав вывод, что с помощью нейтронов можно превратить нерадиоактивные ядра в радиоактивные, Ферми не остановился на этом. Он решил подвергнуть нейтронному обстрелу тяжелые элементы. Это было важное решение: в опытах супругов Жюлио-Кюри бомбардировка вольфрама, золота и свинца ничего не дала. Это и понятно: заряд тяжелых ядер велик, и они, разумеется, отталкивают одноименно заряженную альфа-частицу с огромной силой. «Альфа-снаряд» не долетает до ядра-мишени.

На нейтральную частицу электрические силы не действуют. У нейтрона были шансы проникнуть в массивное ядро и что-то там натворить...

В группу Ферми кроме него самого входили талантливые молодые физики Франко Разетти, Эмилио Сегре, Эдвардо Амальди и химик Оскар Д'Агостино. Они и начали систематические исследования. Химические элементы облучались один за другим. Иногда, если наведенная активность исчезала не слишком быстро, удавалось определить атомный номер радиоактивного излучателя по его химическим свойствам...

Так, когда физики облучали нейтронами железо, оно становилось радиоактивным. По-видимому, часть его атомов превращалась в радиоактивный изотоп одного из соседних элементов. Но какого из них? Чтобы выяснить это, к азотнокислому раствору облученного железа добавляли соли хрома, марганца, кобальта. Затем по известным прописям эти элементы выделяли из растворов. Счетчик Гейгера молчал, когда к нему подносили фракции, содержащие хром или кобальт. Если же у окна гейгеровской трубки помещали извлеченные марганцевые соли, начинался счет. Получалось, что под действием нейтронов железо превратилось в марганец...

Особенно большие надежды физики связывали с облучением элемента № 92, занимавшего тогда в таблице Менделеева последнюю клетку. «Папа» Ферми (прозванный так друзьями за непогрешимость во всех делах, касавшихся физики) ожидал, что естественный уран, захватив нейтрон, перейдет в искусственный изотоп ^{239}U , а затем уран-239, испустив бета-частицу, превратится в изотоп первого зауранового элемента с атомным номером 93!

На первых порах надежды сбывались. Из облученного нейтронами урана Д'Агостино выделил излучатель с периодом полураспада 13 минут. Во всех химических процедурах неизвестная активность следовала за рением. Напрашивался вывод: химические свойства рения и полученного в нейтронной бомбардировке радиоактивного изотопа близки между собой. Из урана после нейтронного захвата мог получиться только очень тяжелый элемент. Среди тяжелых элементов химическим аналогом рения мог быть только элемент № 93. Во всяком случае, так считалось в 1934 г.

Нашлись и дополнительные доказательства. Поставили решающий контрольный опыт — *experimentum crucis*, основанный на простой логически ясной идее: если растворить облученный уран и очистить раствор от всех элементов с атомными номерами от 82 до 92 (свинец — уран), то в этой, уже совсем не мутной, водичке легче всего будет поймать трансурановую рыбку. Только бы осталась в растворе хоть какая-нибудь активность! Ферми и его коллеги (как впрочем, и все физики в те годы) не допускали мысли, что легкий нейтрон может так «переворочить» урановое ядро, чтобы из него получалась «досвинцовая» активность. Ведь для этого нужно вырвать из уранового ядра десяток протонов, — задача неносильная для легкой частицы.

Раствор очистили. Тринадцатиминутный изотоп остался! Казалось, первый трансурановый элемент состоялся... И все же что-то было не так. Настораживали данные, появившиеся в других лабораториях: в облученном уране нашли несколько радиоактивных изотопов, химические свойства которых позволяли считать их трансурановыми элементами с атомными номерами от 93 до 96. Но в то же время в тех же опытах были зарегистрированы излучатели со свойствами тория, протактиния и других доурановых элементов. Возникла невероятная путаница. Вокруг «трансуранов» шли горячие споры. Результаты Ферми и его товарищей то поднимались на щит, то опровергались, подчас в очень резкой форме. Все сходилось на том, что «что-то есть». Но что?! Достоверного ответа за этот вопрос физики не могли получить в течение нескольких лет. Дискуссия то затихала, то возобновлялась с новой силой.

Этот гордиев узел единым ударом разрубили в 1938 г. немецкие химики Отто Хан и Фриц Штрассман, открывшие деление урановых ядер под действием нейтронов. Стали понятны ошибки тридцать четвертого года. Нейтроны расщепляли урановые ядра на десятки радиоактивных изотопов. Излучение, приписываемое «экареннию», в действительности могло быть излучением самого рения. Или даже его более легких аналогов. Изотопы с периодом полураспада от 10 до 17 минут есть и у рения, и у технеция, открытого спустя несколько лет после нейтронных опытов Ферми его коллегой и другом Эмилио Сегре.

Американский физик Эдвин М. Макмиллан (р. 1907), начиная свои эксперименты 1939 г., вовсе не рассчитывал на открытие первого трансуранового элемента. Однако именно в его опытах со стопкой папиросной бумаги был обнаружен элемент № 93, названный нептунием. Название не новое: в XIX столетии его дважды пытались присвоить ложно открытым элементам. Лишь третья попытка оказалась «значительной»



Стопка папиросной бумаги

Весть об открытии Гана и Штрассмана пришла в США в 1939 г. Не все физики сразу поняли, что стоит за этим открытием, не все обратили внимание на необычайно высокое энерговыделение. Многие из них увидели в этом открытии возможность «поиграть» с урановыми осколками и, если повезет, добыть новые данные об уникальном ядерном превращении.

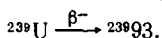
Американский физик Эдвин Макмиллан задался целью измерить расстояния, пробегаемые осколками деления в веществе. В его распоряжении были мощная по тем временам ядерная машина — циклотрон Калифорнийского университета, немного урана и... пачка тонкой папиросной бумаги.

Ускоренный в циклотроне пучок дейтронов падал на бериллиевую пластину. В столкновениях дейтронов с ядрами бериллия рождался поток нейтронов, в миллионы раз более интенсивный, чем поток от нейтронного источника, которым располагал Ферми.

Этот нейтронный поток Макмиллан направлял на «гармошку», сложенную из папиросной бумаги. Первый листок «гармошки» был покрыт окисью урана. Нейтроны дробили урановые ядра, и осколки деления в зависимости от их массы и энергии проникали в гармошку на разную

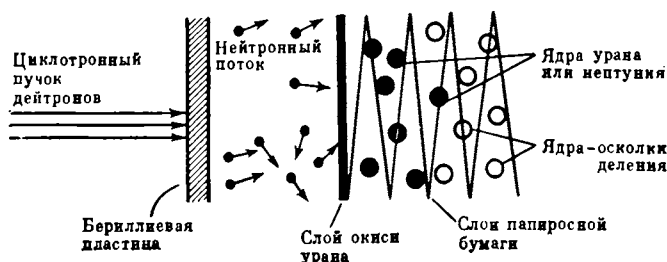
глубину. По активности отдельных листков Макмиллан мог судить о числе осколков, достигших того или иного листка, и, следовательно, об их энергии. Однако главный результат его опытов заключался в другом. В листочке с ураном были обнаружены радиоактивные изотопы с периодами полураспада 23 минуты и 2,3 суток. В другие листочки эти ядра не проникали. Природа 23-минутной активности была известна. Еще в 1936 г. О. Ган, Л. Мейтнер и Ф. Штрассман выяснили, что с таким периодом полураспада распадается уран-239. Очевидно, он получался после захвата нейтрона ядром урана-238.

Естественно, что тяжелое ядро урана не могло покинуть слой окиси под ударом легкого нейтрона. По-видимому, и вторая активность принадлежала тяжелому изотопу. Но какому? Макмиллан предположил, что она — дочерний продукт урана-239. «Дочка» могла стать «принцессой», если имел место такой процесс:



Макмиллан решил тщательно изучить химические свойства новой активности. На счастье в Беркли приехал на каникулы его давний друг и коллега Филип Эйбельсон. Каникулы обернулись для него тяжелым трудом: дни и ночи пришлось проводить молодым ученым у циклотрона и в химической лаборатории. Вскоре они убедились, что свойства нового излучателя очень близки свойствам урана, но в четырехвалентном состоянии он устойчивее урана. В то же время поведение двухдневной активности ничем не напоминало рений. Позже это обстоятельство заставило пересмотреть положение тяжелых элементов в таблице Менделеева.

Весьма убедительно выглядела демонстрация постепенного накопления двухдневной активности в процессе. Схема опыта с папиросной бумагой



бета-распада урана-239. Еще одним доказательством открытия нового элемента стал «кадмиевый» опыт: в поток нейтронов помещали уран, обернутый в кадмиевую фольгу. Излучатели с периодами полураспада 23 минуты и 2,3 суток получались, как и при облучении открытого урана. Зато количество ядер-осколков сильно уменьшилось. Объясняется это просто: кадмий поглощает медленные нейтроны, которые делят ядра урана, а основной поток, поток быстрых нейтронов, образующих уран-239, почти не ослабляется.

«Кадмиевый» опыт однозначно подтвердил: излучатель с периодом распада 2,3 суток не может быть продуктом деления. Это ядра нового элемента, элемента № 93, который Макмиллан предложил назвать нептунием. В солнечной системе за планетой Уран следует Нептун. Так и в ряду химических элементов за ураном (по-латыни *uranium*) следует нептуний (*neptunium*).

Между прочим, почти одновременно с Макмилланом и независимо от него двухдневную активность обнаружил один из соратников Ферми — Эмилио Сегре. Однако он приписал новую активность одному из изотопов лантаноидной фракции, поскольку в его опытах редкоземельный элемент-носитель, добавленный к раствору, увлекал за собой новый излучатель... Положительно не везло с трансуранами Энрико Ферми и его соратникам.

Микро и макро

Как и другие радиохимики, Макмиллан и Эйбельсон применяли в своих исследованиях метод изотопных носителей. С его помощью они разработали окислительно-восстановительный лантанофторидный цикл, служивший долгое время для очистки нептуния. Однако химикам этого было мало. Они стремились изучить новый элемент в растворах обычной концентрации, когда носители уже не нужны. «Метод изотопных носителей — единственный, когда приходится работать с микрограммами вещества. Вместе с тем к полученным данным следует относиться с осторожностью, и во многих случаях нельзя сделать вполне определенных выводов». Это мнение Гленна Сиборга, крупнейшего специалиста в области трансуранов. Но как получить раствор высокой концентрации, если в распоряжении экспериментатора считанные микрограммы нептуния?

Легендарный Левша ковал блошинные подковы; вполне реальные искусные стеклодувы сделали пробирки и мензурки объемом в стотысячную миллилитра! Растворенный в такой пробирке микрограмм нептуния давал уже солидную концентрацию 0,1 г/л.

Всю основную «аппаратуру» устанавливали на предметном столике микроскопа; пробирки, пипетки брали миниатюрными манипуляторами, осадок от жидкой фазы отделяли на микроцентрифуге. Это, так сказать, техника. А химия здесь достаточно обычная. На первой стадии нептуний соосаждали с редкоземельными фторидами, затем фториды растворяли в серной кислоте и переводили нептуний в шестивалентное состояние. После добавления фтористоводородной кислоты носитель и плутоний выпадали в осадок, а нептуний оставался в растворе. На следующем этапе нептуний (VI) восстанавливался до нептуния (IV), получившуюся гидроокись осаждали и прокаливали. Так в крошечных сосудах впервые было получено свободное от носителя соединение нептуния — NpO_2 .

Сегодня нет необходимости работать с микрограммовыми количествами элемента № 93. Химики располагают вполне весомыми порциями изотопа ^{237}Np . В отличие от всех остальных известных изотопов элемента № 93, ^{237}Np — долгожитель, его период полураспада 2,2 млн. лет. Нептуний-237 — изотоп с малой удельной активностью, и работать с ним легко: на ход химических реакций радиационные эффекты существенно не влияют.

Нептуний — пятый член ряда актиноидов. До недавнего времени для него были известны четыре валентных состояния: от $3+$ до $6+$, или от (III) до (VI), как предпочитают писать радиохимики. Лишь в 1967 г., спустя четверть века после открытия элемента № 93, в Институте физической химии АН СССР был открыт семивалентный нептуний*.

Разные ионы нептуния по-разному окрашивают растворы: Np^{3+} — в голубой или пурпурный цвет, Np^{4+} — в желто-зеленый, NpO_2^{+} — в голубовато-зеленый, NpO_2^{2+} — в розовый или красный. В щелочной среде нептуний (VII) — зеленый, а в хлорной кислоте — коричневый.

Хотя нептуний — элемент искусственный, получены и достаточно хорошо изучены многие его соединения — и обычные, и комплексные. Интересно, что галогениды трех-

* На стр. 388 см. интервью с авторами этого открытия.

Остальные известные изотопы элемента № 93 не играют сами по себе заметной роли в ядерной технике. Их исследуют физики.

Как-то в середине 60-х годов на мощном дубненском циклотроне У-300 облучили висмутовую мишень ускоренными ядрами неона. В ядерной реакции висмут+неон образовывались ядра изотопа нептуния. Они испытывали К-захват: ядро нептуния «впитывало» в себя один из электронов атомной оболочки и превращалось в уран. В некоторых случаях дочернее ядро урана оказывалось на высоком возбужденном уровне (проще говоря, у ядра оказывался большой избыток энергии), и оно распадалось на осколки. Так был открыт новый вид ядерных превращений — деление ядер после К-захвата.

Хорошо изучены ядерные характеристики тринадцати изотопов нептуния — от 229-го до 241-го. Изотопы с большим массовым числом, вплоть до нептуния-257, образуются при взрыве водородной бомбы. Об этом свидетельствует появление в продуктах термоядерного взрыва атомов фермия. Изучить свойства тяжелых нептуниевых ядер пока невозможно: они слишком неустойчивы и переходят в высшие элементы задолго до извлечения радиоактивных продуктов подземного взрыва.

Одна триллионная

Как известно, первые сообщения об открытии элемента № 93 появлялись в печати задолго до нейтронных опытов Ферми. Однако проходило время и очередной лжеэлемент благополучно закрывали. Теперь мы знаем: первичный нептуний, родившийся в процессе синтеза элементов солнечной системы, не мог сохраниться: слишком мало время жизни даже самых устойчивых ядер элемента № 93 по сравнению с возрастом Земли.

И все же природный нептуний существует. Он образуется из ядер урана под действием нейтронного потока космического излучения и нейтронов, рождающихся при спонтанном делении урана-238. Поэтому в урановых рудах можно обнаружить нептуний, но в лучшем случае один атом нептуния-237 приходится на триллион атомов урана. Понятно, что химики первой трети XX в., искавшие нептуний в речных рудах, не могли рассчитывать на успех. Даже после того, как досконально была изучена химия

элемента № 93, в богатых рудах Африки после переработки многих тонн урановой смоляной обманки были замечены лишь слабые следы нептуния...

Попробуем подвести итог.

Практическая важность первого трансуранового элемента пока невелика, особенно если сравнивать нептуний с его соседями по менделеевской таблице. Однако науке элемент № 93 дал очень многое.

История открытия первого трансурана весьма поучительна. Подтвердилось древнее правило: новое часто входит не в ту дверь, в которой ждешь. И другое правило — о взаимосвязи открытий. Опыты Ферми были продуманы глубоко. По существу Ферми наметил верный путь к новому элементу. Нептуний на самом деле образовывался в облученном уране. Однако более мощное явление — деление ядер — заслонило слабое излучение трансурана. Путанице способствовало неправильное представление о положении тяжелых элементов в периодической системе. Предсказание Нильса Бора, сделанное еще в 1920 г., о том, что где-то в области урана должен начинаться второй редкоземельный ряд, было прочно забыто...

В конечном итоге попытка открыть первый заурановый элемент обернулась великим открытием расщепления атомного ядра. С другой стороны, опыты, целью которых было изучение процессов деления, привели к открытию нептуния, а затем и других трансурановых элементов.

Нынешний нептуний — третий

Первое предложение назвать нептунием новый химический элемент появилось в 1850 г. Так было предложено именовать элемент, открытый в минерале, привезенном в Европу из-за океана, из штата Коннектикут. Однако открытие не состоялось: было доказано, что тот нептуний идентичен уже открытому ниобию. Нептунием же, находясь под впечатлением открытия «вычисленной» Леверрье далекой планеты, предполагал назвать новый элемент первооткрыватель германия Клеменс Винклер. Ведь открытый им элемент тоже был «вычислен» Менделеевым за 15 лет до открытия. Но, узнав, что это название уже предлагалось и относилось к лжеэлементу, Винклер передумал и назвал свой элемент германием. Ну, а нынешний нептуний появился, как известно, в 1939 г., а его символ Np был предложен и принят лишь в 1948 г.

НЕПТУНИЙ И ПЛУТОНИЙ — СЕМИВАЛЕНТНЫЕ

Уже не первый год встречается утверждение, что химия некоторых трансуранов изучена лучше, чем химия железа или углерода. Возможно, это и так. Тем значительнее открытие советских радиохимиков (Институт физической химии АН СССР) Н. Н. Крота, А. Д. Гельман и М. П. Мефодьевой, сделанное в 1967 г. Они установили, что высшая степень окисления нептуния и плутония не (VI), а (VII).

О семивалентных нептунии и плутонии, о том, как и почему произошло это открытие, его авторы, доктора химических наук А. Д. Гельман и Н. Н. Крот рассказали корреспонденту журнала «Химия и жизнь» (интервью взято в 1970 г.).

Вопрос: Насколько мне известно, виднейший американский радиохимик Гленн Сиборг назвал вашу работу исторической. Считаете ли вы справедливо такую оценку?

Н. Н. Крот: Мы ее справедливой не считаем, не думаем, что наши опыты «исторические». В них же не открыты ни новый элемент, ни новое явление. Найдено новое состояние элементов, и только. А интерес теоретиков к этой работе объясняется прежде всего тем, что она затрагивает периодическую систему, конец периодической системы.

Вопрос: Вы говорите об интересе теоретиков, но ведь известно, что процесс отделения плутония или нептуния от других элементов достаточно сложен, а открытие нового валентного состояния — это по существу открытие нового класса соединений того или иного элемента. А где новые соединения, там и новые возможности для технологии.

Н. Н. Крот: Думаю, что о прикладном значении нашей работы говорить преждевременно. А причины интереса теоретиков могу объяснить.

Возьмите любое из последних изданий таблицы Менделеева: в них неизменно лантаноиды и актиноиды вынесены в самостоятельные строки. Аналогия химических свойств этих элементов в трехвалентном состоянии легла в основу актиноидной теории. Эта теория принесла химии большую пользу. Но многие химики не считали и не считают ее всеобъемлющей, основополагающей. Известные экспериментальные факты, такие, например, как существование урана, нептуния, плутония и других элементов в различных валентных состояниях, эта теория объяснить

не может. А ведь для того же плутония и раньше были известны четыре степени окисления: (III), (IV), (V) и (VI)... Поэтому споры о строении конца периодической системы естественны.

Известный французский радиохимик М. Н. Гайсинский считал, например, что за пределы таблицы нужно выносить только элементы более тяжелые, чем уран, и располагать их в ряд двумя сериями: уранидов (от урана до америция) и кюридов (от кюрия до лоуренсия). А советский ученый В. К. Григорович предлагал размещать все элементы, включая трансурановые, в соответствующих группах периодической системы. Для лантаноидов и актиноидов — элементов, у которых заполняются электронами *f*-оболочки, — он вводил третьи подгруппы, аналогично тому, как побочные подгруппы состоят из элементов с заполняющимися *d*-оболочками*. Эта точка зрения нам кажется наиболее последовательной и логически обоснованной.

Ведь периодический закон — это не только закон Менделеева, но и закон природы. Следовательно, периодическая система должна быть цельной системой без «посторонних включений» или «исключений, подтверждающих правило». Не следует вообще говорить об актиноидах или уранидах. Нам кажется, правильнее говорить об актиноидном состоянии трансуранового элемента, когда он проявляет валентность $3+$, или об уранидном состоянии, если валентность $6+$, и так далее...

А. Д. Гельман: Именно размышления о периодической системе навели на мысль о том, что могут существовать соединения, в которых степень окисления нептуния и плутония равна семи. В атоме нептуния на трех удаленных от ядра подоболочках как раз семь электронов, а у плутония — даже восемь... При каких-то условиях *f*-электроны могут превратиться в *d*-электроны, т. е. пе-

* Напомним, что электроны в атоме или ионе распределяются по оболочкам, обозначаемым заглавными буквами латинского алфавита: *K*, *L*, *M* и т. д., а внутри оболочек — по подоболочкам *s*, *p*, *d*, *f*. В зависимости от того, как электроны заполняют наружную (застраивающуюся) оболочку, элементы подразделяют на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы; *s*- и *p*-элементы — это элементы основных подгрупп таблицы Менделеева. У элементов, расположенных в побочных подгруппах, заполняются более глубокие *d*-подоболочки, а у лантаноидов и актиноидов — *f*-подоболочки.

рейти, грубо говоря, из четвертого (если считать снаружи) в третий «слой», и тогда их легче оторвать...

Н. Н. Крот: Логично было предположить, что окисление шестивалентного нептуния до семивалентного произойдет под действием сильного окислителя в щелочной среде.

А. Д. Гельман: Первые опыты Николай Николаевич сделал в апреле 1967 г. Окислителем был озон.

Н. Н. Крот: Сначала я попробовал вести реакцию в карбонатных растворах некоторых соединений шестивалентного нептуния. Пропускаю озон, и — ничего не меняется. Добавил щелочь и получил зеленый раствор, очевидно, коллоидный. Оставил отстояться: может, разложится. День, два, а он все зеленый. На шестой день доложил Анне Дмитриевне. Сняли спектр — ни на что не похож. Поставил такой же опыт с ураном — никакого эффекта. Зато, озонируя в щелочной среде плутоний, получили еще одну новую окраску — иссиня-черную.

А. Д. Гельман: Сделали несколько контрольных опытов. Повторили все и раз, и два, и три. Другие сильные окислители вместо озона брали. А результат везде один: окисляются шестивалентный нептуний и плутоний, хотя раньше казалось, что и так они окислены до предела.

И вот что интересно. Еще до наших опытов темно-зеленые соединения нептуния, образующиеся при окислении, наблюдали западногерманские химики. Но они, видимо, не допускали возможности дальнейшего окисления и объясняли позеленение раствора новой модификацией опять-таки шестивалентного нептуния. Вот и зевнули...

Это очень важно, чтобы идея шла впереди наблюдения. Если бы не наши дискуссии о теориях Сиборга, Гайсинского, Григоровича, если бы не размышления о периодической системе в приложении к тем элементам, которыми мы занимаемся, то вполне вероятно, что и мы, получив неожиданный результат, объяснили бы его новой разновидностью известного...

И еще немного — о контрольных опытах, о подходе к собственным результатам. Я считаю, что любой ученый, а химик в первую очередь, должен сам быть строжайшим критиком своих результатов.

Н. Н. Крот: Это верно. Чтобы выступать с проблемами мнениями, нужно самим быть очень уверенными. Строгость подхода к собственным результатам — необхо-

димое условие настоящего успеха. Через два месяца после первого опыта мы уже держали в руках твердое соединение семивалентного нептуния и только после этого решились выпустить из лаборатории первую публикацию.

Вопрос: А что было дальше?

Н. Н. Крот: Опять опыты, в которых приняли участие многие сотрудники нашей лаборатории. Испытали разные окислители, разные методы окисления, включая электрохимические и радиационные; получали разные соединения. Сейчас изучено уже около десятка твердых веществ, в которых нептуний и плутоний проявляют валентность 7+. И эту валентность нельзя считать необычной для них, особенно для нептуния, который, как оказалось, может быть семивалентным и в кислой среде.

Многие соединения нептуния(VII) весьма устойчивы. Для всех трансурановых элементов характерно образование прочной связи с двумя атомами кислорода. Семивалентные нептуний и плутоний во всех полученных соединениях тоже связаны с кислородом. Единственная форма существования нептуния(VII) и плутония(VII) в щелочных растворах — это анион состава MeO_3^{2-} .

А. Д. Гельман: Наши опыты потом повторяли в разных лабораториях, в разных странах. Результаты неизменно подтверждались. Академик В. И. Спицын был в Америке на конгрессе и оттуда прислал мне такую открытку: «Дорогая Анна Дмитриевна! Ваша работа с Николаем Николаевичем проверена в Аргоннской национальной лаборатории и получила полное подтверждение. Ее приняли здесь с энтузиазмом...»

Вопрос: А могут ли, по вашему мнению, быть еще и другие, неизвестные пока валентные состояния трансурановых элементов? Могут ли быть, скажем, восьмивалентные нептуний и плутоний?

Н. Н. Крот: Нептуний определенно нет: электронов не хватит. А плутоний, в принципе, может. Но это еще нужно доказать...

А. Д. Гельман: На опыте!

В том же 1970 г. авторы этой работы опубликовали еще одно любопытное сообщение. Одним из окислителей, пригодных для перевода нептуния в семивалентное состояние, оказался... семивалентный плутоний.

ПЛУТОНИЙ



С элементом № 94 связаны очень большие надежды и очень большие опасения человечества. В наши дни это один из самых важных, стратегически важных, элементов. Это самый дорогой из технически важных металлов — он намного дороже серебра, золота и платины. Он поистине драгоценен.

Предыстория и история

...Вначале были протоны — галактический водород. В результате его сжатия и последовавших затем ядерных реакций образовались самые невероятные «слитки» нуклонов. Среди них, этих «слитков», были, по-видимому, и содержащие по 94 протона. Оценки теоретиков позволяют считать, что около 100 нуклонных образований, в состав которых входят 94 протона и от 107 до 206 нейтронов, настолько стабильны, что их можно считать ядрами изотопов элемента № 94.

Но все эти изотопы — гипотетические и реальные — не настолько стабильны, чтобы сохраниться до наших дней с момента образования элементов солнечной системы. Период полураспада самого долгоживущего изотопа элемента № 94 — 81 млн. лет. Возраст Галактики измеряется миллиардами лет. Следовательно, у «первородного» плутония не было шансов дожить до наших дней. Если он и образовывался при великом синтезе элементов Вселенной, то те давние его атомы давно «вымерли», подобно тому как вымерли динозавры и мамонты.

В XX в. новой эры, нашей эры, этот элемент был воссоздан. Из 100 возможных изотопов плутония синтезированы 25. У 15 из них изучены ядерные свойства. Четыре нашли практическое применение. А открыли его совсем недавно. В декабре 1940 г. при облучении урана ядрами тяжелого водорода группа американских радиохимиков во главе с Гленном Т. Сиборгом обнаружила неизвестный прежде излучатель альфа-частиц с периодом полураспада 90 лет. Этим излучателем оказался изотоп элемента № 94 с массовым числом 238. В том же году, но

несколькими месяцами раньше Э. М. Макмиллан и Ф. Эйбельсон получили первый элемент, более тяжелый, чем уран, — элемент № 93. Этот элемент назвали нептунием, а 94-й — плутонием. Историк определенно скажет, что названия эти берут начало в римской мифологии, но в сущности происхождение этих названий скорее не мифологическое, а астрономическое.

Элементы № 92 и 93 названы в честь далеких планет солнечной системы — Урана и Нептуна, но и Нептун в солнечной системе — не последний, еще дальше пролегает орбита Плутона — планеты, о которой до сих пор почти ничего не известно... Подобное же построение наблюдаем и на «левом фланге» менделеевской таблицы: *uga-nium* — *perptunium* — *plutonium*, однако о плутонии человечество знает намного больше, чем о Плутоне. Кстати, Плутон астрономы открыли всего за десять лет до синтеза плутония — почти такой же отрезок времени разделял открытия Урана — планеты и урана — элемента.

Загадки для шифровальщиков

Первый изотоп элемента № 94 — плутоний-238 в наши дни нашел практическое применение. Но в начале 40-х годов об этом и не думали. Получать плутоний-238 в количествах, представляющих практический интерес, можно, только опираясь на мощную ядерную промышленность. В то время она лишь зарождалась. Но уже было ясно, что, освободив энергию, заключенную в ядрах тяжелых радиоактивных элементов, можно получить оружие невиданной прежде силы. Появился Манхэттенский проект, не имевший ничего, кроме названия, общего с известным районом Нью-Йорка. Это было общее название всех работ, связанных с созданием в США первых атомных бомб. Руководителем Манхэттенского проекта был назначен не ученый, а военный — генерал Гровс, «ласково» величавший своих высокообразованных подопечных «битыми горшками».

Руководителей «проекта» плутоний-238 не интересовал. Его ядра, как, впрочем, ядра всех изотопов плутония с четными массовыми числами, нейтронами низких энергий* не делятся, поэтому он не мог служить ядер-

* Нейтронами низких энергий мы называем нейтроны, энергия которых не превышает 10 кэв.

ной взрывчаткой. Тем не менее первые не очень внятные сообщения об элементах № 93 и 94 попали в печать лишь весной 1942 г.

Чем это объяснить? Физики понимали: синтез изотопов плутония с нечетными массовыми числами — дело времени, и недалекого. От нечетных изотопов ждали, что, подобно урану-235, они смогут поддерживать цепную ядерную реакцию. В них, еще не полученных, кое-кому виделась потенциальная ядерная взрывчатка. И эти надежды плутоний, к сожалению, оправдывал.

В шифровках того времени элемент № 94 именовался не иначе, как... медью. А когда возникла необходимость в самой меди (как конструкционном материале для каких-то деталей), то в шифровках наряду с «медью» появилась «подлинная медь».

«Древо познания добра и зла»

В 1941 г. был открыт важнейший изотоп плутония — изотоп с массовым числом 239. И почти сразу же подтвердилось предсказание теоретиков: ядра плутония-239 делились тепловыми * нейтронами. Более того, в процессе их деления рождалось не меньшее число нейтронов, чем при делении урана-235. Тотчас же были намечены пути получения этого изотопа в больших количествах...

Прошли годы. Геперь уже ни для кого не секрет, что ядерные бомбы, хранящиеся в арсеналах, начинены плутонием-239 и что их, этих бомб, достаточно, чтобы нанести непоправимый ущерб всему живому на Земле.

Распространено мнение, что с открытием цепной ядерной реакции (неизбежным следствием которого стало создание ядерной бомбы) человечество явно поторопилось. Можно думать по-другому или делать вид, что думаешь по-другому, — приятнее быть оптимистом. Но и перед оптимистами неизбежно встает вопрос об ответственности ученых. Мы помним триумфальный июньский день 1954 г., день, когда дала ток первая атомная электростанция в Обнинске. Но мы не можем забыть и августовское утро 1945 г. — «утро Хиросимы», «черный день Альберта

* Тепловыми называются нейтроны, энергия которых измеряется долями электронвольта. Самые медленные нейтроны — с энергией меньше 0,005 эв — называют холодными.

Эйнштейна»... Помним первые послевоенные годы и безудержный атомный шантаж — основу американской политики тех лет. А разве мало тревог пережило человечество в последующие годы? Причем эти тревоги многократно усиливались сознанием, что, если вспыхнет новая мировая война, ядерное оружие будет пущено в ход.

Здесь можно попробовать доказать, что открытие плутония не прибавило человечеству опасений, что, напротив, оно было только полезно.

Допустим, случилось так, что по какой-то причине или, как сказали бы в старину, по воле божьей, плутоний оказался недоступен ученым. Разве уменьшились бы тогда наши страхи и опасения? Ничуть не бывало. Ядерные бомбы делали бы из урана-235 (и в не меньшем количестве, чем из плутония), и эти бомбы «съедали» бы еще большие, чем сейчас, части бюджетов.

Зато без плутония не существовало бы перспективы мирного использования ядерной энергии в больших масштабах. Для «мирного атома» просто не хватило бы урана-235. Зло, нанесенное человечеству открытием ядерной энергии, не уравнивалось бы, пусть даже частично, достижениями «доброго атома».

Самоходная атомная электростанция ТЭС-3



Как измерить, с чем сравнить

Когда ядро плутония-239 делится нейтронами на два осколка примерно равной массы, выделяется около 200 Мэв энергии. Это в 50 млн. раз больше энергии, освобождающейся в самой известной экзотермической реакции $C + O_2 = CO_2$. «Сгорающая» в ядерном реакторе, грамм плутония дает $2 \cdot 10^7$ ккал. Чтобы не нарушать традиции (а в популярных статьях энергию ядерного горючего принято измерять внесистемными единицами — тоннами угля, бензина, тринитротолуола и т. д.), заметим и мы: это энергия, заключенная в 4 т угля. А в обычный наперсток помещается количество плутония, энергетически эквивалентное сорока вагонам хороших березовых дров.

Такая же энергия выделяется и при делении нейтронами ядер урана-235. Но основную массу природного урана (99,3%!) составляет изотоп ^{238}U , который можно использовать, только превратив уран в плутоний...

Энергия камней

Оценим энергетические ресурсы, заключенные в природных запасах урана.

Уран — рассеянный элемент, и практически он есть всюду. Каждому, кто побывал, к примеру, в Карелии, наверняка запомнились гранитные валуны и прибрежные скалы. Но мало кто знает, что в тонне гранита до 25 г урана. Граниты составляют почти 20% веса земной коры. Если считать только уран-235, то в тонне гранита заключено $3,5 \cdot 10^5$ ккал энергии. Это очень много, но...

На переработку гранита и извлечение из него урана нужно затратить еще большее количество энергии — порядка 10^6 – 10^7 ккал/т. Вот если бы удалось в качестве источника энергии использовать не только уран-235, а и уран-238, тогда гранит можно было бы рассматривать хотя бы как потенциальное энергетическое сырье. Тогда энергия, полученная из тонны камня, составила бы уже от $8 \cdot 10^7$ до $5 \cdot 10^8$ ккал. Это равноценно 16–100 т угля. И в этом случае гранит мог бы дать людям почти в миллион раз больше энергии, чем все запасы химического топлива на Земле.

Но ядра урана-238 нейтронами не делятся. Для атомной энергетики этот изотоп бесполезен. Точнее, был бы

бесполезен, если бы его не удалось превратить в плутоний-239. И что особенно важно: на это ядерное превращение практически не нужно тратить энергию — напротив, в этом процессе энергия производится!

Попробуем разобраться, как это происходит, но вначале несколько слов о природном плутонии.

В 400 тысяч раз меньше, чем радия

Уже говорилось, что изотопы плутония не сохранились со времени синтеза элементов при образовании нашей планеты. Но это не означает, что плутония в Земле нет.

Он все время образуется в урановых рудах. Захватывая нейтроны космического излучения и нейтроны, образующиеся при самопроизвольном (спонтанном) делении ядер урана-238, некоторые — очень немногие — атомы этого изотопа превращаются в атомы урана-239. Эти ядра очень нестабильны, они испускают электроны и тем самым повышают свой заряд. Образуется нептуний — первый трансурановый элемент. Нептуний-239 тоже весьма неустойчив, и его ядра испускают электроны. Всего за 56 часов половина нептуния-239 превращается в плутоний-239, период полураспада которого уже достаточно велик — 24 тыс. лет.

Почему не добывают плутоний из урановых руд? Мала, слишком мала концентрация. «В грамм добыча — в год труды» — это о радии, а плутония в рудах содержится в 400 тыс. раз меньше, чем радия. Поэтому не только добыть — даже обнаружить «земной» плутоний необыкновенно трудно. Сделать это удалось только после того, как были изучены физические и химические свойства плутония, полученного в атомных реакторах.

Когда $2,70 \gg 2,23$ *

Накапливают плутоний в ядерных реакторах. В мощных потоках нейтронов происходит та же реакция, что и в урановых рудах, но скорость образования и накопления плутония в реакторе намного выше — в миллиард миллиардов раз. Для реакции превращения балластного урана-238 в

* Напомним, что в математике знак $\gg$ означает «много больше».

энергетический плутоний-239 создаются оптимальные (в пределах допустимого) условия.

Если реактор работает на тепловых нейтронах (напомним, что их скорость — порядка 2000 м в секунду, а энергия — доли электронвольта), то из естественной смеси изотопов урана получают количество плутония, немногим меньшее, чем количество «выгоревшего» урана-235. Немногим, но меньшее, плюс неизбежные потери плутония при химическом выделении его из облученного урана. К тому же цепная ядерная реакция поддерживается в природной смеси изотопов урана только до тех пор, пока не израсходована незначительная доля урана-235. Отсюда закономерен вывод: «тепловой» реактор на естественном уране — основной тип ныне действующих реакторов — не может обеспечить расширенного воспроизводства ядерного горючего. Но что же тогда перспективно? Для ответа на этот вопрос сравним ход цепной ядерной реакции в уране-235 и плутонии-239 и введем в наши рассуждения еще одно физическое понятие.

Важнейшая характеристика любого ядерного горючего — среднее число нейтронов, испускаемых после того, как ядро захватило один нейтрон. Физики называют его эта-числом и обозначают греческой буквой η . В «тепловых» реакторах на уране наблюдается такая закономерность: каждый нейтрон порождает в среднем 2,08 нейтрона ($\eta=2,08$). Помещенный в такой реактор плутоний под действием тепловых нейтронов дает $\eta=2,03$. Но есть еще реакторы, работающие на быстрых нейтронах. Естественную смесь изотопов урана в такой реактор загружать бесполезно: цепная реакция не пойдет. Но если обогатить «сырье» ураном-235, она сможет развиваться и в «быстром» реакторе. При этом η будет равно уже 2,23. А плутоний, помещенный под обстрел быстрыми нейтронами, даст η , равное 2,70. В наше распоряжение поступит «лишних полнейтрона». И это совсем не мало.

Проследим, на что тратятся полученные нейтроны. В любом реакторе один нейтрон нужен для поддержания цепной ядерной реакции. 0,1 нейтрона поглощается конструкционными материалами установки. «Избыток» идет на накопление плутония-239. В одном случае «избыток» равен 1,13, в другом — 1,60. После «сгорания» килограмма плутония в «быстром» реакторе выделяется колоссальная энергия и накапливается 1,6 кг плутония. А уран и в «бы-

стром» реакторе даст ту же энергию и 1,1 кг нового ядерного горючего. И в том и в другом случае налицо расширенное воспроизводство. Но нельзя забывать об экономике.

В силу ряда технических причин цикл воспроизводства плутония занимает несколько лет. Допустим, что пять лет. Значит, в год количество плутония увеличится только на 2%, если $\eta=2,23$, и на 12%, если $\eta=2,7$! Ядерное горючее — капитал, а всякий капитал должен давать, скажем, 5% годовых. В первом случае налицо большие убытки, а во втором — большая прибыль. Этот примитивный пример иллюстрирует «вес» каждой десятой числа η в ядерной энергетике.

Важно и другое. Ядерная энергетика должна поспевать за ростом потребности в энергии. Расчеты показывают: его условие выполнимо в будущем только тогда, когда η приближается к трем. Если же развитие ядерных энергетических источников будет отставать от потребностей общества в энергии, то останется два пути: либо «затормозить прогресс», либо брать энергию из каких-то других источников. Они известны: термоядерный синтез, энергия аннигиляции вещества и антивещества, но пока еще технически недоступны. И не известно, когда они будут реальными источниками энергии для человечества. А энергия тяжелых ядер уже давно стала для нас реальностью, и сегодня у плутония как главного «поставщика» энергии атома нет серьезных конкурентов, кроме, может быть, урана-233, о котором рассказано в статьях «Торий» и «Уран».

Сумма многих технологий

Когда в результате ядерных реакций в уране накопится необходимое количество плутония, его необходимо отделить не только от самого урана, но и от осколков деления — как урана, так и плутония, выгоревших в цепной ядерной реакции. Кроме того, в урано-плутониевой массе есть и некоторое количество нептуния. Сложнее всего отделить плутоний от нептуния и редкоземельных элементов (лантаноидов). Плутонию как химическому элементу в какой-то мере не повезло. С точки зрения химика, главный элемент ядерной энергетике — всего лишь один из четырнадцати актиноидов. Подобно редкоземельным элементам, все элементы актиноидового ряда очень близки между собой

по химическим свойствам, строение внешних электронных оболочек атомов всех элементов от актиния до 103-го одинаково. Еще неприятнее, что химические свойства актиноидов подобны свойствам редкоземельных элементов, а среди осколков деления урана и плутония лантаноидов хоть отбавляй. Но зато 94-й элемент может находиться в пяти валентных состояниях, и это «подслащивает пилюлю» — помогает отделить плутоний и от урана, и от осколков деления.

Валентность плутония меняется от трех до семи. Химически наиболее стабильны (а следовательно, наиболее распространены и наиболее изучены) соединения четырехвалентного плутония.

Разделение близких по химическим свойствам актиноидов — урана, нептуния и плутония — может быть основано на разнице в свойствах их четырех- и шестивалентных соединений.

Нет нужды подробно описывать все стадии химического разделения плутония и урана. Обычно разделение их начинают с растворения урановых брусков в азотной кислоте, после чего содержащиеся в растворе уран, нептуний, плутоний и осколочные элементы «разлучают», применяя для этого уже традиционные радиохимические методы — осаждение, экстракцию, ионный обмен и другие. Конечные плутонийсодержащие продукты этой многостадийной технологии — его двуокись PuO_2 или фториды — PuF_3 или PuF_4 . Их восстанавливают до металла парами бария, кальция или лития. Однако полученный в этих процессах плутоний не годится на роль конструкционного материала — тепловыделяющих элементов энергетических ядерных реакторов из него не сделать, заряда атомной бомбы не отлить. Почему? Температура плавления плутония — всего 640°C — вполне достижима.

При каких бы «ультращадящих» режимах ни отливали детали из чистого плутония, в отливках при затвердевании всегда появятся трещины. При 640°C твердеющий плутоний образует кубическую кристаллическую решетку. По мере уменьшения температуры плотность металла постепенно растет. Но вот температура достигла 480°C , и тут неожиданно плотность плутония резко падает. До причин этой аномалии докопались довольно быстро: при этой температуре атомы плутония перестраиваются в кристаллической решетке. Она становится тетрагональной и очень

«рыхлой». Такой плутоний может плавать в собственном расплаве, как лед на воде.

Температура продолжает падать, вот она достигла 451°C , и атомы снова образовали кубическую решетку, но расположились на большем, чем в первом случае, расстоянии друг от друга. При дальнейшем охлаждении решетка становится сначала орторомбической, затем моноклинной. Всего плутоний образует шесть различных кристаллических форм! Две из них отличаются замечательным свойством — отрицательным коэффициентом температурного расширения: с ростом температуры металл не расширяется, а сжимается.

Когда температура достигает 122°C и атомы плутония в шестой раз перестраивают свои ряды, плотность меняется особенно сильно — от $17,77$ до $19,82\text{ г/см}^3$. Больше, чем на 10% ! Соответственно уменьшается объем слитка. Если против напряжений, возникавших на других переходах, металл еще мог устоять, то в этот момент разрушение неизбежно.

Как же тогда изготовить детали из этого удивительного металла? Металлурги легируют плутоний (добавляют в него незначительные количества нужных элементов) и получают отливки без единой трещины. Из них и делают плутониевые заряды ядерных бомб. Вес заряда (он определяется прежде всего критической массой изотопа) $5\text{--}6\text{ кг}$. Он без труда поместился бы в кубике с размером ребра 10 см .

Тяжелые изотопы

В плутонии-239 в незначительном количестве содержатся и высшие изотопы этого элемента — с массовыми числами 240 и 241. Изотоп ^{240}Pu практически бесполезен — это балласт в плутонии. Из 241-го получают америций — элемент № 95. В чистом виде, без примеси других изотопов, плутоний-240 и плутоний-241 можно получить при электромагнитном разделении плутония, накопленного в реакторе. Перед этим плутоний дополнительно облучают нейтронными потоками со строго определенными характеристиками. Конечно, все это очень сложно, тем более что плутоний не только радиоактивен, но и весьма токсичен. Работа с ним требует исключительной осторожности.

Один из самых интересных изотопов плутония — ^{242}Pu можно получить, облучая длительное время ^{239}Pu в потоках нейтронов. ^{242}Pu очень редко захватывает нейтроны и поэтому «выгорает» в реакторе медленнее остальных изотопов; он сохраняется и после того, как остальные изотопы плутония почти полностью перешли в осколки или превратились в плутоний-242.

Плутоний-242 важен как «сырье» для сравнительно быстрого накопления высших трансурановых элементов в ядерных реакторах. Если в обычном реакторе облучать плутоний-239, то на накопление из граммов плутония микрограммовых количеств, к примеру, калифорния-252 потребуется около 20 лет.

Можно сократить время накопления высших изотопов, увеличив интенсивность потока нейтронов в реакторе. Так и делают, но тогда нельзя облучать большое количество плутония-239. Ведь этот изотоп делится нейтронами, и в интенсивных потоках выделяется слишком много энергии. Возникают дополнительные сложности с охлаждением реактора. Чтобы избежать этих сложностей, пришлось бы уменьшить количество облучаемого плутония. Следовательно, выход калифорния стал бы снова мизерным. Замкнутый круг!

Плутоний-242 тепловыми нейтронами не делится, его и в больших количествах можно облучать в интенсивных нейтронных потоках... Поэтому в реакторах из этого изотопа «делают» и накапливают в весовых количествах все элементы от америция до фермия.

Не самый тяжелый, но самый долгоживущий

Всякий раз, когда ученым удавалось получить новый изотоп плутония, измеряли период полураспада его ядер. Периоды полураспада изотопов тяжелых радиоактивных ядер с четными массовыми числами меняются закономерно. (Этого нельзя сказать о нечетных изотопах.)

Посмотрите на график (с. 403), где отражена зависимость периода полураспада четных изотопов плутония от массового числа. С увеличением массы растет и «время жизни» изотопа. Несколько лет назад высшей точкой этого графика был плутоний-242. А дальше как пойдет эта кривая — с дальнейшим ростом массового числа? В точку 1, которая соответствует времени жизни 30 млн. лет, или

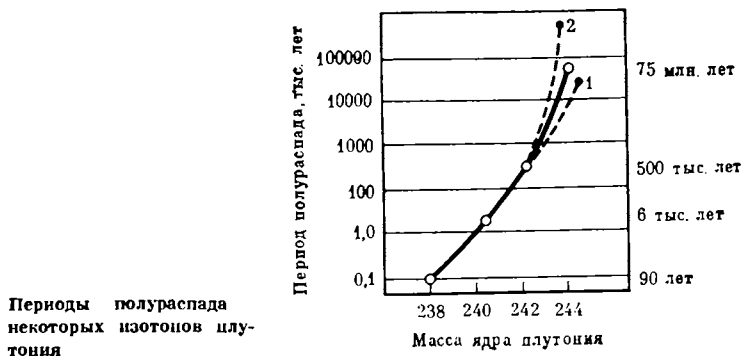
в точку 2, которая отвечает уже 300 млн. лет? Ответ на этот вопрос был очень важен для наук о Земле. В первом случае, если бы 5 млрд. лет назад Земля целиком состояла из ^{244}Pu , сейчас во всей массе Земли остался бы только один атом плутония-244. Если же верно второе предположение, то плутоний-244 может быть в Земле в таких концентрациях, которые уже можно было бы обнаружить. Если бы посчастливилось найти в Земле этот изотоп, наука получила бы ценнейшую информацию о процессах, происходивших при формировании нашей планеты.

Несколько лет назад перед учеными встал вопрос: стоит ли пытаться найти тяжелый плутоний в Земле? Для ответа на него нужно было прежде всего определить период полураспада плутония-244. Теоретики не могли рассчитать эту величину с нужной точностью. Вся надежда была только на эксперимент.

Плутоний-244 накопили в ядерном реакторе. Облучали элемент № 95 — америций (изотоп ^{243}Am). Захватив нейтрон, этот изотоп переходил в америций-244; америций-244 в одном из 10 тыс. случаев переходил в плутоний-244.

Из смеси америция с кюрием выделили препарат плутония-244. Образец весил всего несколько миллионных долей грамма. Но их хватило для того чтобы определить период полураспада этого интереснейшего изотопа. Он оказался равным 75 млн. лет. Позже другие исследователи уточнили период полураспада плутония-244, но ненамного — 81 млн. лет. В 1971 г. следы этого изотопа нашли в редкоземельном минерале бастнезите.

Много попыток предпринимали ученые, чтобы найти изотоп трансуранового элемента, живущий дольше, чем



²⁴⁴Pu. Но все попытки остались тщетными. Одно время возлагали надежды на кюрий-247, но после того, как этот изотоп был накоплен в реакторе, выяснилось, что его период полураспада всего 16 млн. лет. Побить рекорд плутония-244 не удалось, — это самый долгоживущий из всех изотопов трансурановых элементов.

Еще более тяжелые изотопы плутония подвержены бета-распаду, и их время жизни лежит в интервале от нескольких дней до нескольких десятых секунды. Мы знаем наверное, что в термоядерных взрывах образуются все изотопы плутония, вплоть до ²⁵⁷Pu. Но их время жизни — десятые доли секунды, и изучить многие короткоживущие изотопы плутония пока не удалось.

Возможности первого изотопа

И напоследок — о плутонии-238 — самом первом из «рукотворных» изотопов плутония, изотопе, который вначале казался бесперспективным. В действительности это очень интересный изотоп. Он подвержен альфа-распаду, т. е. его ядра самопроизвольно испускают альфа-частицы — ядра гелия. Альфа-частицы, порожденные ядрами плутония-238, несут большую энергию; рассеявшись в веществе, эта энергия превращается в тепло. Как велика эта энергия? Шесть миллионов электронвольт освобождается при распаде одного атомного ядра плутония-238. В химической реакции та же энергия выделяется при окислении нескольких миллионов атомов. В источнике электричества, содержащем один килограмм плутония-238, развивается тепловая мощность 560 ватт. Максимальная мощность такого же по массе химического источника тока — 5 ватт.

Существует немало излучателей с подобными энергетическими характеристиками, но одна особенность плутония-238 делает этот изотоп незаменимым. Обычно альфа-распад сопровождается сильным гамма-излучением, проникающим через большие толщи вещества. ²³⁸Pu — исключение. Энергия гамма-квантов, сопровождающих распад его ядер, невелика, защититься от нее несложно: излучение поглощается тонкостенным контейнером. Мала и вероятность самопроизвольного деления ядер этого изотопа. Поэтому он нашел применение не только в источниках тока, но и в медицине. Батарейки с плутонием-238 служат источником энергии в специальных стимуляторах сердечной деятельности.

Но ^{238}Pu не самый легкий из известных изотопов элемента № 94, получены изотопы плутония с массовыми числами от 232 до 237. Период полураспада самого легкого изотопа — 36 минут.

Плутоний — большая тема. Здесь рассказано главное из самого главного. Ведь уже стала стандартной фраза, что химия плутония изучена гораздо лучше, чем химия таких «старых» элементов, как железо. О ядерных свойствах плутония написаны целые книги. Металлургия плутония — еще один удивительный раздел человеческих знаний... Поэтому не нужно думать, что, прочитав этот рассказ, вы по-настоящему узнали плутоний — важнейший металл XX в.

КАК ВОЗЯТ ПЛУТОНИЙ. Радиоактивный и токсичный плутоний требует особой осторожности при перевозке. Сконструирован контейнер специально для его транспортировки — контейнер, который не разрушается даже при авиационных катастрофах. Сделан он довольно просто: это толстостенный сосуд из нержавеющей стали, окруженный оболочкой из красного дерева. Очевидно, плутоний того стоит, но прикиньте, какой толщины должны быть стенки, если известно, что контейнер для перевозки всего двух килограммов плутония весит 225 кг!

ЯД И ПРОТИВОЯДИЕ. 20 октября 1977 г. агентство «Франс Пресс» сообщило: найдено химическое соединение, способное выводить из организма человека плутоний. Через несколько лет об этом соединении стало известно довольно многое. Это комплексное соединение — линейный катехинамид карбоксилазы, вещество класса хелатов (от греческого — «хела» — клешня). В эту химическую клешню и захватывается атом плутония, свободный или связанный. У лабораторных мышей с помощью этого вещества из организма выводили до 70% поглощенного плутония. Полагают, что в дальнейшем это соединение поможет извлекать плутоний и из отходов производства, и из ядерного горючего.

АМЕРИЦИЙ



Вначале — несколько слов об одном из самых приятных парадоксов науки.

Так бывает довольно часто: попытки исследователя преодолеть экспериментальные трудности приводят к результатам, намного более важным, чем решение первоначальной задачи.

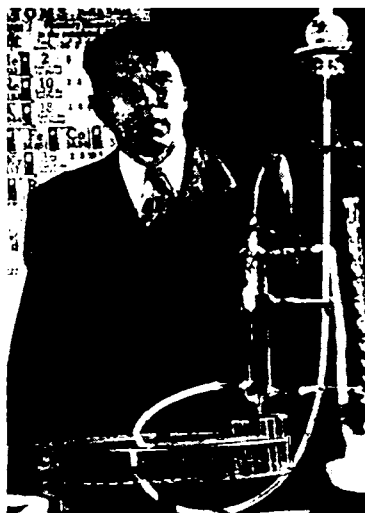
Рождение актиноидной теории

1944 год. Работа, связанная с получением и химическим выделением элемента № 94 — плутония, завершена: Группа ученых Металлургической лаборатории Чикагского университета* во главе с Гленном Т. Сиборгом (в нее входили также А. Гиорсо, Р. Джеймс и Л. Морган) переклещилась на поиски следующих — трансплутониевых элементов.

Чтобы получить их, образцы плутония бомбардировали нейтронами и дейтронами, а затем, исследуя облученные мишени, пытались обнаружить характерное для нового элемента альфа-излучение. Новые элементы могли и должны были образоваться и при непосредственном взаимодействии ядер плутония с бомбардирующим дейтроном (заряд увеличивается на единицу), и при бета-распаде «перегруженных» нейтронами новых изотопов. Серия последовательных бета-превращений могла «сдвинуть вправо» номер элемента на несколько единиц. Таким образом, бомбардируя плутоний нейтронами, физики уповали на бета-распад как на средство достижения цели. А на альфа-распад — как на своего рода индикатор, ибо для надежной ядерно-физической идентификации нового изотопа нужно знать не только период полураспада его атомных ядер, но и энергию испускаемых альфа-частиц. Для радиоактивного изотопа это почти такая же индивидуальная характеристика, как для элемента линии рентгеновского спектра.

* Сейчас это Аргоннская национальная лаборатория — один из ведущих исследовательских центров США в области ядерной физики.

Крупнейший американский радиохимик Гленн Т. Сиборг (р. 1912) был участником открытий многих трансурановых элементов: плутония, америция, кюрия, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделевия. Элемент № 95 — америций — сыграл особую роль в становлении актиноидной гипотезы (позже — теории), разработанной Сиборгом



Ориентация прежде всего на физическую идентификацию новых элементов объяснялась главным образом аномальными химическими свойствами первых трансуранов. Вопреки ожиданиям нептуний и плутоний оказались больше похожи на уран, чем на рений и осмий. А ведь по логике периодической системы (как представлялось в то время) элементы № 93 и 94 должны были занять места в VII и VIII группах.

Впрочем, еще в 20-х годах великий датчанин Нильс Бор высказал предположение, что и в седьмом периоде таблицы Менделеева должна быть группа очень близких по свойствам элементов, подобная группе лантаноидов в шестом периоде. Но где, с какого элемента начнется второй «интерпериодический узел» периодической системы, — этого не знали ни Бор, ни Сиборг — никто.

Судя по свойствам нептуния и плутония, полагали, что, видимо, эта группа начинается с урана. Для ее членов — уранидов — самая характерная валентность $6+$. Именно эту валентность обычно проявляли элементы № 93 и 94. А раз так, то и новый элемент № 95 должен быть шестивалентным. Следовательно, выделить его из массы плутония химическими способами окажется в высшей степени сложно и надежд на химическую идентификацию нет.

Надо искать новый альфа-излучатель в плутониевой фракции и довольствоваться физической идентификацией, по крайней мере на первых порах.

Эксперименты, основанные на таких или примерно таких рассуждениях, продолжались уже несколько месяцев, но никаких новых альфа-излучателей в плутониевой фракции зафиксировано не было. В июле 1944 г. решено было использовать другую ядерную реакцию — бомбардировать плутоний ядрами гелия, чтобы «перешагнуть» через неполучающийся элемент № 95: может, 96-й окажется более доступным. Так впоследствии и оказалось. Кюри действительно обнаружили немного раньше америция, но открыть оба новых элемента помог не новый физический подход, а новая радиохимическая концепция, сформулированная Сиборгом и вначале казавшаяся противоречащей здравому смыслу.

Размышляя о втором интерпериодическом узле таблицы Менделеева, Сиборг не мог не проанализировать логику построения первого. В шестом периоде этот узел начинается с лантана — отсюда идет застройка предпоследней, 4f-электронной подоболочки. В седьмом периоде аналог лантана — элемент № 89, актиний. Если и у элементов, следующих за актинием, «добавочные» электроны пойдут в предпоследнюю оболочку f ($5f$), то эти элементы образуют ряд актиноидов и для них всех, как и для редких земель и для актиния, характернейшая валентность будет $3+$.

Однако чуть ли не все известные экспериментальные факты противоречили такому построению, а факты — вещь упрямая, хотя с ними можно спорить, интерпретируя их иначе, чем это делали прежде.

Первый из предполагаемых актиноидов — торий — типично четырехвалентный элемент. Но и первый лананоид — церий чаще проявляет валентность $4+$, нежели $3+$. Для следующего элемента — протактиния — наиболее типичны соединения, в которых он пятивалентен. Уран, нептуний, плутоний чаще всего проявляют валентность $6+$, но и для них известны другие валентные состояния — $5+$, $4+$, $3+$! Эта «тройка» не всегда бросается в глаза, но пренебречь ею тоже нельзя.

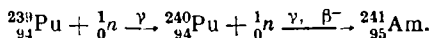
За очевидным «лесом» экспериментальных фактов Сиборг сумел разглядеть «деревья», незаметно выстроившиеся в новую теоретическую концепцию, и неудачные по-

пытки открыть элемент № 95 привели к созданию актиноидной гипотезы (впоследствии теории), сыгравшей важную роль в науке о трансуранах.

Спустя много лет в популярной книге «Элементы Вселенной» Сиборг так опишет финал этой истории и подведет итог:

«В пересмотренной периодической таблице наиболее тяжелые элементы составляют второй ряд «редких земель», и эти тяжелейшие элементы — для них было предложено название «актиноиды» — были вынесены в особую строку, как и уже известный ряд редкоземельных лантаноидов... С точки зрения новой концепции, 95-й и 96-й элементы должны иметь ряд свойств, общих для актиноидов, и некоторые свойства, роднящие их с редкоземельными «братьями» — европием и гадолинием. Как только были поставлены эксперименты, основанные на этой новой концепции, элементы № 95 и 96 были тотчас открыты, то есть химически идентифицированы. Америций, элемент № 95, был назван так в честь Америки, подобно тому как его редкоземельный «брат» европий получил свое название в честь Европы...»

К этому следует добавить, что оба новых элемента были извлечены из раствора плутония редкоземельными носителями, что оба эти элемента проявляли валентность 3+ и что классическая схема получения америция выглядит так:



«Ад» и «бред»

При облучении америция-241 нейтронами образуется изотоп кюри-242 (в результате бета-распада америция-242). Дозировать нейтроны таким образом, чтобы образовывался только один новый элемент — № 95, практически невозможно. Отсюда неизбежность проблемы разделения элементов № 95 и 96. Они, в полном соответствии с актиноидной концепцией Сиборга, оказались очень похожими по химическим свойствам. А с редкими землями сходство было настолько велико, что долгое время разделение носителей и новых элементов представлялось неразрешимой задачей.

Более полугода ушло на безуспешные попытки разделить америций и кюри. Естественно, все это время уже открытые элементы оставались безымянными — приведен-

ные выше названия появились позже. Кто-то из сотрудников Сиборга (определенно химик, а не физик) предложил назвать их пандемониумом и делириумом, что в переводе с латыни означает «ад» и «бред».

Но рано или поздно бред и ад должны были кончиться. В начале 1945 г. в лаборатории был освоен метод ионообменной хроматографии, и на катионите «Дауэкс-50» новые элементы удалось разделить. В качестве элюента — жидкости, последовательно смывающей комплексы сходных элементов, был применен альфа-оксиизобутират аммония, который обладал наибольшей избирательной способностью для данной системы.

Тогда же был впервые определен период полураспада америция-241. Установили, что половина его ядер распадается за 498 лет. Более поздними измерениями эта характеристика была уточнена — 433 года.

Изучению химических свойств элемента № 95 мешала высокая удельная активность америция-241. В растворе шел радиоллиз, одни соединения превращались в другие; вопреки желанию экспериментаторов менялись скорости и даже направления реакций... Для современной радиохимии это дело достаточно обычное, так же как и работа с микроколичествами веществ. Но в те времена это было довольно серьезной проблемой.

Первый препарат чистого америция, полученный Б. Каннигемом и Л. Эспри в сентябре 1945 г., весил 20 мкг. Для того чтобы получить их, пришлось проделать 29 разделительных операций. Спустя полгода были переработаны 200 л сбросных растворов плутониевого производства, и из них выделили первую крупную порцию радиохимически чистого америция-241 — 10 мг. Этого оказалось достаточно, чтобы провести полный цикл физико-химических исследований нового элемента.

Что же знают радиохимики об элементе № 95 сегодня? Прежде всего на его примере ясно, что общие закономерности не всегда абсолютны. Этот закон науки особенно справедлив, когда имеешь дело с радиоактивными химическими объектами.

В разных состояниях

Уже упоминалось, что, как правило, америций проявляет валентность 3+. Впрочем, правильнее будет говорить не о валентности, а о степени окисления, и, не касаясь со-

става и заряда иона, обозначать ее римскими цифрами. Воспользуемся этой возможностью: она поможет избежать повторений, а практически эти понятия очень близки.

В степени окисления (III) америций образует довольно многочисленные соединения — и обычные, и комплексные. Однако в окислительной среде америций (III) довольно легко отдает еще один, два или три электрона — три легче, чем один или два. Чтобы получить америций (VI) из америция (III), достаточно слегка нагреть исходное соединение с персульфатом аммония в слабокислой среде. Переход $\text{Am(III)} \rightarrow \text{Am(VI)}$ происходит сразу же, минуя промежуточные стадии окисления. Окислительный потенциал этого перехода намного меньше, чем перехода $\text{Am(III)} \rightarrow \text{Am(IV)}$ или $\text{Am(III)} \rightarrow \text{Am(V)}$. Поэтому окислить трехвалентный америций до шестивалентного состояния проще, чем до пяти- и тем более четырехвалентного. Последний удалось получить лишь в растворах сильнейших комплексообразователей. А пятивалентный америций сравнительно легко получается лишь в тех случаях, когда образуемое соединение америция (V) сразу же выводится из реагирующей системы, например выпадает в осадок. Так, если процесс окисления происходит в среде карбоната калия, образуется малорастворимая двойная соль пятивалентного америция KAmO_2CO_3 .

Обратите внимание, что в высших степенях окисления (V) и (VI) америций входит в состав катиона в той же форме кислородсодержащего «ил»-иона, как уран, нептуний и плутоний. У америция два «ил»-иона: $(\text{AmO}_2)^+$, если америций пятивалентен, и $(\text{AmO}_2)^{2+}$, когда его валентность равна шести.

У пятивалентного америция обнаружено одно очень интересное свойство — способность к диспропорционированию. Оказалось, что для изменения валентного состояния в кислых растворах ему не нужны партнеры. Окислительно-восстановительная реакция протекает между ионами самого пятивалентного америция: окисление одного происходит за счет восстановления другого: два иона Am(V) дают Am(IV) и Am(VI) , однако неустойчивый Am(IV) практически не появляется. В зависимости от условий он мгновенно реагирует с другими америциевыми же ионами (в степени окисления V) или сам диспропорционирует. В результате, как правило, каждые три прореагировавшие иона Am(V) превращаются в два иона Am(VI) и

ион Am(III). Причина этого — все та же аномалия в окислительных потенциалах ионов америция.

Подобным же образом в водных растворах ведет себя и четырехвалентный америций, только при его диспропорционировании отношение Am(III) к Am(VI) равно 2:1, а не 1:2. Удержат пестойкий америций (IV) в растворе чрезвычайно трудно. Впервые это удалось сделать радиохимикам из Лос-Аламоса — Л. Эспри и Р. Пеннеману. Они установили, что в присутствии большого количества ионов фтора америций (IV) образует прочный комплекс, и получили его в концентрированном (13 M) растворе фтористого аммония. Окислить Am(III) до четырехвалентного состояния удалось лишь в концентрированных растворах фосфорной кислоты и фосфорвольфрамата калия, элементный состав которого передается такой формулой: $K_{10}P_2W_{17}O_{81}$. В последнем случае Am(IV) оказался настолько устойчивым, что появилась возможность изучить окислительно-восстановительные переходы с участием Am(III), Am(IV), Am(V) и Am(VI).

В 1972 г. были синтезированы первые соединения двухвалентного америция, а в 1974 г. в результате окисления озоном в щелочной среде америция (VI) был впервые получен семивалентный америций. Его получили радиохимики Института физической химии АН СССР.

Очень важно, что каждый из америциевых ионов дает ярко выраженный и характерный только для него спектр поглощения. Это позволяет очень эффективно использовать спектрофотометрический метод для исследования окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ионами америция в растворах. А это важно не только для химии трансурановых элементов, но и для понимания механизма окислительно-восстановительных реакций вообще.

Применение

Сейчас уже точно известно, что америций — металл серебристо-белого цвета, тягучий и ковкий. Больше всего он похож на металлы редкоземельного семейства, но вряд ли когда-нибудь удастся использовать на практике металлические свойства америция. Поэтому, говоря о применении элемента № 95, следует иметь в виду конкретные случаи использования конкретных изотопов.

Самый долгоживущий изотоп америция — ^{243}Am , и из долгоживущих он, пожалуй, самый неинтересный. Он живет почти 8000 лет (точнее, 7930) и используется пока главным образом для радиохимических исследований и для накопления более отдаленных трансуранов, вплоть до фермия. Мишени из америция-243 применяли в Дубне при синтезе некоторых изотопов элементов № 102, 103 и 105.

Значительно многообразнее применение самого первого изотопа америция — ^{241}Am . Этот изотоп, распадаясь, испускает альфа-частицы и мягкие моноэнергетические гамма-кванты. Их энергия — всего 60 кэВ. А энергия жестких гамма-квантов, например, испускаемых кобальтом-60, измеряется миллионами электронвольт.

Защита от мягкого излучения америция-241 сравнительно проста и немассивна: вполне достаточно сантиметрового слоя свинца. В этом одна из причин появления многочисленных приборов с америцием-241. В частности, предложена конструкция просвечивающего аппарата размером чуть больше спичечного коробка для медицинских целей. Америциевый источник гамма-излучения — шарик диаметром 3–4 см — основа такого аппарата, которому, кстати, в отличие от рентгеновской установки не нужна громоздкая высоковольтная аппаратура — трансформаторы, выпрямители, усилители и т. д.

Доктор П. Хофер (США, Аргоннский национальный госпиталь) использовал источник мягкого гамма-излучения с америцием-241 для изучения болезней щитовидной железы. Стабильный иод, присутствующий в щитовидной железе, под действием гамма-лучей начинает испускать слабое рентгеновское излучение. Его интенсивность пропорциональна концентрации иода в исследуемой точке. Такая установка позволяет получить сведения о распределении иода в железе, не вводя радиоактивный изотоп внутрь организма. Суммарная доза облучения пациента намного ниже, чем при радиоиодном обследовании.

Промышленность нескольких стран мира уже освоила выпуск различных контрольно-измерительных и исследовательских приборов с америцием-241. В частности, такими приборами пользуются для непрерывного измерения толщины стальной (от 0,5 до 3 мм) и алюминиевой (до 50 мм) ленты, а также листового стекла. Аппаратуру с америцием-241 используют также для снятия электроста-

тических зарядов в промышленности пластмасс, синтетических пленок и бумаги.

Полагают, что найдет применение и более короткоживущий (152 года) изотоп — ^{242}Am , которому свойственно очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов — около 6000 барн.

От прошлого к будущему

Было время, когда приходилось проявлять массу изобретательности для того, чтобы найти америцию хоть какое-то применение. Предлагалось, например, использовать его в светящихся палочках уличных регулировщиков... Сейчас положение иное: на изотопически чистый америций спрос, пожалуй, даже превышает предложение. В виде индивидуальных изотопов америций очень дорог, во много раз дороже золота. По прейскуранту Комиссии по атомной энергии США грамм америция-241 оценивался в 150 долларов, а ведь это самый доступный из изотопов элемента № 95.

Подсчитано, что в твэлах энергетического реактора на тепловых нейтронах с электрической мощностью 1000 МВт ежегодно будет накапливаться около семи килограммов америция-241 и америция-243. Следовательно, по мере развития атомной энергетики (а к концу 1980 г. в мире работало уже 240 атомных электростанций!) америций может превратиться в побочный продукт, получаемый тоннами. Тогда стоимость его непременно намного снизится.

Мы так подробно рассказали о практической пользе америция — одного из искусственных трансурановых элементов — для того, чтобы показать, что и трансурановые исследования, которые обычно кажутся наукой для науки, могут и должны иметь, говоря словами Л. А. Чугаева, свой практический эквивалент.

КЮРИЙ



Часто можно услышать такие выражения, как «два сапога — пара», «без четырех углов изба не строится» и т. п. и т. д. У многих из нас есть свое «счастливое число». Предрассудки? Возможно. Но и в математике, физике, химии — науках, которым мистика абсолютно чужда, существуют свои «магические числа». В ядерной

физике эти числа выражают энергетически наиболее устойчивые комбинации протонов и нейтронов в ядре, а в химии — аналогичные сочетания электронов в оболочке.

Для рассказа об основах химии элемента № 96 — курия вполне применимо название известного вестерна — «Великолепная семерка». Но, пожалуй, более точным будет иной заголовок, которым мы и воспользуемся.

Самый актиноидный из актиноидов

Согласно теории Сиборга в семействе актиноидов, к которому относится и элемент № 96, по мере увеличения атомного номера новые электроны появляются не на внешней и даже не на предпоследней электронной оболочке, а еще ближе к ядру, в оболочке $5f$. Находясь как бы в тылу, они не участвуют «в боях на передовой» за образование химических связей. Отсюда — химическое сходство актиноидов с родоначальником семейства актинием. Но на деле, как мы знаем, не все актиноиды так уж актиноподобны. Для тория, протактиния, урана трехвалентное состояние вовсе не характерно. Для них типичны иные, высшие валентности.

Это противоречие объяснимо. Комбинация из одного, двух, трех электронов на пятой от ядра оболочке энергетически неустойчива. Но по мере насыщения электронами эта оболочка становится все крепче. Одновременно более устойчивым (и более характерным) становится трехвалентное состояние элемента. И вот у курия число $5f$ -электронов достигает семи: оболочка наполовину застроена (все-го она «вмещает» 14 электронов). Эта комбинация электронов чрезвычайно устойчива, именно поэтому можно

говорить о кюрии как о самом типичном представителе семейства актиноидов.

Правда, справедливости ради следует указать, что известны твердые соединения четырехвалентного кюрия (двуокись и тетрафторид), отличающиеся крайней химической неустойчивостью. В 1961 г. Т. Кинан в результате растворения SmF_4 в 15-молярном растворе фтористого цезия впервые получил четырехвалентный кюриий в водном растворе и снял оптический спектр поглощения. Но даже при такой высокой концентрации фтор-иона (сильнейший комплексообразователь) и пониженной температуре четырехвалентный кюриий оказался настолько неустойчивым, что всего за час полностью восстановился до трехвалентного.

Позже окислить кюриий до четырехвалентного состояния удалось и в среде сильнейшего стабилизатора четырехвалентных ионов — фосфорвольфрамата калия. А о получении кюрия в более высоких валентных состояниях долгое время никто и не помышлял. Тем не менее, это удалось сделать группе советских радиохимиков, которые использовали для «сверхокисления» кюрия сам ядерный распад.

Что такое бета-распад? Испускание ядерного электрона, что приводит к увеличению заряда ядра на единицу. Бета-распад америция-242, находившегося в пятивалентном состоянии, приводил к образованию шестивалентного кюрия! Такой вот остроумный, физический и химический одновременно, прием позволил доказать, что кюриий может существовать и в виде шестивалентного иона, аналогичного известному уранил-иону...

Комбинация из семи электронов на $5f$ -оболочке заманчива и для других атомов. Так, например, атом америция, у которого общее число электронов на один меньше, чем у кюрия, тоже располагает семью $5f$ -электронами. На этот уровень переходит один из электронов с близлежащей $6f$ -оболочки. С другой стороны, берклий, у которого восемь $5f$ -электронов, легко расстается с одним избыточным, окисляясь до четырехвалентного состояния.

Электронные перемещения отлично объясняют противоестественные, казалось бы, валентности многих элементов, и мы не случайно начали рассказ о кюрии именно с валентностей. Трансурановые элементы разделять очень трудно, и «игра» на валентностях — основа большинства методов разделения.



Элемент М 96 — кюрий — своеобразный памятник великим и бескорыстным труженикам науки Пьеру Кюри и Марии Склодовской-Кюри. Здесь воспроизведена фотография первых лет XX в., на которой супруги Кюри запечатлены за работой в их сарае-лаборатории. В качестве подписи к этому снимку приводим отрывок из воспоминаний М. Склодовской-Кюри: «...Особенно серьезным был вопрос о помещении: мы не знали, где проводить химическую обработку. Ее удалось организовать в заброшенном сарае, отделенном двором от мастерской, где находились наши электрометрические установки. Это был дощатый сарай с асфальтированным полом и со стеклянной крышей, плохо защищавшей от дождя, и лишенный какого бы то ни было оборудования; все имущество состояло лишь из грубо сколоченных деревянных столов, чугунной печки, согревавшей совсем недостаточно, и классной доски, которой так любил пользоваться Пьер Кюри. Там не было вытяжных шкафов для работ, при которых выделялись вредные газы: такие обработки приходилось проводить во дворе, если это допускала погода, а если нет, то внутри сарая, при открытых окнах. В этой импровизированной лаборатории мы работали почти без помощников в течение двух лет, занимаясь сообщая как химической обработкой, так и измерением излучения все более и более активных продуктов, которые мы получали»

Приведем только один пример. Ионные радиусы Sm^{3+} и Am^{3+} почти не отличаются (разница — тысячные доли ангстрема), и химические свойства этих ионов так близки, что разделение элементов № 95 и 96 было бы весьма трудной задачей, если бы нельзя было перевести америций в высшие валентные состояния. Разница в поведении ионов Sm^{3+} и $(\text{AmO}_2)^{2+}$ уже достаточно ощутима.

Но для отделения кюрия от трехвалентных лантаноидов (тоже имеющих очень близкие ионные радиусы) этот путь заказан. Именно поэтому чистую гидроокись кюрия (а это было первое чистое соединение элемента № 96) удалось получить лишь спустя три года после того, как этот элемент был открыт. История его открытия рассказана в статье об америции, поэтому здесь ее не будет.

Лишь несколько слов о названии этого элемента.

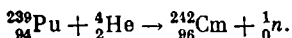
С одной стороны, первооткрыватели элемента № 96 Г. Сиборг, А. Гиорсо, Р. Джеймс и Л. Морган хотели увековечить и в таблице элементов память о Пьере и Марии Кюри, а с другой — подчеркнуть аналогию актиноидов и лантаноидов. Загляните в таблицу Менделеева. Там над кюрием — клетка гадолиния, названного так в честь Юхана Гадолина — видного исследователя редких земель.

Известный французский радиохимик М. Гайсинский скептически относился к актиноидной теории Сиборга, полагая, что только с кюрия (и по элемент № 103) начинается группа элементов («кюридов»), которые следует считать истинными аналогами лантаноидов. Спор этот, к сожалению, так и остался незавершенным: при жизни Гайсинского не было никаких доказательств существования кюрия в окислительных состояниях выше четырех.

Между прочим, у последнего кюрида — элемента № 103 — на 5f-оболочке 14 электронов. Дважды семь!

Двойной генератор

Из 15 известных ныне изотопов кюрия первым был синтезирован изотоп с массой 242 по реакции



Он же получается и при облучении в реакторе плутония-239: захватив два нейтрона, ядро плутония-239 превращается сначала в плутоний-241, который испускает бета-частицу и становится америцием-241. Это ядро также

способно захватить нейтрон. Но образующееся ядро ^{242}Am тоже бета-активно: испустив электрон, оно превращается в ядро ^{242}Cm .

Сейчас в столь долгой цепочке превращений уже нет нужды: исходным сырьем для получения кюрия служит изотоп ^{241}Am , выделяемый в довольно больших количествах из отработавших свое твэлов атомных электростанций. Этот америций облучают в реакторе большим потоком нейтронов: больше кюрия получается при максимальном потоке нейтронов и минимальной продолжительности облучения.

Потребителей кюрия-242 пока немного, да и получают его немного — граммы в год. Однако с ростом потребностей производство этого изотопа может быть увеличено. Производство кюрия-242 зависит от масштабов производства америция-241 и, по имеющимся оценкам, может легко быть доведено до сотен граммов в год. Тогда цена этого изотопа будет составлять несколько сот долларов за грамм. Пока он стоит гораздо дороже.

Естественно, возникает вопрос: кто же потребляет столь дорогой продукт? Но прежде чем ответить на него, посмотрим, что он, этот продукт, собой представляет.

Мы уже успели привыкнуть к тому, что при делении тяжёлых ядер нейтронами выделяется колоссальная энергия, не сравнимая ни с какими химическими реакциями. Пока не столь популярна энергия, выделяемая при радиоактивном распаде ядра, а она тоже более чем заметна. Если каждый акт деления урана-235 сопровождается выделением примерно 200 Мэв, то энергия альфа-частиц, испускаемых, например, кюрием-242 при радиоактивном распаде, составляет 6,1 Мэв. Это всего лишь в 35 раз меньше, но такой распад происходит самопроизвольно, со строго постоянной скоростью, не подверженной влиянию каких-либо физических или химических факторов. Для использования этой энергии нет пужды в сложных и громоздких устройствах; более того, кюри-242 — практически чистый альфа-излучатель, а это значит, что для работы с ним не требуется тяжёлая радиационная защита. Альфа-частицы поглощаются даже листом бумаги, полностью отдавая ей свою энергию (превратившуюся в тепло). Грамм кюрия-242 каждую секунду испускает $1,2 \cdot 10^{13}$ альфа-частиц, выделяя при этом 120 ватт тепловой энергии. Поэтому кюри-242 практически всегда раскален;

чтобы работать с ним, от него нужно непрерывно отводить тепло.

Если проинтегрировать энергию альфа-распада грамма кюрия за год (что составит около 80% полной энергии), получится внушительная цифра — 480 киловатт-часов. Чтобы получить эквивалентное количество энергии от реакции горения, нужно сжечь примерно 38 кг бутана в 138 кг кислорода. Даже если считать по весу, получится, что это почти в 200 тыс. раз больше, а объемы вообще несравнимы: грамм кюрия в виде окисла Cm_2O_3 занимает объем лишь в 0,1 кубического сантиметра.

Очевидно, потребителей кюрия-242 следует искать там, где особенно ценятся малый вес и компактность источника энергии. Это, например, космические исследования. Радиоизотопные источники на основе ^{242}Cm (в комбинации с термоэлектрическими или другими преобразователями энергии) способны развивать мощность до нескольких киловатт. Они приемлемы для космических станций, как автоматических, так и с человеком на борту. Правда, из-за сравнительно короткого периода полураспада (163 дня) продолжительность стабильной работы такого источника составляет всего несколько месяцев. Однако для многих исследований околоземного пространства, а также Луны этого вполне достаточно. В США были разработаны кюриевые генераторы электрического тока для питания бортовой аппаратуры автоматических станций «Сервейор».

Как интенсивный альфа-излучатель кюриев-242 может применяться в нейтронных источниках (в смеси с бериллием), а также для создания внешних пучков альфа-частиц. Последние используют как средство возбуждения атомов в новых методах химического анализа, основанных на рассеянии альфа-частиц и возбуждении характеристического рентгеновского излучения. Такая установка была, в частности, на борту космической станции «Сервейор-V». С ее помощью был проведен непосредственный химический анализ поверхности Луны методом рассеяния альфа-частиц.

Интересно, что в результате радиоактивного распада кюрия-242 образуется другой альфа-излучатель — плутоний-238, который может быть затем отделен химическим путем и получен в радиохимически чистом виде. А плутоний-238 применяют не только в космических генераторах тока, но и в сердечных стимуляторах. Таким образом,

отслужившие свой срок кюриевые генераторы могут служить дополнительным источником для получения изотопически чистого плутония-238. Удачное решение проблемы отходов!

Другой изотоп — тяжелый и перспективный

Читая литературу по кюрию, нетрудно заметить, что в последние годы все большее внимание исследователей привлекает другой, более тяжелый изотоп с массой 244. Он тоже альфа-излучатель, но имеет больший период полураспада — 18,1 года. Его энерговыделение соответственно меньше — 2,83 ватта на грамм. Поэтому с ним проще работать: при изучении химических и физических свойств в меньшей степени сказываются радиационные эффекты. Кюрий-244 можно даже поддерживать в руках, правда, если работать в перчатках в абсолютно герметичном боксе. И еще одно важное обстоятельство: этот изотоп можно получать в больших количествах, если в качестве исходного «сырья» использовать не чистый уран, а уран-плутониевое ядерное горючее. Тогда кюрий-244 будет получаться тоннами как побочный продукт ядерной энергетики.

Для чего нужны такие количества тяжелого изотопа кюрия? Полагают, что в радиоизотопных генераторах для космических и океанических исследований кюрий-244 сможет заменить плутоний-238. Генераторы на основе ^{244}Cm менее долговечны, чем плутониевые, но их удельное энерговыделение примерно в пять раз больше... Правда, кюрий-244 испускает примерно в 50 раз больше нейтронов (идет спонтанное деление), чем ^{238}Pu . Поэтому кюриевые генераторы в качестве стимуляторов сердечной деятельности вряд ли применимы. Но в других автономных источниках энергии кюрий-244 вполне может заменить плутоний. К тому же кюрий не так токсичен, как плутоний. А предельная мощность кюриевых генераторов (определяемая критической массой) примерно в 9 раз больше, чем плутониевых: 162 и 18 киловатт соответственно.

Замкнутый круг

Но, пожалуй, самый большой интерес для практики может представить еще более тяжелый и гораздо более долгоживущий изотоп — кюрий-245. Его период полураспада 8500 лет. И этот изотоп тоже альфа-излучатель, но здесь

перспективность определяется совсем другим свойством его ядра — способностью делиться под действием нейтронов подобно делящимся изотопам урана и плутония. Способность ядер кюрия-245 к делению тепловыми нейтронами в три с лишним раза больше, чем у любого из применяемых сейчас делящихся изотопов. Это значит, что для поддержания цепной реакции потребуется во много раз меньше кюрия-245, нежели урана-235 или плутония-239. Такое ядерное горючее позволит создать компактные реакторы с высоким удельным энерговыделением. Пока таких реакторов нет — ведутся тщательные исследования, разрабатываются методы получения кюрия-245 в достаточных количествах, но тут ученые попали в замкнутый круг.

При облучении плутония-242 и америция-243 в реакторах с большой плотностью нейтропных потоков одновременно с кюрием-244 всегда образуются и более тяжелые изотопы. В том числе и кюри-245.

Однако то полезное свойство кюрия-245, ради которого его стремятся получить, — большое сечение деления тепловыми нейтронами — здесь оказывается вредным. Ядра кюрия-244, захватив нейтроны, превращаются в кюри-245, но под действием тех же нейтронов эти ядра делятся на осколки. Нейтроны — инструмент синтеза — сами же оказываются орудием разрушения. В результате в смеси изотопов элемента № 96 кюрия-245 обычно оказывается лишь несколько процентов. А если учесть, что эти изотопы еще обязательно надо разделить, станет понятно, почему кюри-245 пока не может быть использован в качестве делящегося материала.

Самый долгоживущий

В заключение — несколько слов о самом долгоживущем изотопе, кюри-247. Период его полураспада оценивается в 16 млн. лет. Недавно его следы были обнаружены в земной коре, в некоторых радиоактивных минералах. Массовое число этого изотопа выражается формулой $(4n+3)$, поэтому вполне логично предположить, что он является родоначальником известного актиноуранового семейства (семейства урана-235).

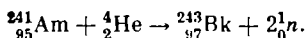
Вот, пожалуй, и все самое важное, что можно рассказать в короткой статье об элементе № 96 и его изотопах.

БЕРКЛИЙ



Берклий синтезирован в Беркли — небольшом городке, отделенном от шумного Сан-Франциско широким заливом, через который перекинут Оклэндский мост. Можно указать место синтеза точнее — Радиационная лаборатория Калифорнийского университета, еще точнее — 60-дюймовый циклотрон, и совсем точно — мишень из америция-241, которую бомбарди-

ровали потоком ускоренных альфа-частиц. Синтез был целенаправленным:



К 97-му элементу стремились, его и получили. Все шло на редкость гладко и точно. Он мог бы появиться и раньше, но не хватало исходного материала — америция-241.

Для химической идентификации нового элемента использовали хорошо отработанный к тому времени метод ионообменной хроматографии, описанный в статье «Америций». Первые же химические исследования показали, что новый элемент ведет себя так, как и полагается актиноиду, но об этом позже.

Авторы открытия — американские физики Гленн Сиборг, Стэнли Томпсон и Альберт Гиорсо решили назвать новый элемент в честь Беркли — города студентов и ученых; при этом они имели в виду еще и то обстоятельство, что аналог берклия по группе лантаноидов — тербий тоже был назван по имени небольшого городка (Иттербю в Швеции).

Позже было получено еще восемь изотопов берклия, более тяжелых, чем самый первый, с массами от 244 до 251. Среди них есть и сравнительно долгоживущие, например берклий-247 с периодом полураспада 1380 лет и берклий-249; прочие же «живут» лишь часы. Все они образуются в ядерных реакциях в совершенно ничтожных количествах. Лишь берклий-249 (бета-излучатель с периодом полураспада 314 дней) удастся получить в заметных — весовых, как говорят радиохимики, — количествах при облучении в реакторах урана, плутония, америция, а еще лучше кюрия.

Бесценный элемент

Со дня открытия берклия прошло больше четверти века. Через 25 лет после открытия искусственного трансурана плутония его стали производить тоннами... Неясно, к счастью или к несчастью, но с берклием ничего подобного не случилось. Если поскрести по всем лабораториям мира, то в общей сложности едва ли наберется десятая доля грамма элемента № 97.

Такова действительность. А причины? Во-первых, берклий не нашел такого стратегически важного применения, как плутоний, а во-вторых, берклий значительно менее доступен. Чтобы получить берклий из урана, нужно суметь присоединить к его ядру 5—11 нейтронов. Это очень длинный и трудный путь, на котором нужно перескочить через несколько «пропастей деления» (в которые безвозвратно скатывается большинство образующихся атомных ядер) и протиснуться сквозь узкие «бутылочные горлышки» — изотопы, которые никак не желают присоединять нейтрон или, выражаясь на языке физиков, имеют малое сечение захвата нейтрона.

В результате в элемент № 97 даже в оптимальных условиях превращается меньше 1% ядер элемента № 92. Уже поэтому берклий не может быть не дорог. К этому следует добавить, что и само облучение в реакторе, да не в обычном, а в специальном, с большими потоками нейтронов, и несколько промежуточных химических переработок высокоактивных облученных мишеней обходятся очень дорого.

Вот почему берклию просто цены нет. В прямом смысле этого слова.

И все же приблизительно оценку сделать можно.

Берклий-249 получается в качестве побочного продукта при производстве калифорния-252, а официальная продажная цена калифорния уже определилась: 10 долларов за микрограмм, или 10 млн. долларов за грамм! Вот и подсчитайте, сколько стоит берклий, если известно, что его выход примерно в десять раз меньше выхода калифорния, а других способов получения элемента № 97 в ощутимых количествах пока не существует...

100 млн. долларов за грамм. По самым примерным, многого не учитывающим подсчетам. А стоит ли он таких денег? Сам берклий, наверное, нет. Изотопу ^{249}Bk , равно

как и другим изотопам элемента № 97, пока не пашли особо важных применений. Но продуктом распада берклия-249 оказался изотоп калифорний-249. Способность его ядер к делению тепловыми нейтронами в несколько раз выше, чем у ядер урана-235 и плутония-239, обычно используемых в качестве делящихся материалов. Может быть, и даже ради этого не стоило затрачивать немислимые суммы на получение берклия, но поскольку он все равно образуется в процессе получения калифорния-252, пренебрегать элементом № 97 нет оснований.

Конечно, время калифорниевой ядерной энергетики если и наступит, то очень не скоро. Но изучать этот элемент необходимо. А калифорний-249 интересен не только как изотоп, способный поддерживать цепную реакцию, но и как один из самых долгоживущих изотопов этого элемента. Он лучше всего подходит для исследований по химии калифорния. И берклий-249 уже потому заслуживает самого внимательного к себе отношения, что он служит своеобразным сырьем для получения долгоживущего калифорния.

Видимый и невидимый

Хотя мировые запасы берклия исчисляются долями грамма, наука знает об этом элементе довольно многое. Известны его основные физико-химические константы, изучено несколько соединений сверхэкзотического металла. Конечно, для этого потребовалось создание особых «инструментов», а иногда и особых методов исследования. О том, что работа с берклием потребовала тончайшего экспериментаторского мастерства, рассказывать, наверное, излишне.

Берклием занимались и занимаются многие исследователи, однако первым среди них, безусловно, следует назвать американского радиохимика Б. Каннингема. Он работал и использовал тончайшие микрохимические методы, создав в Беркли целую школу микрохимии.

В 1958 г. Б. Каннингем и С. Томпсон впервые выделили из долго облучавшегося в реакторе плутония-239 первые доли микрограмма берклия-249. Спустя четыре года, вместе со своим учеником Дж. Уолменом Каннингем получил первое соединение берклия — его двуокись BkO_2 — и определил ее молекулярную структуру.

Все, чем располагали тогда экспериментаторы,— это 0,02 мкг берклия. На каждый опыт расходовали десятую часть этого количества, т. е. две миллиардные доли грамма! Тем не менее, работая с такими ультракрохами, исследователи сумели не только получить некоторые соединения элемента № 97, но и изучить их кристаллическую структуру. Делалось все сравнительно просто, и в то же время очень тонко и остроумно.

Берклий из раствора сорбировали на крохотном шарике ионообменной смолы, который затем прокалывали. Смола сгорала, а берклий (крупинку двуокиси, невидимую невооруженным глазом) переносили в тончайший капилляр. Пропуская через него различные газообразные реагенты, получали разные соединения берклия и, запаивая капилляр, исследовали препараты методами рентгеноструктурного анализа.

Позже, когда удалось получить значительно большие количества (микрограммы и десятки микрограммов!), сумели, наконец, выделить и металлический берклий. Первый «слиток» весил 5 мкг. Получили его, восстановив литием трехфтористый берклий.

Тогда же была определена температура плавления этого металла — 986°C — и обнаружено, что металлический берклий может существовать в виде двух модификаций, отличающихся кристаллической структурой.

Заметно проще изучать химию берклия в растворе. Здесь достаточно вовсе невесомых, «индикаторных», количеств благодаря высокой удельной бета-активности объекта. Исследованиями такого рода установлено, что наиболее устойчивое валентное состояние берклия в водных растворах — $3+$, однако его несложно окислить и до четырехвалентного состояния.

Существование четырехвалентного берклия позволяет отделять этот элемент от других актиноидов и лантаноидов (продуктов деления), которые либо не имеют такой валентной формы, либо труднее в нее переводятся.

Конечно, далеко не все в химии берклия уже известно. Продолжается изучение различных его свойств, в частности способности к образованию комплексных соединений, поведения берклия в ионообменных и экстракционных процессах и т. д. Результаты этих исследований в свою очередь позволяют разрабатывать еще более эффективные методы его выделения.

КАЛИФОРНИЙ



В древних китайских летописях сохранилась запись о чудесной необычайно яркой звезде, неожиданно возникшей на небосводе, которая затем постепенно угасала, и через два года от нее не осталось следа...Современные астрономы считают, что их давним предшественникам посчастливилось наблюдать редчайшее событие — рождение сверхновой звезды (supernovae, как ее нынче именуют в звездных каталогах).

В нашей галактике сверхновая вспыхивает примерно раз в несколько столетий. Астрономов XX в. выручают мощные телескопы, с их помощью ученые наблюдают рождение ярких звезд на расстоянии в сотни световых лет, в отдаленных мирах.

Из анализа летописей и современных наблюдений получалось, что сравнительно медленное убывание блеска сверхновой можно объяснить только энергией какого-то радиоактивного изотопа с периодом полураспада, близким к постоянной времени ее затухания.

Изотоп для сверхновой?

Долгое время не находили подходящего изотопа. Наконец, в 1952 г. среди новых ядер, извлеченных из продуктов термоядерного взрыва «Майк», был обнаружен удивительный изотоп калифорний-254. Удивительный потому, что главным видом его распада оказалось спонтанное деление. Прежде подобные ядра в таблицах изотопов не числились.

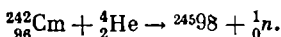
Удивительной оказалась и энергетика этого изотопа. Удельную мощность калифорниевых источников трудно назвать иначе, как гигантской, — 10 000 квт/кг! Вполне подходящим для объяснения затухания сверхновой звезды оказался и 60-дневный период полураспада калифорния-254.

Возникла любопытная гипотеза: рождение сверхновой звезды объяснялось космическим термоядерным взрывом, в котором из стабильных ядер, наглотавшихся нейтронов, образовывалось значительное количество калифорния-254; длительное послесвечение звездной материи объяснялось энергией распадающегося калифорния.

Первые атомы

С элементом № 98 ученые познакомились за два года до открытия «звездного» изотопа. В 1950 г. известные американские ученые Стэнли Томпсон, Генри Стрит, Альберт Гиорсо и Гленн Сиборг поместили в поток быстрых гелиевых ядер микрограммовую мишень из кюрия-242, пожалуй, самого неподходящего для этой цели изотопа элемента № 96. У кюрия-242 очень высокая удельная активность, и работать даже с микрограммовыми количествами подобного вещества весьма неприятно. Да и выход 98-го элемента в реакции кюриий + альфа-частица ожидался мизерным. Слишком мало нейтронов в ядре ^{242}Cm , а это, как хорошо известно физикам-ядерщикам, всегда ведет к уменьшению к. п. д. реакции: при недостатке ядерных нейтронов шансы на образование новых элементов заметно уменьшаются. Но другого пути не было. В 1950 г. увеличить атомный номер облучаемого элемента больше чем на два еще не могли: самыми тяжелыми ядерными снарядами тогда были ядра гелия, альфа-частицы. Поэтому мишенью мог быть только кюриий, а других изотопов кюрия, кроме 242-го, еще не получили.

Новый элемент родился в ядерной реакции



Получили всего несколько тысяч атомов. Их нужно было отделить от кюрия-242, активность которого достигала 10^{11} распадов в минуту; столько же альфа-частиц рождается в куске урана весом в несколько десятков килограммов.

По предварительным оценкам (основанным на систематике свойств изотопов трансурановых элементов) ожидали, что период полураспада нового изотопа будет около одного часа. Так что надо было спешить. Кюриевую мишень быстро растворили, раствор пустили в хроматографическую колонку с катионообменной смолой Дауэкс-50 и стали промывать смолу элюентом — альфа-оксиизобутиратом аммония.

Адсорбированные смолой атомы переходили в элюент и вместе с ним просачивались сквозь смолу. Капли элюента падали на платиновые пластинки, расположенные на краю круглого вращающегося столика. Ожидаемый порядок выхода актиноидов определили заранее, в опытах с лантаноидами. Элемент № 98 — аналог диспрозия — вы-

шел из колонки вовремя. Его исследовали: период полураспада $^{243}\text{98}$ оказался равным 44 минутам.

Новый элемент был назван калифорнием — в честь университета и штата, где были добыты его первые атомы. Авторы писали: «Известно, что название „диспрозий“ происходит от греческого слова «труднодоступный». Назвав открытый элемент калифорнием, мы хотели отметить, что первооткрывателям элемента пришлось столь же трудно, как век назад пионерам Америки трудно было достигнуть Калифорнии».

Изотоп в тупике

Получить весовые количества калифорния в ядерных реакциях с заряженными частицами — задача практически невыполнимая: слишком мал выход этого элемента при слиянии двух атомных ядер. Так, ядра кюрия, бомбардируемые альфа-частицами, как правило, делятся ими на ядра-осколки — 98-й появляется только в исключительных случаях. Поэтому весовые количества калифорния сегодня получают, облучая тяжелые изотопы плутония и кюрия в нейтронных потоках мощных ядерных реакторов, построенных специально для производства трансуранов. Иначе, в обычном реакторе, накопление калифорния будет протекать слишком медленно. Потребуются десятки лет, чтобы плутоний или кюрий превратились в элемент № 98.

На пути плутоний — калифорний в осколки превращаются 9999 ядер из 10000. В конечном итоге на грамм калифорния затрачиваются 10 кг плутония-239. И все же потери в реакторе в тысячи раз меньше потерь при синтезе калифорния в пучке ускоренных ядер. Изотоп ^{252}Cf по существу замыкает цепочку плутоний — калифорний. Это ядро слабо взаимодействует с нейтронами, его очень трудно превратить в еще более тяжелые изотопы. Калифорний-252 становится как бы естественным «тупиком» в реакторной цепи превращений плутония. Поэтому в тупике и скапливаются в основном ядра изотопа ^{252}Cf . А более легкие изотопы — ^{249}Cf , ^{250}Cf , ^{251}Cf — получают в гораздо меньших количествах, хотя и стоят в предыдущих звеньях цепи превращений.

Первые микрограммовые количества калифорния-249 были накоплены в 1959 г. на американском реакторе для испытания материалов. Тогда же синтезированы и первые

чистые соединения калифорния — окись Cf_2O , и оксихлорид CfOCl .

Для элемента № 98 характерна валентность 3+. Нитрат, сульфат, галогениды и перхлорат трехвалентного калифорния растворимы в воде. В другие валентные состояния калифорний переводится очень трудно. Лишь недавно радиохимикам Института физической химии АН СССР во главе с академиком В. И. Спициным и доктором химических наук Н. Б. Михеевым удалось получить двухвалентный калифорний, а американским радиохимикам — четырехвалентный (в виде твердого тетрафторида).

В 1977 г. группе сотрудников Института атомной энергии имени И. В. Курчатова и ВНИИ атомных реакторов удалось, используя в качестве стабилизатора фосфорвольфрамат калия, окислить в водном растворе калифорний(III) в калифорний(IV). Удалось снять спектр поглощения и оценить устойчивость этого экзотического катиона. Устойчивостью он, естественно, не отличался.

Калифорниевые осколки

Калифорний-252 оказался незаменимо полезен для многих физических исследований. Хотя основной вид распада калифорния-252 — альфа-распад, интенсивность протекающего параллельно спонтанного деления достаточно велика. Микрограмм калифорния-252 в единицу времени без воздействия извне дает столько же ядер-осколков, сколько микрограмм урана при интенсивном облучении нейтронами в ядерном реакторе. Нет надобности объяснять, насколько проще изучать ядра-осколки, когда препарат находится «в руках» исследователя, а не заперт за многометровую бетонную защиту атомного реактора.

Среди осколков калифорния были обнаружены уникальные ядра тяжелых изотопов гелия ^6He и ^8He . Несколько микрограммов калифорния помещали в поток обычного гелия, который и увлекал за собой все ядра-осколки летучих элементов и, конечно, ^6He и ^8He . Гелий пропускали через змеевик, охлаждаемый жидким водородом. Атомы всех газов, кроме гелия, вымораживались и оседали на стенках. Только гелиевые атомы (и среди них радиоактивные изотопы элемента № 2) проходили змеевик без задержки и достигали детекторов ядерных излучений, где и регистрировался распад гелия-6 и гелия-8.

Калифорниевые препараты дали возможность с высокой точностью измерить число вторичных нейтронов — число η , — возникающих при спонтанном делении. Оно оказалось очень большим: в среднем на акт спонтанного деления ^{252}Cf приходится 3,82 нейтрона. В цепной реакции на уране или плутонии нейтронное выделение заметно меньше.

Калифорниевая пуля

Известно, что даже незначительная прибавка к величине η сильно влияет на критическую массу делящегося материала, уменьшает ее. Поэтому после изучения ядерных свойств калифорния считалось, что можно изготовить калифорниевую минибомбу весом всего в несколько десятков граммов. В американских журналах печатались статьи с описанием храбрых снайперов, которые выстрелами из винтовок, заряженных калифорниевыми патронами, преграждают путь целым армиям. Но, судя по научным публикациям, дальше сенсации дело не пошло: пока атомную взрывчатку выгоднее делать из плутония. Выше проводился расчет, что на десяток граммов калифорния необходимо израсходовать сотню килограммов плутония. А сто килограммов плутония — это много...

Нейтронные консервы

Главное применение калифорния — изготовление мощных и чрезвычайно компактных источников нейтронов. Грамм калифорния-252 испускает около $3 \cdot 10^{12}$ нейтронов в секунду. В острие самой тонкой иглы свободно размещается микроскопическая крупинка калифорния весом в один микрограмм. А эта крупинка порождает миллион нейтронов в секунду, и вместе с иглой ее можно ввести, скажем, в злокачественную опухоль. Нейтроны будут разрушать область опухоли, прилегающую к острию иглы, а вокруг острия (поскольку пробег их мал) здоровые ткани останутся невредимыми.

Нейтронный источник микроскопических размеров полезен и для изучения внутреннего строения мягких тканей. Рентгеновские лучи хорошо выявляют структуру скелета и чужеродные тела, но изменения мышц с помощью рентгеновского аппарата выявить сложно. Нейтроны в отличие от рентгеновских квантов сильно рассеиваются ядра-

ми легких элементов, и по характеру рассеяния нейтронного потока можно судить о строении мягких тканей или любого вещества, состоящего в основном из легких элементов.

Калифорниевые нейтроны подходят и для разведки нефтяных пластов — нейтронного каротажа. Нефть состоит из водородсодержащих молекул, хорошо замедляющих нейтроны. Кроме того, нефть, как правило, не загрязнена примесями, поглощающими нейтроны. Благодаря этим обстоятельствам нефтяной пласт — великолепный нейтронный отражатель. Поэтому, когда счетчик и связанный с ним калифорниевый источник достигают нефтяного пласта, стрелка индикатора отмечает усиление нейтронного потока.

В наши дни калифорний-242 стал важным изотопом для нейтронного активационного анализа.

Калифорниевая программа

Значение калифорния подчеркивается уже тем, что программа накопления трансурановых элементов в современных ядерных реакторах ориентирована в основном на получение калифорния-252. В США этот изотоп уже производят в граммовых количествах.

В реакторах накапливают и другие изотопы калифорния с массовыми числами 249, 250, 251. Нечетные изотопы делятся тепловыми нейтронами и по своим ядерным характеристикам намного превосходят уран-235 и плутоний-239. В цепи реакторных превращений нечетные изотопы калифорния не образуются в больших количествах именно благодаря их отличным ядерным характеристикам: такие изотопы сильно поглощают тепловые нейтроны и в конечном счете превращаются в изотоп калифорний-252.

Время работает на трансурановые элементы. В ядерных реакторах так или иначе накапливаются тяжелые изотопы плутония и кюрия. Пройдут десятилетия, и этих веществ накопится достаточно много, чтобы развить производство относительно дешевого калифорния, снабдить им ученых, геологов, инженеров... И тогда его преимущества как источника нейтронов, а может быть, и как источника энергии окажут существенное влияние на человеческое бытие.

ЭЙНШТЕЙНИЙ



Есть термин, пришедший в науку из сказки. «Серендипностью» называют дар находить то, чего не ищешь. Этот дар был у героев древней сказки о трех принцах Серендипа. «Серендипно» были сделаны многие выдающиеся открытия. Не стоит, впрочем, забывать о мудром замечании Луи Пастера, что «случай помогает подготовленному уму»...

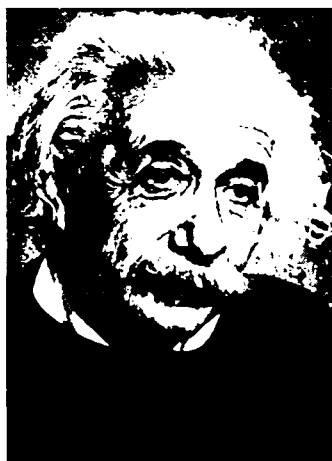
Открытие элементов № 99 и 100 — эйнштейния и фермия — тоже можно считать примером серендипности.

В 1949 г. в Советском Союзе были проведены успешные испытания атомной бомбы; США лишились монополии на атомное оружие. А еще через несколько лет Америка оказалась в роли догоняющего: первая водородная бомба была сделана в нашей стране.

«К июню 1951 г. наша программа создания водородной бомбы переживала тяжелый кризис». Это слова американского журналиста У. Лоуренса, волею судеб ставшего официальным историографом американского атомного оружия. Стремясь во что бы то ни стало первыми создать «сверхбомбу», американцы бросили на решение этой проблемы все силы и средства. Самое большее, что удалось им сделать, — это взорвать термоядерное устройство, получившее кодовое название «Майк». Именно устройство, а не бомбу: «Майк», оснащенный сложными рефрижераторными установками, был настолько тяжел, что его не мог поднять ни один самолет.

«Майк» был взорван 1 ноября 1952 г. на коралловом островке Элугелаб, входящем в атолл Энтиветок в Тихом океане. При взрыве Элугелаб исчез. На морском дне образовался полутораклометровый кратер глубиной более 50 м. На много километров поднялось радиоактивное облако, которое, расплываясь, достигло в диаметре более 100 км. В долю секунды выделилась энергия в сотни раз большая той, что испепелила Хиросиму. Но первый термоядерный взрыв дал и другие результаты.

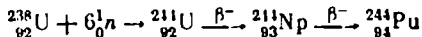
В частности, уран, входивший во взрывное устройство, подвергся интенсивному нейтронному облучению. Вычисляли, что через каждый квадратный сантиметр его поверх-



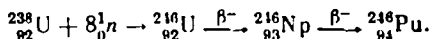
Элемент № 99 свое название получил в честь великого физика, отца теории относительности Альберта Эйнштейна (1879—1955). Новые химические элементы в наши дни открывают (а до этого — получают) физики. Эйнштейний — не единственный элемент, названный в честь физика

ности прошло около 8 г нейтронов. Это очень много. Чтобы облучить какое-либо вещество такой же «дозой» нейтронов в мирном ядерном реакторе, пришлось бы продержать его в реакторе около 100 лет. Эти колоссальные нейтронные потоки имеют прямое отношение к открытию элемента № 99.

В программу исследования эффектов, связанных с термоядерным взрывом, входило химическое исследование радиоактивных продуктов. Через грибовидное облако пронесли беспилотные самолеты, они взяли пробы распыленных и газообразных веществ. В трех крупнейших лабораториях подвергли химической переработке сотни килограммов почвы с островов, окружавших исчезнувший Элуглаб. И в ней неожиданно обнаружили неизвестные раньше тяжелые изотопы плутония, которые могли образоваться в результате следующих процессов:



и



Но если так, то почему не могло случиться, что из нейтронных потоков невиданной плотности некоторые ядра урана захватили не 6—8, а, допустим, 15 нейтронов и после нескольких бета-распадов превратились в ядра эле-

ментов с порядковыми номерами больше 94, а может быть, и 98? (К тому времени было известно 98 элементов.)

Открыть новые элементы было весьма заманчиво. С этой целью началась интенсивная химическая переработка почвы, привезенной с островов, окружавших исчезнувший Элугелаб.

После многостадийной химической переработки была выделена фракция актиноидов, которые потом разделяли на ионообменной колонке. Для этих целей радиохимии Калифорнийского университета во главе с Г. Сиборгом использовали катионит Дауэкс-50 — сополимер стирола и дивинилбензола, в который введены еще функциональные группы сульфоновой кислоты.

Сначала крупницы этого полимера попросту насыпали в раствор, содержащий смесь актиноидов. Ионы элементов с порядковым номером от 89 и больше переходили из раствора на катионит. Тогда остаток раствора сливали, а мокрые крупницы катионита засыпали в верхнюю часть колонки, наполненной тем же самым полимером. Теперь нужно было отделить катионы от смолы и, отделяя, разделить.

Для этого применяют различные жидкости и растворы (их называют элюентами). В опытах было установлено, что для разделения лантаноидов пригодны в качестве элюентов соляная кислота и цитрат аммония. Эти же вещества решили использовать при разделении актиноидов: ведь актиноиды и лантаноиды — химические аналоги.

Расчеты оправдались. Благодаря неодинаковой прочности сцепления различных ионов с катионитом, в первых каплях элюента, выходящего из колонки, содержался только самый тяжелый элемент смеси, в последующих — второй, чуть более легкий, и так до последнего, самого легкого. Чтобы элементы снова не смешались, каждую каплю раствора принимали на отдельный платиновый диск и тут же отправляли в другое помещение, где с помощью специальных приборов определяли радиоактивные свойства элемента, принесенного в этой капле. Если по химическим свойствам актиноиды — почти двойники, то по радиоактивным они вполне индивидуальны.

19 декабря 1952 г. группа Сиборга ставила очередной опыт. Методика уже была отработана, химики точно знали, в какой по счету капле должен появиться самый тяжелый из открытых к тому времени элементов — кали-

форний. Однако еще раньше, в каплях, которые можно было бы назвать «докалифорниевыми», приборы регистрировали альфа-частицы с энергией 6,6 Мэв. Их порождали атомы неизвестного элемента. Но какого? Стали считать капли, в которых новый элемент давал о себе знать. Налицо была аналогия с десятым лантаноидом — гольмием. Значит, гольмий — ближайший аналог нового элемента и этот элемент — десятый актиноид; следовательно, его номер 99.

В первых опытах удалось выделить лишь несколько сот новых атомов — количество невидимое и невесомое. Обнаружить их удалось только благодаря высокой радиоактивности этого элемента. А спустя примерно месяц таким же путем и в том же «источнике» был найден еще один новый элемент — элемент № 100, впоследствии названный фермием.

Итак, впервые элемент № 99 был получен в термоядерном взрыве. Ядра урана, захватившие по 15 нейтронов, семь раз испустили по электрону и превратились в ядра эйнштейния-253. Не следует, однако, думать, что этот элемент нельзя получить другими путями, не отравляя атмосферу радиоактивными осадками.

Эйнштейний «делают» и в ядерных реакторах. Уран-238 облучают нейтронами, и происходит последовательный захват нейтронов. Конечно, в реакторах этот процесс идет значительно медленнее и занимает не доли секунды, а годы. Но зато полученная «продукция» не разбрасывается по площади в тысячи квадратных километров, как было при взрыве термоядерного «Майка». В реакторах удается накапливать элемент № 99 в намного больших количествах — миллиарды атомов.

Но самым перспективным способом синтеза этого элемента (как, впрочем, и других актиноидов с порядковым номером больше 99) сейчас считается метод тяжелых ионов — более быстрый, более эффективный. «Сырьем» служат достаточно стабильные уран и плутоний, а «снарядами» для бомбардировки — ускоренные ионы азота, кислорода, углерода и других сравнительно легких элементов — их-то и называют тяжелыми ионами. При синтезе этим методом порядковый номер элемента увеличивается сразу на несколько единиц по сравнению с элементом, из которого сделана мишень. Характерно, что восемь из двенадцати известных сейчас изотопов элемента

№ 99 впервые получены с помощью тяжелых ионов, альфа-частиц и дейтронов, а не нейтронов.

Так, при облучении урана-238 ионами азота в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне были получены изотопы эйнштейния с массовыми числами 245, 246 и 247 и уточнены радиоактивные свойства этих изотопов. Эйнштейний-247 в этих опытах получен впервые в мире*.

Почему эйнштейний — эйнштейний, или какие бывают памятники — так можно было бы озаглавить эту часть нашей статьи. «Я памятник себе воздвиг нерукотворный...» Точно так же великие научные открытия — несравненно более величественные (и, наверное, более долговечные) памятники великим ученым, чем изваяния из бронзы, мрамора или гранита. Школьник, произнося слова «закон Ньютона», не отдает себе отчета, что этим самым он несет живую эстафету памяти о гениальном физике.

Одним из величайших ученых всех времен и народов по праву считается Альберт Эйнштейн. Его знаменитую формулу $E=mc^2$, выражающую зависимость между массой и энергией, знают люди, очень далекие от физики. И очень символично, что имя автора этого закона, лежащего в основе всей ядерной энергетики, было увековечено в названии нового элемента — элемента № 99.

Что известно о свойствах эйнштейния? О радиоактивных почти все; чтобы точно определить эти свойства, много «материала» не нужно. Вряд ли есть смысл в популярной статье приводить все эти характеристики, они интересны лишь узкому кругу специалистов-физиков. Отметим только, что ^{243}Es не только самый легкий, но и самый короткоживущий изотоп элемента № 99. Его период полураспада — 21 секунда. А дольше всех «живет» изотоп ^{252}Es — его период полураспада 472 дня. Это тоже не очень много.

Известно не только, за сколько времени, но и каким путем распадаются ядра всех изотопов эйнштейния.

Намного хуже изучены химические и физико-механические свойства этого элемента. Можно только предполагать, что эйнштейний — металл примерно такой же

* За эту работу автор статьи В. Л. Михеев и два других физика из Дубны — В. И. Илющенко и М. Б. Миллер в 1967 г. были удостоены премии Ленинского комсомола. — *Ред.*

тяжелый, как плутоний. Довольно отрывочны и сведения по химии эйнштейния. Известно, что в водных растворах он образует трехвалентные ионы, соосаждается с гидроокисями и фторидами редких земель, а из азотной кислоты экстрагируется трибутилфосфатом. Известно несколько комплексных соединений эйнштейния. Наиболее тщательно изучено поведение эйнштейния в ионообменных колонках.

Чем полезен эйнштейний? Если бы кто-то из прочитавших эту статью приехал к нам в Дубну и попросил показать, как выглядит эйнштейний, то просьба эта осталась бы неудовлетворенной. Всего несколько микрограммов весит самая большая из полученных пока в мире «партий» этого металла. Существуют программы получения эйнштейния в ядерных реакторах в значительно больших количествах — около миллиграмма, но пока эти программы остаются программами. Главное препятствие для получения весомых количеств эйнштейния — малое время жизни его изотопов.

Несмотря на это эйнштейний уже получил практическое применение — в качестве мишеней для синтеза еще более далеких трансурановых элементов. Из эйнштейния-253 впервые получен элемент № 104, названный в честь Дмитрия Ивановича Менделеева.

Но, главное, ради чего изучают свойства эйнштейния и других трансурановых элементов (кроме плутония), — это систематизация знаний о сверхтяжелых ядрах, выяснение закономерностей, на основе которых можно будет синтезировать сверхтяжелые элементы гипотетической пока области относительной стабильности.

ФЕРМИЙ



Элемент № 100 назван в честь одного из крупнейших физиков нашего столетия — Энрико Ферми.

Академик Бруно Понтекорво, ныне работающий в Дубне, а в молодости имевший счастье сотрудничать с Ферми, пишет в своих воспоминаниях: «Награждение Нобелевской премией считается признаком достижения вершин в науке. Невольно

спрашиваешь: если бы исследования Ферми публиковались различными авторами, скольких Нобелевских премий они могли быть удостоены? Мне кажется, что не менее шести, а именно: за статистику, теорию бета-распада, исследования по свойствам нейтронов, совокупность теоретических работ о структуре атомов и молекул, создание первого атомного реактора, работы по физике высоких энергий».

Напомним, что за работы в одной области науки (физике, химии, биологии и т. д.), согласно положению о Нобелевских премиях, один человек лишь один раз в жизни может быть удостоен этой награды*. Ферми стал лауреатом Нобелевской премии в 1938 г., в возрасте 37 лет, за исследования процессов с нейтронами. В ходе этих исследований в 1934 г. Ферми первым высказал идею о возможности создания элементов с атомными номерами, большими, чем у урана, путем облучения ядер урана нейтронами. Присоединившись к ядру урана, один или несколько нейтронов делают его способным испустить одну или несколько бета-частиц. При этом заряд ядра увеличивается ровно на столько единиц, сколько было испущено бета-частиц. А именно зарядом ядра определяется, как известно, порядковый номер элемента. Самому Ферми не удалось доказать, что в его опытах происходил синтез трансурановых элементов. Но предложенный им способ широко использовался для синтеза новых эле-

* Сделано лишь одно исключение из этого правила. Американский ученый Дж. Бардин дважды — в 1957 и 1972 гг. — входил в группы ученых, удостоенных Нобелевской премии по физике. Кроме него дважды лауреатами (за работы в разных областях науки) стали Мария Склодовская-Кюри и Лайнус Полинг.



Великому итальянскому физiku Энрико Ферми (1901—1954) как и не удалось доказать, что в его опытах 30-х годов были впервые получены трансурановые элементы. Тем не менее его вклад в науку вообще и в учение о радиоактивности в частности настолько велик, что в память о нем был назван искусственный радиоактивный элемент, замыкающий первую сотню элементов периодической системы

ментов и изотопов. Элемент № 100, носящий имя Ферми, впервые получен именно при многократном захвате нейтронов ураном-238 с последующей цепочкой бета-распадов.

Элемент — понятие прежде всего химическое, но на нынешнем этапе все науки, даже гуманитарные, так или иначе используют достижения физики и математики. Особенно тесно физика и химия переплелись в открытии и исследовании свойств трансурановых элементов. Поэтому совершенно справедливо, что имя Ферми, многократно увековеченное физиками в таких понятиях, как ферми (единица длины — 10^{-13} см; в таких единицах измеряются размеры ядер и элементарных частиц), фермион, уровень Ферми и т. д., заняло почетное место и в таблице Менделеева.

Открытие

Если большинство трансурановых элементов было открыто в результате тщательно спланированных экспериментов, то элемент № 100 — фермий, так же как и предыдущий элемент — эйнштейний, был открыт совершенно неожиданно в продуктах термоядерного взрыва в ноябре 1952 г. Три группы химиков и физиков из разных лабо-

раторий США переработали сотни килограммов пород с места взрыва и выделили первые в мире сотни атомов 99-го и 100-го элементов. Некоторые ядра урана-238, входившего во взрывное устройство, захватили при взрыве по 17 нейтронов. Образовавшийся нейтроноизбыточный изотоп уран-255, пройдя цепочку из восьми бета-распадов, превратился в фермий-255, который и был зарегистрирован по испускавшимся его ядрами альфа-частицам. Период полураспада фермия-255 — около 20 часов. Методика выделения фермия и эйнштейния из продуктов термоядерного взрыва описана в статье об эйнштейнии, поэтому не станем повторяться. Напомним лишь, что в течение трех лет открытие новых элементов было засекречено, как и все связанное с созданием самого мощного за всю историю человечества оружия.

Еще до того, как данные по элементам № 99 и 100 были рассекречены, эти элементы были получены и в мощном ядерном реакторе, работавшем в штате Айдахо в США. Процессы, приводящие к образованию новых элементов в реакторе и термоядерном взрыве, в принципе одни и те же. Разница во времени. Захват нейтронов при термоядерном взрыве происходит за миллионную долю секунды, в реакторе же насыщение исходного плутония нейтронами потребовало более двух лет.

Лишь в 1955 г. в журнале «Physical Review» в статье шестнадцати ученых, в том числе лауреата Нобелевской премии Г. Сиборга, были опубликованы результаты выполненных в 1952—1953 гг. опытов по выделению 99-го и 100-го элементов. Авторы статьи предложили назвать эти элементы в честь Альберта Эйнштейна и Энрико Ферми, скончавшихся за несколько месяцев до публикации. Предложенные названия были приняты.

Из более поздних публикаций стал известен и день рождения 100-го элемента — 16 января 1953 г., когда на ионообменной колонке были выделены его первые 200 атомов.

Радиоактивные свойства фермия

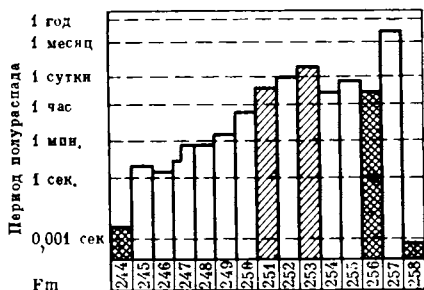
Синтезировано 18 изотопов фермия с массовыми числами от 242 до 259. Самый долгоживущий из них — фермий-257 с периодом полураспада 100 дней, он испускает альфа-частицы с энергией 6,5 Мэв. А самый короткоживущий изотоп — фермий-258, испытывающий спонтанное

деление с периодом полураспада 380 микросекунд. Спонтанное деление оказалось основным видом распада еще для нескольких изотопов элемента № 100: ^{242}Fm , ^{244}Fm , ^{256}Fm и ^{258}Fm . Напомним, что для изотопов урана вероятность спонтанного деления по отношению к вероятности альфа-распада составляет меньше 1 : 1 000 000.

Пока наибольшее когда-либо полученное человеком «в один присест» количество фермий составляет 5 млрд. атомов, т. е. около двух миллионных долей миллионной доли грамма. Это атомы изотопа фермий-257, выделенные из 10 кг породы с места взрыва термоядерного устройства под кодовым названием «Хатч» на подземном полигоне в штате Невада в июле 1969 г.

Весь этот фермий исследователи Радиационной лаборатории имени Лоуренса (город Беркли) поместили в кружок диаметром 2 мм на бериллиевой фольге толщиной 0,01 мм и облучили мощным потоком дейтронов. Нейтроны из дейтронов захватывались фермием-257, образуя фермий-258.

В ходе этих опытов и было установлено, что фермий-258 почти моментально распадается путем спонтанного деления. Стала очевидна причина, по которой в продуктах термоядерных взрывов не смогли найти изотопов тяжелее фермия-257. После захвата нейтронов цепочка бета-распадов доходила до фермия-258, а тот вместо превращения в 101-й элемент распадался на осколки. «Тупиковый» изотоп перечеркнул надежды физиков открыть элементы второй сотни в термоядерных взрывах. И в нейтронных потоках ядерных реакторов — тоже. Однако «тупиковый» изотоп оказался все же полезен науке: именно на его ядрах было впервые обнаружено симметрич-



Радиоактивные свойства изотопов фермия. Высота полоски соответствует периоду полураспада в логарифмическом масштабе. Двойная штриховка означает, что основной для этого изотопа вид распада — спонтанное деление, а одинарная — электронный захват. Не заштрихованы колонки альфа-активных изотопов

ное деление. Кривая распределения осколков при спонтанном делении обычно напоминает очертание спины двугорбого верблюда. Здесь же — симметричный пик, один «горб»...

После детального исследования свойств фермия-258 стало ясно: единственным реальным путем к еще более тяжелым трансурановым элементам остаются ядерные реакции с участием относительно тяжелых ионов.

Между прочим, большинство известных сейчас изотопов фермия получено именно этим методом: при бомбардировке урана, плутония, калифорния ионами кислорода, углерода и альфа-частицами. В частности, в опытах, выполненных при участии автора этой статьи в Дубне, в Лаборатории ядерных реакций, был впервые получен фермий-247. Удалось установить, что этот альфа-активный изотоп существует в двух состояниях с периодами полураспада 35 и 9 секунд.

Химия фермия

По химическим свойствам фермий сходен с другими актиноидами. Его основное валентное состояние $3+$. Лучше всего изучено поведение фермия в ионообменных колонках. Все опыты по химии фермия выполнены на невосомых и невидимых глазу количествах, обнаруживаемых лишь по радиоактивности.

Типичный для работы с ультрамалыми количествами веществ опыт по химии фермия был выполнен в 1971 г. В нем участвовали сотрудники Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне и сотрудники Института физической химии АН СССР под руководством доктора химических наук Н. Б. Михеева. Несколько десятков миллиграммов оксизакиси урана-238 в течение пяти часов облучали на циклотроне ионами кислорода-18. Пучок ионов был настолько мощен (около 100 тыс. миллиардов частиц в секунду), что, не будь непрерывной циркуляции воды через массивную медную подложку мишени, последняя расплавилась и испарилась бы в считанные минуты. Ядра кислорода, сталкиваясь с ядрами урана, в небольшой доле случаев полностью сливались с ними, сбрасывая избыточную энергию испусканием четырех нейтронов. В результате получался фермий-252, излучавший альфа-частицы с периодом полураспада 25 часов.

Прежде всего считанные атомы фермия надо было отделить от массы атомов урана. В боксе с толстыми стенками из стали и стекла облученный уран со всеми образовавшимися продуктами смывался с подложки азотной кислотой. При химических манипуляциях немногочисленные атомы фермия могли быть потеряны из-за адсорбции на стенках сосудов, осадках, коллоидных частицах. Чтобы этого не произошло, в полученный раствор добавили редкоземельный элемент самарий, по химическим свойствам близкий к фермию. Умышленно создавали большую концентрацию самария, чтобы всякого рода центры адсорбции «насыщались» именно самарием. А при химических превращениях атомы самария играли роль носителя, увлекая за собой считанные атомы родственного фермия.

Далее в полученную смесь элементов добавляли плавиковую кислоту. Образующиеся при этом фториды актиноидов начиная с плутония и самарий выпадали в осадок, а уран оставался в растворе. В ходе дальнейших химических процедур было установлено, что хлориды самария и фермия в водно-спиртовых растворах восстанавливаются магнием до двухвалентного состояния и фермий сокристаллизуется с самарием в кристаллах SmCl_2 . Это было первое в мире доказательство существования у фермия еще одной валентности — $2+$. Разделить самарий и фермий для дальнейших исследований помогли процессы экстракции и реэкстракции. В конечном счете на платиновом диске был осажден фермий с очень небольшим количеством примесей.

Стоит ли изучать?

Мы уже упоминали о самой большой из когда-либо полученных порции элементного фермия. За три года, к июлю 1972 г., она уменьшилась более чем в 3 тыс. раз в результате радиоактивного распада. Очевидно, делать из фермия что-либо, рассчитанное даже на годичный срок службы, вряд ли целесообразно. Так зачем он вообще нужен?

Казалось бы, фермий — элемент бесполезный. Но, как мы уже знаем, определение радиоактивных свойств фермия-258 позволило сделать вывод о неперспективности термоядерных взрывов для синтеза новых элементов. Разве это не практический выход?

В науке вообще опасно отмахиваться от возможности глубокого изучения чего-либо, будь это объекты физические, биологические или какие-либо другие. Даже самые талантливые и самые прозорливые ученые не всегда могут предвидеть последствия той или иной работы, того или иного открытия. Известно, что всего за пять лет до пуска первого ядерного реактора Эрнест Резерфорд (сам Резерфорд!) в своей лекции заявил: «Перспектива получения полезной энергии при искусственных процессах превращения не выглядит обещающей». А изобретатель циклотрона Э. Лоуренс еще в 1938 г. считал, что, «хотя мы знаем, что материя может быть превращена в энергию, мы ясно осознаем, что разрушение ядерного вещества для получения энергии не сулит больших перспектив, чем охлаждение океана и использование его тепла для производства полезной работы...» Открытие фермия было необходимым шагом для науки, а даст ли практический выход дальнейшее изучение этого элемента, покажет будущее.

МЕНДЕЛЕВИЙ



Право дать имя новому элементу принадлежит тем, кто его открыл. Девять первых трансурановых элементов впервые получены американскими физиками. Получены, исследованы, распознаны или, как принято писать, идентифицированы.

Элемент № 101 был впервые получен в начале 1955 г. в Радиационной лаборатории Калифорнийского университета. Этот элемент знаменателен не только тем, что с него начинается счет второй сотни химических элементов.

Почти десять лет синтез и идентификация первого элемента второй сотни заслуженно считались вершиной экспериментального мастерства и в физике, и в химии.

«Для нового элемента было предложено наименование «менделевий»... в знак признания заслуг великого русского химика Д. И. Менделеева, который первый использовал для предсказания химических свойств неоткрытых элементов периодическую систему элементов, принципы которой явились ключом для открытия большинства трансурановых элементов». Это слова из книги Э. Хайда, И. Перлмана, Г. Сиборга «Трансурановые элементы».

На подступах к менделевию

Их было пятеро — деловитых и ироничных, самолюбивых и не чуждых саморекламы, разных по взглядам и убеждениям, но в равной степени увлеченных трансуранами и преданных науке.

Вот имена первооткрывателей менделевия: Гленн Сиборг, Альфред Гиорсо, Бернард Гарвей, Грегори Чоппин, Стенли Томпсон.

Как известно, в химических реакциях можно получить новые вещества, но не новые элементы. Чтобы получать элементы, недостаточно умело распоряжаться электронными оболочками атомов — нужно лезть в ядро. Для многих химических реакций требуется сложнейшее оборудование, но техника, необходимая для ядерных превращений, еще сложнее.

Легче всего вогнать в ядро нейтрон — частицу, не несущую электрического заряда. Конечно, непросто попасть в эту микроскопическую цель и таким «снарядом»: размеры атомов измеряются миллионными долями миллиметра, а диаметр ядра примерно в 100 тыс. раз меньше диаметра атома. Но когда снарядом служит нейтрон, не приходится преодолевать сил отторжения, отталкивания. Помните? «Разноименные полюса притягиваются, одноименные полюса отталкиваются». Это правило одинаково справедливо и для электричества, и для магнетизма. Оно действует и в мире ядерных частиц.

«Внедряя» в ядро нейтрон или нейтроны, получают не только новые изотопы, но и новые элементы. Добавочный нейтрон делает ядро неустойчивым к радиоактивному распаду. Известно несколько видов распада. В одном случае ядро может поделиться на два осколка примерно равной массы — спонтанное деление, и тяжелый элемент превращается в два намного более легких. В другом случае ядро испускает альфа-частицу (ядро гелия), и тогда элемент с порядковым номером Z становится элементом номер $Z - 2$.

В нейтронных потоках обычно стремятся получить ядра, распадающиеся третьим способом — испуская электрон (бета-распад). В этом случае один из нейтронов ядра превращается в протон, и элемент номер Z становится элементом номер $Z + 1$. Строгая закономерность взаимопревращений элементов при альфа- и бета-распаде — одно из ярчайших физических проявлений периодического закона.

В потоках нейтронов были получены все трансурановые элементы вплоть до фермия, в том числе и плутоний — металл, во много раз более дорогой и нужный, чем золото. Но для синтеза элемента № 101 нейтронный метод был неприменим. Этим методом элемент № 101 можно было бы получать из фермия, но в 1955 г. о мишени, сделанной из элемента № 100, можно было только мечтать. Даже более доступного и легкого эйнштейния (изотоп ^{253}Es) удалось наскрести только несколько миллиардов атомов — количество невидимое и почти невесомое. Пополнения «сырьевых запасов» ждать было неоткуда; в ядерных реакторах эйнштейний-253 накапливается очень медленно.

Тем не менее решили «делать» элемент № 101 именно из эйнштейния. И не только потому, что фермий был совсем недоступен: уже существовали достаточно мощные



Первый химический элемент второй сотни назван в честь величайшего русского химика создателя периодического закона Дмитрия Ивановича Менделеева (1834—1907)

ускорители, в которых заряженные частицы приобретали такую энергию, такую скорость, что могли ворваться в ядро, преодолев невидимый, но мощный барьер электрических сил отторжения.

Конечно, чем тяжелее «снаряд», тем сложнее придать ему необходимую энергию, но ускорять альфа-частицы (ядра атомов гелия) уже умели.

У альфа-частиц по сравнению с нейтронами и протонами есть одно бесспорное преимущество: вклиниваясь в ядра, эти «снаряды» увеличивают их заряд не на одну, а сразу на две единицы.

Важным событием, предшествовавшим синтезу менделевия, была разработка метода, который в литературе чаще всего называют методом отдачи, а реже, но правильное — методикой сбора выбитых атомов.

Прежде было так: обстреляли мишень частицами — некоторые ее атомы претерпели алхимические изменения, но... это еще надо доказать. А чтобы сделать это, мишень растворяли: раствор делили на десятки фракций, чтобы выделить соединения нового элемента. Все остальное шло в канализацию, вернее — в хранилища радиоактивных отходов. Если бы так поступили с мишенью из эйнштейн-

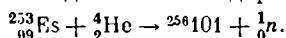
ния, а первый опыт оказался неудачным, то открытие элемента № 101 отодвинулось бы минимум на два года.

Но этого никто не собирался делать именно потому, что метод отдачи был уже разработан и опробован. Коротко об этом методе.

В циклотрон помещали два листка тончайшей золотой фольги. Их устлавливали на пути альфа-частиц, летящих со скоростью, соизмеримой со скоростью света (всего в 10 раз меньше). Внешне листки были одинаковыми, но им предназначались разные роли. Поэтому до опытов в циклотроне листок, которому предстояло быть установленным на 5,5 мм дальше от источника «снарядов», был всего лишь кусочком золота. Зато второй листок был во много раз ценнее. На одну из его сторон в электролитической микрованночке осадили несколько миллиардов атомов эйнштейния — собственно, весь эйнштейний-253, которым в то время располагали Соединенные Штаты. Эту мишень установили в циклотроне таким образом, чтобы «эйнштейнированная» сторона была обращена ко второму золотому листку. Оба листка находились в вакуумированной съемной обойме.

Ядра гелия должны были пройти сквозь золотую «подложку» первого листка, встретиться с ядрами некоторых атомов эйнштейния и слиться с ними. Энергия, принесенная ядром-снарядом, настолько велика, что образовавшееся составное ядро уже не могло удержаться на золотой подложке. Оно срывалось с места и летело вперед. Но через 5,5 мм на его пути оказывалось непреодолимое препятствие — второй золотой листок. И, растолкав атомы золота, новое ядро должно было застрять среди них. Так должно было случиться хотя бы с несколькими атомами.

Иными словами, исследователи надеялись, что будет происходить такая ядерная реакция:



По окончании обстрела предполагалось снять второй листок — сборник выбитых атомов — и отправить его на химическое исследование. Там с ним можно делать что угодно. Важно, что сохраняется другой листок — эйнштейниевая мишень, которую можно использовать еще не раз.

Но не только возможностью сохранять уникальные мишени привлекателен этот метод. В какой-то мере он еще облегчает работу химиков. Ведь по химическим свойствам

все трансурановые элементы очень похожи; в процессе бомбардировки образуются не только атомы нового элемента, но и «старые» трансураны. На второй золотой листок переносятся далеко не все «посторонние» атомы. Отделить новый элемент от прочих в этом случае легче.

В первой серии экспериментов на циклотроне Сиборг и его группа зарегистрировали 17 атомов элемента № 101. Как это было, лучше всех знают сами авторы открытия. Поэтому следующая глава нашего рассказа о менделевии — фрагмент статьи Гиорсо, Гарвея, Чоппина и Томпсона, написанной для книги Сиборга и Вэленса «Элементы Вселенной».

В сносках — наш минимально необходимый физико-химический комментарий.

«Химия на бегу»

«...Во время бомбардировки мишени все помещение, где расположен циклотрон, было наглухо закрыто. Гарвей и Гиорсо находились снаружи, за «водяной дверью» — большим баком на роликовых катках, наполненным водой.

Оставалось лишь ожидать стартового выстрела, чтобы начать эту необычную скачку с препятствиями. Мы рассчитывали в нашем первом опыте получить всего только один или, может быть, два атома 101-го элемента. И эти один или два атома нужно было выделить... и идентифицировать менее чем за полчаса.

Как только был подан сигнал отбоя, Гарвей и Гиорсо немедленно отодвинули «водяную дверь» и ринулись внутрь. Гиорсо быстро вынул мишень из обоймы. Гарвей снял двумя пинцетами вторую золотую фольгу и запихнул ее в пробирку.

Затем он помчался по коридорам и вверх по лестницам в комнату, предназначенную для временной лаборатории. В этой, с позволения сказать, лаборатории Гарвей передал фольгу Грегори Чоппину, который стал нагревать ее в растворе, с тем чтобы золото растворилось.

В итоге мы получили жидкость, содержащую золото, смесь некоторых других элементов и, возможно, несколько атомов менделевия, как мы назвали его позднее.

Остальные необходимые химические операции надо было производить за милю от циклотрона, на вершине холма, в Радиационной лаборатории.

Гиорсо уже сидел за рулем автомашины возле здания циклотрона, готовый сорваться с места и с бешеной скоростью мчаться на холм.

У нас имелось — мы надеялись, что это так, — несколько атомов элемента № 101, и наша задача заключалась в том, чтобы выделить и идентифицировать их раньше, чем они успеют распасться.

Менделевий является настолько короткоживущим элементом, что половина любого количества его распадается приблизительно за полчаса, превращаясь в изотоп фермия, который в свою очередь распадается путем самопроизвольного (спонтанного) деления.

Драгоценные капли раствора были привезены на холм Беркли в корпус ядерной химии. Чоппин и Гарвей бросились в лабораторию, где их ожидал Стенли Томпсон с аппаратурой, предназначенной для отделения 101-го элемента от эйнштейния, золота и всех других элементов, которые могут присутствовать в растворе.

Вначале жидкость была пропущена через ионообменную колонку, чтобы избавиться от золота*. Золото задерживается в колонке, в то время как раствор, содержащий менделевий, капает со дна ее.

Эти капли были высушены и вновь растворены, после чего Томпсон пропустил их через вторую колонку для отделения менделевия от любых других элементов, которые все еще могли оставаться в растворе**.

Эти капли, падающие со дна колонки, последовательно принимались на небольшие платиновые пластинки, которые затем подставлялись под нагревательную лампу и высушивались.

Далее пластинки были перенесены в «счетную комнату», где Гиорсо поместил их в специальные счетчики — каждую пластинку в свой счетчик.

Если какое-то количество менделевия присутствовало в одной из исследуемых капель, то его можно было бы выявить по характеру радиоактивного распада. Когда атом нового элемента распадается, то образовавшиеся при этом осколки создают в счетчике «вспышку» сильной иониза-

* Часть золота предварительно удалялась путем экстракции из раствора этилацетатом.

** Из этой колонки радиоактивные атомы вымывались эфиром α -оксипиномасляной кислоты, который образует с ними комплексные соединения.

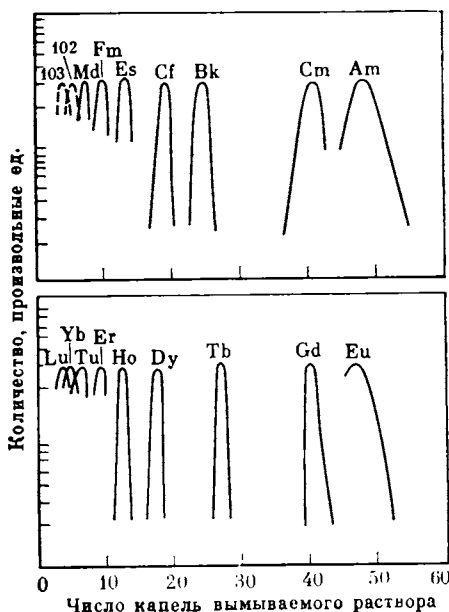
ции. Этот импульс тока вызывает скачок пера на регистрационной карточке записывающего прибора.

Характерным для этих неуловимых тяжелых элементов является то, что мы не можем положительно идентифицировать атом до тех пор, пока он не перестанет быть именно этим элементом и не распадется в какой-то другой атом. Это несколько напоминает человека, который считает деньги только тогда, когда расстанется с ними.

Во время первого эксперимента нам пришлось ждать больше часа, прежде чем перо подскочило до середины шкалы и упало обратно, нарисовав линию, что означало распад впервые открытого атома менделевия.

Поскольку произошло чрезвычайное событие в жизни Радиационной лаборатории, мы подключили к счетчикам пожарный звонок, находящийся в коридоре, так что каждый раз, когда распадался атом элемента № 101, раздавался сигнал тревоги.

Это был наиболее эффектный способ оповещения о важном событии в мире атомного ядра, но вскоре он был заменен более совершенным средством, не противоречившим предписаниям пожарников.



Кривые вымывания для лантаноидов и актиноидов выглядят почти одинаково. Ближайший аналог менделевия — 12-й лантаноид тулий

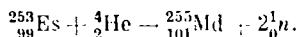
Мы обнаружили примерно по одному атому менделевия в каждом из наших первых экспериментов. Было поставлено около дюжины опытов, и наш общий итог составил 17 атомов нового элемента».

Остается добавить только, что менделевий — двенадцатый элемент серии актиноидов. Наиболее характерная валентность менделевия равна 3+.

Что было потом

Было установлено, что ядра менделевия-256 распадаются, захватывая электрон с ближайшей орбиты. Период полураспада — около 30 минут. При этом менделевий-256 превращался в фермий-256 — спонтанно делящийся изотоп с периодом полураспада 3,5 часа.

В 1958 г. были опубликованы результаты работ другой группы американских ученых — во главе с Л. Филлипсом. Они получили несколько сот атомов менделевия-256 и убедились, что группа Сиборга определила период полураспада этого изотопа неправильно: он равен не 30 минутам, а полутора часам. А за полчаса распадается половина ядер другого изотопа менделевия — изотопа с массовым числом 255. Этот изотоп образуется по реакции



Видимо, эта реакция и шла в экспериментах 1955 г.

В 1964 г., обстреливая мишень из калифорния ионами углерода-12, А. Гиорсо с сотрудниками получил еще один изотоп менделевия — ${}^{257}\text{Md}$.

Разговоры о менделевии как вершине экспериментаторского мастерства к этому времени уже прекратились, восторги умерились. Произошло это не только потому, что каждое блюдо (и каждая сенсация) хорошо только свежеприготовленным. В том же 1964 г. были получены первые атомы курчатовия; метод, которым получили элемент № 104, оказался еще остроумнее и филиграннее, чем метод отдачи.

И вдруг в конце 1967 г. название элемента № 101 вновь замелькало на страницах газет.

Долгоживущий менделевий

Начало новой сенсации положил все тот же Гленн Сиборг, ставший к этому времени председателем Комиссии США по атомной энергии. В одном из своих выступлений

он сообщил, что его бывшие коллеги по Радиационной лаборатории А. Гиорсо и К. Хьюлет получили изотоп ^{258}Md .

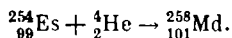
Казалось бы, что здесь особенного? За три десятилетия, прошедших с тех пор, как начались работы по синтезу искусственных элементов, в мире было получено больше сотни изотопов этих элементов. Почему же о новом изотопе Сиборг говорил как о чем-то исключительном?

И у далеких трансурановых элементов могут быть сравнительно долгоживущие изотопы — с периодами полураспада порядка месяцев, а не часов или секунд. Только эти изотопы должны быть нейтронно-избыточными.

Что это значит? Для ядер легких элементов естественно соотношение между нейтронами и протонами 1 : 1. Именно в этом случае ядра наиболее стабильны. Для тяжелых элементов шестого периода в течение многих лет оптимальным считалось соотношение 3 : 2 «в пользу нейтронов». Если это правило распространить и на все актиноиды, то самым долгоживущим изотопом менделевия должен быть тот, в атомах которого 101 протон и 151 или 152 нейтрона, т. е. изотоп ^{252}Md или ^{253}Md . Но для элементов с порядковыми номерами от 90 до 110 самые стабильные изотопы те, где «счет в пользу нейтронов» еще больше.

Синтез и свойства менделевия-258 еще раз подтвердили это правило.

Этот изотоп был получен на линейном ускорителе в Беркли по реакции



Вопреки прогнозам теоретиков период его полураспада оказался равным не 10 часам, а почти двум месяцам!

Уже в первой серии экспериментов было накоплено около 30 тыс. атомов нового изотопа. Теперь химию менделевия стало не обязательно изучать «на бегу».

Еще о химии менделевия

Выше упоминалось уже, что менделевию, как и другим актиноидам, свойственна валентность 3+. Это установили сразу же после первого синтеза. Лишь через двенадцать лет американский химик Хьюлет с сотрудниками выяснили, что Md^{3+} сравнительно легко восстановить до Md^{2+} . Это не вызвало сенсации: у тяжелых лантаноидов, и в част-

ности у тулия — редкоземельного аналога менделевия, известна такая же валентность.

Теоретики предсказывали и возможность существования одновалентных менделевия и тулия. Переход двух электронов на f -уровень означал бы для них образование устойчивой четырнадцатизлектронной подболочки. Однако одновалентный тулий неизвестен до сих пор, а одновалентный менделевий был впервые получен радиохимиками Института физической химии АН СССР во главе с академиком В. И. Спицыным лишь в 1972 г.

Одновалентный менделевий зарегистрирован в спиртовых солянокислых растворах. Оказалось, что в такой среде одновалентное состояние менделевия очень устойчиво. Из этих растворов менделевий соосаждался вместе с труднорастворимыми соединениями щелочных металлов, — это было прямым доказательством общности их свойств. Аналогия, конечно, не абсолютная, но все же любопытно: первый элемент второй сотни в чем-то схож с типичными элементами первой группы.

Менделевий стал первым трансурановым элементом, для которого известно валентное состояние $1+$.

Вот, пожалуй, в общих чертах все, что известно сейчас об элементе № 101 — элементе, носящем имя величайшего русского химика... Синтез всех без исключения искусственных элементов стал возможен не только благодаря современной технике, успехам ядерной физики и талантливости тех или иных исследователей. Главной теоретической основой прошлых и будущих синтезов был и остается периодический закон, закон Менделеева.

НОБЕЛИЙ



В 1955 г. была заполнена 101-я клетка таблицы Менделеева. Следующим, естественно, должен был стать синтез 102-го элемента. Создатели новых химических элементов стремились быть последовательными: шаг за шагом, ступень за ступенью. Но каждый последующий шаг за уран давался все труднее.

В 1956 г. к этой работе почти одновременно приступили исследователи из Нобелевского института физики в Стокгольме (в группе работали английские, шведские и американские ученые) и из Института атомной энергии в Москве. Вслед за ними в работу по синтезу 102-го элемента включились ученые Радиационной лаборатории Калифорнийского университета (Беркли).

Не прошло и года, как в научных журналах появились статьи, из которых следовало, что элемент № 102 синтезирован.

Эти сообщения подхватили газеты, о новом элементе узнал весь мир. Но ясности, необходимой для окончательного утверждения нового элемента в периодической системе, не было еще долгие годы. Объясняется это не только трудностями, возрастающими с каждым новым шагом в трансурановую область, но и в какой-то мере поспешностью заключений.

В итоге для окончательного ответа на вопрос: «Что же такое элемент № 102?» — понадобилось десять лет. Десять лет работы исследователей разных лабораторий и разных стран.

Исторически все работы по получению и исследованию 102-го элемента можно разделить на два периода: к первому относятся работы 1956–1959 гг., выполненные в лабораториях Стокгольма, Москвы и Беркли, ко второму — работы в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне (1963–1966 гг.).

Общее, что объединяет все эти работы, — метод синтеза. Получить изотопы 102-го элемента можно было только в ядерных реакциях с участием тяжелых ионов, бомбардируя такими ионами мишени из урана и некоторых трансурановых элементов.

Ученые социалистических стран, работающие в Дубне, доказали, что все ранние работы по синтезу элемента № 102 были ошибочны. Пользуясь своим правом первооткрывателей они предлагают переименовать этот элемент и назвать его жемчужницей — в честь Фредерика Жолио-Кюри (1900—1958) — выдающегося физика, открывшего искусственную радиоактивность, и борца за мир.



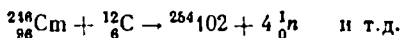
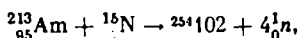
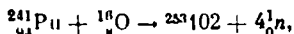
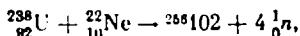
Разными путями

Вообще говоря, существует несколько способов получения новых элементов. В одном из них используется облучение урана или плутония мощными нейтронными потоками в стационарных или импульсных (взрыв ядерного устройства) условиях. При этом образуются переобогащенные нейтронами изотопы, подверженные бета-распаду. В результате серии таких распадов они превращаются в элементы с большими порядковыми номерами.

Другой метод основан на облучении ближайших тяжелых трансурановых мишеней заряженными частицами. При обстреле ядра протонами его заряд (а следовательно, и номер элемента) может увеличиться на единицу, при бомбардировке ускоренными альфа-частицами — на две. В частности, этим методом был впервые получен менделевий.

И наконец, третий метод заключается в использовании не очень тяжелых мишеней (уран, плутоний, кюрий и др.) и тяжелых бомбардирующих частиц (ионы азота, углерода, неона и других элементов вплоть до ксенона сейчас и до урана в будущем). Реакции с участием тяжелых ионов позволяют увеличить заряд ядра на несколько единиц.

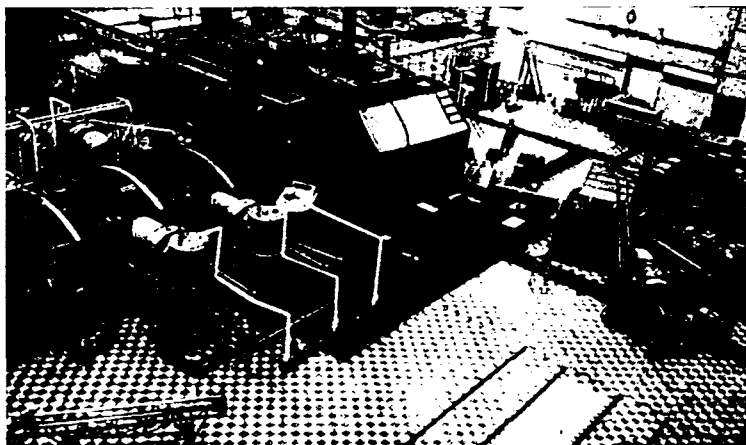
Для синтеза 102-го элемента первый и второй способы непригодны, единственно приемлемым был метод тяжелых ионов. Изотопы 102-го элемента могут образовываться в нескольких реакциях, в таких например:



Проведение подобных реакций, улавливание и регистрация их продуктов связаны с огромными экспериментальными трудностями. Силы электростатического отталкивания между ядрами заставляют увеличивать энергию бомбардирующих частиц до десятков мегаэлектронвольт — иначе ядра не смогут слиться.

Образованные ядра оказываются очень сильно «нагретыми» (энергия их возбуждения достигает нескольких десятков мегаэлектронвольт) и стремятся «остыть», выбрасывая различные частицы. Но новый элемент будет образован лишь в том случае, когда ядро выбросит только нейтроны. Если оно выбросит хоть один протон, новый элемент не удастся зарегистрировать никакими способами: его

Большой дубненский циклотрон У-300, на котором впервые в мире получены химические элементы № 102, 103, 104, 105, 106 и 107



попросту не будет, ведь номер элемента определяется числом протонов в ядре. Этим объясняются исключительные требования, предъявляемые и к мишени, и к пучкам тяжелых ионов. Все это, конечно, крайне усложняет эксперименты, однако много пути синтеза 102-го элемента у физиков не было.

Два подхода к атому

Трудно получить атомы новых трансуранов, но когда имеешь дело с элементами второй сотни, не легче бывает доказать, что тебе действительно удалось получить их изотопы и какие именно.

Ожидалось, что время жизни изотопов 102-го элемента будет очень малым: в лучшем случае минуты, чаще секунды и доли секунд. Поэтому исследователям не приходилось рассчитывать на традиционный метод химической идентификации этого элемента. Нужны были новые методы — очень быстрые (экспрессные, как говорят исследователи), чувствительные и точные. По-видимому — физические.

Если вспомнить, что элемент есть совокупность атомов, состоящих из ядра и электронных оболочек, то легко понять разницу в химическом и физическом подходах к изучению элемента. Химики изучают электронные оболочки атома, его способность отдавать или присоединять электроны при взаимодействии с другими атомами. Они устанавливают порядковый номер элемента и его место в периодической системе по особенностям строения внешней части атома. Физики определяют то же самое, но исследуют при этом сами ядра и идентифицируют элемент по его ядерным свойствам.

Химические свойства актиноидов (элементов № 90 — 103) настолько близки, что различить их можно только с помощью очень тонких аналитических методов, сравнительно медленных, требующих большего времени, чем периоды полураспада элементов второй сотни.

Химические методы идентификации элементов были приемлемы при синтезе изотопов, жизнь которых измерялась десятками минут и более (а также 104-го и 105-го элементов, которые по химическим свойствам значительно отличаются от соседних). Но для 102-го и 103-го элементов разработка надежных «быстрых» методов химической

идентификации потребовала больших и длительных усилий.

Физические методы позволяют установить заряд ядра и массовое число синтезированного изотопа и изучить его радиоактивные свойства. Они основаны на быстром улавливании ядер — продуктов реакции, на выносе их из зоны облучения и переносе к детекторам излучения для регистрации радиоактивного распада. Эти методы неразрывно связаны с анализом закономерностей ядерных реакций.

Например, при определенных значениях энергии возбуждения из образовавшегося ядра могут «испариться» несколько нейтронов. Каждый нейтрон уносит часть энергии возбуждения — примерно 10–12 Мэв. Для «охлаждения» и относительной стабилизации ядра обычно необходим вылет 4–5 нейтронов. Кривая зависимости выхода ядер нового изотопа (или нового элемента) от энергии налетающих ионов имеет вид колоколообразной кривой: ее вершина соответствует энергии наибольшего выхода ядер, а ширина «колокола» на половине высоты составляет 10–12 Мэв. Эта кривая называется кривой выхода; изучение ее формы даст достаточно оснований для распознавания изотопа. Для проверки применяют так называемые перекрестные облучения, цель которых показать, что исследуемый изотоп появляется только в одной определенной комбинации мишень — частица, при определенной энергии бомбардирующих ионов. Если же условия опыта меняются (замена мишени или частицы, изменение энергии ионов), то этот изотоп не должен регистрироваться.

Но тут важно еще одно обстоятельство: нужно знать, какому виду радиоактивного распада подвержены новые ядра. Физик должен предвидеть, какие продукты образуются при радиоактивном распаде новых ядер, и иметь мужество вносить необходимые поправки в расчеты и в эксперимент, если «улов» окажется не тем, что ожидалось.

Изотопы 102-го элемента, которые могут образоваться в реакциях с тяжелыми ионами, подвержены трем видам радиоактивного распада. Это — альфа-распад, спонтанное деление и захват орбитальных электронов. Первый вид наиболее вероятен.

При альфа-распаде ядро любого изотопа элемента № 102 превращается в ядро одного из изотопов фермия (элемент № 100) и ядро гелия (альфа-частицу). Энергия альфа-частиц при этом будет строго определенной. Следовательно,

зарегистрировать искомое ядро можно двумя способами: либо измерением энергии образовавшихся альфа-частиц (E_α) и периода полураспада ($T_{1/2}$), либо наблюдением дочерних продуктов распада — ядер атомов фермия. Однако в первом случае существенной помехой определения будет фон, обусловленный альфа-распадом короткоживущих изотопов других элементов. При этом образуются альфа-частицы, энергия которых близка к энергии альфа-частиц, возникших при распаде ядер 102-го элемента. В частности, «густой» фон появляется, если в материале мишени или других деталей установки, подвергающихся облучению, есть примеси свинца, висмута, ртути. Вероятность фоновых реакций значительно больше (иногда в миллионы раз) вероятности реакции, приводящей к образованию 102-го элемента. Поэтому тщательная очистка вещества мишени от микропримесей свинца и близлежащих элементов и сверхчистые материалы для изготовления установки — обязательные условия чистого опыта по синтезу 102-го элемента.

Помехи и трудности неизбежны и при определении дочерних продуктов альфа-распада ядер 102-го элемента.

К сожалению, многие из перечисленных трудностей и серьезнейшие требования к условиям эксперимента стали очевидными уже после того, как появились первые сообщения об открытии 102-го элемента.

Первый этап

Первая статья «Получение нового элемента 102» была направлена в редакцию «Physical Review» в июле 1957 г. и опубликована в сентябрьском номере этого журнала. Объединенная американско-англо-шведская группа сообщала об опытах по облучению мишени из смеси изотопов кюрия ($^{244}\text{Cm} - 95\%$, $^{245}\text{Cm} - 1\%$ и $^{246}\text{Cm} - 4\%$) ионами углерода-12 и углерода-13, ускоренными на циклотроне Нобелевского института физики. Ядра — продукты реакции — вылетали из мишени, получив энергию налетающего иона. Их улавливали на специальную фольгу-сборник, которую потом сжигали на платине. Радиоактивный остаток смывали с платины и подвергали химическому анализу методом полного обмена. После двенадцати получасовых облучений во фракции, соответствующей элементу № 102, было зарегистрировано около 20 альфа-частиц с энергией $8,5 \pm$

$\pm 0,1$ Мэв. Период полураспада составлял примерно 10 минут.

Многое в этой статье вызывало недоумение, и прежде всего то, что авторы не смогли точно указать массовое число изотопа (оно определяется суммой протонов и нейтронов в ядре). Объяснялось это двумя причинами. Во-первых, не удалось выяснить зависимость выхода продукта от энергии ионов из-за неопределенности этой характеристики потока. Вторая причина — довольно сложный изотопный состав материала мишени.

Сомнение в правильности выводов вызывал и тот факт, что эффект, приписанный элементу № 102, наблюдался лишь на трех из шести использованных мишеней, да и эти три мишени не давали эффекта после трех недель работы. Почему — непонятно. В чистом опыте так быть не должно.

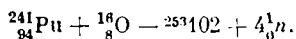
Настораживала и большая величина сечения реакции (большой выход нового излучателя), поскольку пучки ионов были маломощными (0,03—0,1 мка). Но особенно сомнительным было большое время жизни изотопа — период полураспада около 10 минут. Тем не менее авторы работы заявили об открытии элемента № 102 и предложили назвать его нобелием (символ No) в честь Альфреда Нобеля.

Не прошло и года, как американские ученые из Беркли опубликовали статью «Попытки подтвердить существование десятиминутного изотопа элемента 102», в которой сообщили о безуспешных поисках долгоживущей активности с указанными в Стокгольме свойствами. Эта работа была выполнена очень тщательно и более точно, чем в Швеции. Использовались кюриевые мишени того же изотопного состава, те же самые ионы ^{12}C и ^{13}C , однако интенсивность пучка была больше, а энергетический спектр пучка был монохроматическим (т. е. пучок состоял из строго одинаковых по энергии ионов).

Выход всех изотопов более легких элементов в этом эксперименте оказался гораздо больше, чем в стокгольмском, но активность, приписанная элементу № 102, не наблюдалась...

Примерно в то же время, что и в Швеции, в Москве также были проведены опыты по синтезу короткоживущих изотопов 102-го элемента. Для получения нового элемента изотопы плутония ^{241}Pu и ^{239}Pu облучали ионами кислорода-16 с энергией около 100 Мэв. Изучался альфа-распад

продуктов ядерных реакций классическим методом ядерных фотоэмульсий. В спектре альфа-частиц наряду с группами, обусловленными распадом известных элементов, была отмечена группа с энергией $8,9 \pm 0,4$ Мэв. Было показано, что период полураспада этого изотопа меньше 40, но больше 2 секунд. На основании теоретических оценок предполагалось, что наиболее вероятна реакция с «испарением» четырех нейтронов:



Через несколько месяцев в Беркли были поставлены опыты по синтезу еще одного изотопа — ${}^{254}_{102}$. Американские физики бомбардировали мишени из кюрия-246 ионами углерода-12. Они установили, что период полураспада изотопа ${}^{254}_{102}$ близок к 3 секундам, а энергия альфа-частиц равна 8,3 Мэв. В опубликованной ими статье указывалось также, что ядра изотопа ${}^{254}_{102}$ испытывают спонтанное деление примерно в 30 случаях из 100.

Для идентификации ${}^{254}_{102}$ авторы разработали оригинальный метод, которым доказывалось, что дочерние ядра фермия-250 с хорошо известными свойствами могут появляться на вторичном сборнике ядер отдачи только в результате альфа-распада изотопа ${}^{254}_{102}$. А фермий-250 регистрировали химическими методами.

О синтезе еще одного изотопа — ${}^{255}_{102}$ та же группа сообщила в 1961 г. Главные характеристики этого изотопа: период полураспада — 15 секунд, энергия альфа-частиц — 8,2 Мэв.

На этом по существу и закончился первый этап истории 102-го элемента. Началом второго этапа стал пуск большого циклотрона многозарядных ионов в Дубне. Это произошло в начале 1961 г. Тогда же была намечена программа получения на этом ускорителе многих неизвестных изотопов трансурановых элементов начиная от 99-го и далее. Но прежде чем приступить к новым синтезам, сотрудники Объединенного института ядерных исследований провели большую серию опытов по изучению закономерностей образования трансурановых элементов в ядерных реакциях, создали экспрессные методы физической идентификации короткоживущих новых изотопов, разработали детекторы альфа-излучения с очень хорошими характеристиками. Эти работы заняли почти три года.

Второй этап

В 1963 г. сотрудникам Лаборатории ядерных реакций удалось синтезировать наиболее тяжелый в то время изотоп 102-го элемента — $^{258}\text{102}$. Его получили в результате бомбардировки мишени из урана-238 ионами неона-22 с энергией 112 Мэв. Были изучены два вида радиоактивного распада этого изотопа — альфа-распад и спонтанное деление. Оказалось, что время жизни изотопа $^{258}\text{102}$ составляет около 4 секунд, доля спонтанного деления — всего 0,5%.

Результаты этих экспериментов сильно расходились с теоретическими оценками, основанными на данных американских ученых о свойствах изотопа $^{254}\text{102}$ (синтез 1958 г. в Беркли).

В связи с этим было решено еще раз экспериментально проверить свойства изотопов $^{254}\text{102}$ и $^{258}\text{102}$ двумя методами. В одном из них свойства изотопов определяли по характеристикам альфа-частиц, в другом — по дочерним ядрам. Результаты экспериментов с изотопом $^{258}\text{102}$ оказались такими же, как раньше. Но в другой серии опытов экспериментаторы с удивлением обнаружили, что изотоп $^{254}\text{102}$ обладает свойствами, сильно отличающимися от указанных калифорнийской группой. Выяснилось, что этот изотоп живет не 3, а 65 секунд; энергия альфа-частиц, образующихся при распаде его ядер, составляет не 8,3, а 8,11 Мэв; и наконец, спонтанное деление он испытывает не в 30% случаев, а примерно в одном случае из 1800. А ведь эти результаты казались самыми достоверными!

Стало ясно, что необходимо повторить опыты по синтезу и изучению свойств других изотопов элемента № 102. Эти опыты и были поставлены в Дубне в 1965–1966 гг.

Здесь необходимо упомянуть о том, что за годы, прошедшие после первых работ по синтезу элемента № 102, ядерная физика ушла далеко вперед. Да и техника эксперимента совершенствовалась все эти годы. Поэтому тем, кто начинал исследования в 60-х годах, много было и понятнее, и доступнее, чем участникам работ 1956–1958 гг.

Сравнить данные, полученные в Дубне, с результатами первых синтезов вы можете, ознакомившись с приведенной здесь таблицей. (Желаю подчеркнуть какое-то важное различие, иногда говорят, будто бы по примеру одесситов, «две большие разницы». В нашей таблице «больших раз-

Массовое число изотопа	Реакция синтеза	Период полураспада, сек	Энергия α -частиц, МэВ	Доля спонтанного деления по отношению к α - распаду	Место и год открытия
251	$^{239}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 4n)^*$	$0,5-1,0$	8,6		Дубна, 1967
252	$^{244}\text{Cm}(^1\text{C}, 5n)$	$0,8\pm 0,3$	8,6		Беркли, 1967
253	$^{239}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 5n)$	$4,5\pm 1,5$	8,41		Дубна, 1966
253	$^{212}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 5n)$	95 ± 10	8,01		»
253	$^{239}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 4n)$				
254	$^{243}\text{Am}(^{15}\text{N}, 4n)$	65 ± 10	8,11	1/1800	Дубна, 1963—1966
254	$^{242}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 4n)$				
254	$^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 6n)$				
255	$^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 5n)$	180 ± 10	8,09		Дубна, 1966
255	$^{242}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 5n)$				
256	$^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 4n)$	$3,7\pm 0,5$	8,42	1/200	Дубна, 1963
256	$^{212}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 4n)$				
257	$^{248}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 4n)$	23 ± 2	8,23		Беркли, 1967
257	$^{248}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 3n)$		(50%) 8,27 (50%)		
258	$^{248}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 3n)$	$1,2\cdot 10^{-3}$	—	100%	Беркли, 1968
259	$^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, \alpha, 3n)$	$1,5\pm 0,5$ часа	7,5	20%	Ок-Ридж, 1970

* В скобках указаны бомбардирующие ионы и количество нейтронов, выделяющихся из составного ядра. Такая запись ядерных реакций принята в физике.

ниц» уже не две, а четыре.) Сравнение данных показывает, что практически во всех ранних работах были допущены большие или меньшие ошибки.

Группа, работавшая в Нобелевском институте, считала, что, скорее всего, ею был получен изотоп $^{253}102$ (период полураспада $T_{1/2}$ равен примерно 10 минутам и энергия альфа-частиц E_α около 8,5 МэВ). Оказалось, что $T_{1/2}$ этого изотопа составляет всего 95 секунд, а E_α — 8,01 МэВ. Тогда стали поговаривать о изотопе $^{251}102$. Но в 1967 г. в Дубне и Беркли смогли получить и этот изотоп. Период полураспада его ядер оказался $0,8\pm 0,3$ секунды, E_α — 8,6 МэВ. Опять не сходились концы с концами...

Московский синтез 1958 г. Изотоп $^{253}102$; $T_{1/2}=2-40$ секунд, $E_\alpha=8,9$ МэВ. Эти цифры тоже отличаются от результатов проверочных экспериментов. Правда, когда в

1966 г. в Дубне был получен более легкий изотоп — $^{252}102$, оказалось, что его характеристики ($T_{1/2}=4,5$ секунды, $E_{\alpha}=8,4$ Мэв) близки к указанным в московской работе. Вполне вероятно, что в 1958 г. в Институте атомной энергии были действительно получены первые атомы элемента № 102, но уровень техники того времени не позволил точно определить массовое число и энергию альфа-распада изотопа. О разнице в характеристиках калифорнийского изотопа $^{254}102$ рассказывалось выше.

В 1961 г. в Беркли был получен изотоп $^{255}102$, и этот эксперимент был воспроизведен в Дубне. И здесь выяснилась разница в характеристиках. По американским данным, период полураспада ядер $^{255}102$ составил примерно 15 секунд, а $E_{\alpha}=8,2$ Мэв. В Дубне были получены совсем другие цифры: $T_{1/2}=3$ минуты, $E_{\alpha}=8,09$ Мэв.

Пятый изотоп — $^{256}102$ был впервые получен в Дубне.

Естественно, может возникнуть вопрос: насколько точны новые данные? Ответ: советские ученые не абсолютизируют свои результаты, не выдают их за истину в последней инстанции. Но достоверность этих результатов, бесспорно, намного больше, чем результатов первых работ. К началу новых синтезов в реакторах были накоплены достаточные количества изотопов плутония и америция, необходимых для изготовления высококачественных мишеней. Прецизионные детекторы альфа-излучения и экспрессные методы физической идентификации изотопов, которыми мы располагали, были разработаны уже после окончания ранних работ. Все это позволило делать выводы на основании наблюдения уже не десятков, а сотен и тысяч атомов.

Наконец, участники дубненской работы лучше знали закономерности образования новых ядер в реакциях с тяжелыми ионами, чем ученые, ставившие свои опыты в конце 50-х годов. Для ядерной физики пять — семь лет — срок немалый.

О результатах работ по синтезу и исследованию в Дубне пяти изотопов элемента № 102 впервые было сообщено на Международной конференции по физике тяжелых ионов в октябре 1966 г. А в декабре из Америки пришли первые сообщения о точном воспроизведении этих результатов.

Позже (в 1967—1970 гг.) в США, в лабораториях Беркли и Ок-Риджа, были получены еще три изотопа элемента № 102 с массовыми числами 257, 258 и 259. Последний

изотоп оказался не только самым тяжелым, но и самым долгоживущим: его период полураспада $1,5 \pm 0,5$ часа.

Коротко о химии элемента № 102. Первые опыты по химии этого элемента были предприняты в Дубне в 1967 г. Методом фронтальной хроматографии определялись свойства соединения элемента № 102 с хлором. Использовали ту же установку, что и для первых опытов по химии 104-го элемента (она подробно описана в статье «Курчатовий»). О свойствах хлорида (или хлоридов) 102-го элемента судили по распределению в хроматографической колонке фермия-252 — дочернего продукта изотопа $^{256}\text{102}$.

Опыты показали, что элемент № 102 образует нелетучий хлорид. Его фронт двигался по колонке очень медленно, подобно фронту фермия, кюрия и прочих типичных представителей семейства актиноидов. В тех же опытах, первых опытах по химии 102-го элемента, было установлено, что степень окисления этого элемента хлором не выше III.

Позже опыты по химии 102-го элемента проводились и в Калифорнийском университете. Здесь работали со сравнительно долгоживущим изотопом $^{255}\text{102}$. Американские химики установили, что в водных растворах наиболее устойчиво валентное состояние $2+$ и что окисление до состояния выше $3+$ крайне сложно.

Вот, пожалуй, и все, что известно сейчас о химии элемента № 102. Оттого ядерно-физические характеристики его изотопов остаются главными «показателями» при синтезе и исследовании этого элемента.

Тот факт, что во всех ранних работах по 102-му элементу были допущены неточности и ошибки, теперь абсолютно бесспорен, и есть все основания считать элемент № 102 открытием ученых социалистических стран, работающих в Объединенном институте ядерных исследований. Им и принадлежит право дать имя этому элементу. От нобелия, как шутят физики, остался только символ, а No по-английски означает «нет»...

По этой причине физики из Дубны предлагали переименовать 102-й элемент и назвать его в честь Фредерика Жолио-Кюри жолотием. Однако Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) пока сохранил старое название.

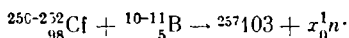
ЛОУРЕНСИЙ



Элемент № 103 — последний актиноид. Последний — и самый труднодоступный. И наименее изученный. Самый долгоживущий изотоп этого элемента $^{260}_{103}$ имеет период полураспада $3 \pm 0,5$ минуты.

Первое сообщение об этом элементе пришло из Беркли в 1961 г. В нем говорилось, что при облучении калифорниевой мишени ионами бора наблюдалась слабая альфа-активность с энергией 8,6 Мэв и периодом полураспада 8 ± 2 секунды. В работе приводился альфа-спектр, полученный при одном из многочисленных облучений. На спектре видна линия 8,6 Мэв, состоящая всего из 10—15 импульсов.

Существенно, что калифорниевая мишень (всего 3 мкг калифорния) не была моноизотопной. В «Радиохимическом словаре элементов», составленном известными французскими радиохимиками М. Гайсинским и Ж. Адлювым (1965 г.), приведено уравнение ядерной реакции, по которой получали новый элемент:



Как видим, уравнение не отличается определенностью, но даже не это главное. В любой работе, цель которой получение нового радиоактивного элемента, самое важное и сложное — доказать, что обнаруженная активность обусловлена конкретным изотопом конкретного элемента. Для этого существует несколько хорошо зарекомендовавших себя методов: изучение зависимости эффекта от энергии бомбардирующих ионов; изучение продуктов распада новой активности; измерение углов вылета изучаемых ядер по отношению к направлению пучка бомбардирующих ионов...

В работе 1961 г. изучалась лишь зависимость выхода излучателя от энергии ионов бора. Эта зависимость оказалась такой, что она скорее отрицала, чем подтверждала предположение о том, что наблюдаемая активность принадлежит 103-му элементу.

Может быть, строгое доказательство образования атомов 103-го элемента дала химическая идентификация? Ничуть

В честь Эрнеста Резерфорда (1871–1937) — одного из основоположников ядерной физики, — учения о радиоактивности и строения атома — предлагается назвать элемент № 103 именем Дубны. Резерфорд первым доказал возможность взаимопревращения элементов в ядерных реакциях, ввел в физику понятие о протоне и т. д.



не бывало. В цитированном уже «Радиохимическом словаре элементов», авторов которого никак не заподозришь в предвзятости, черным по белому написано: «Химическую идентификацию провести не удалось». Тем не менее мир был широко оповещен, что в Беркли получен новый, 103-й элемент, названный лоуренсием — в честь изобретателя циклотрона, американского физика Эрнеста Лоуренса.

В Дубне элементом № 103 начали заниматься лишь через четыре года после появления этой первой и, прямо скажем, не слишком убедительной публикации. При облучении америция-243 ионами кислорода-18 получили изотоп $^{256}_{103}$ с периодом полураспада 35 ± 10 секунд. В 1966–1967 гг. были более детально изучены его радиоактивные характеристики, в частности сложный спектр альфа-излучения с энергией от 8,35 до 8,60 Мэв и ярко выраженным максимумом вблизи 8,42 Мэв. Затем были предприняты попытки получить и изотоп с массовым числом 257, описанный в работе 1961 г. Однако обнаружить изотоп 103-го элемента с периодом полураспада около 8 секунд и энергией альфа-частиц 8,6 Мэв так и не удалось ни в одной ядерной реакции, которая бы могла привести к образованию изотопа $^{257}_{103}$.

Массовое число изотопа	Реакция синтеза	Период полурас- пада, сек	Энергия, α - частиц, Мэв	Место и год открытия
255	$^{243}\text{Am}(^{18}\text{O}, 4n)$	20	8,38	Дубна, 1969
	$^{249}\text{C}(^{10,11}\text{B}, 4-5n)$	22 ± 5	$8,37 \pm 0,02$	Беркли, 1971
256	$^{243}\text{Am}(^{18}\text{O}, 5n)$	35 ± 10	$8,35 \pm 8,6$	Дубна, 1965—1966
	$^{210}\text{C}(^{11}\text{B}, 4n)$	31 ± 3	(8,42 max)	Беркли, 1971
257	$^{249}\text{C}(^{11}\text{B}, 3n)$	$0,6 \pm 0,1$	$8,87 \pm 0,02$	»
258	$^{248}\text{Cf}(^{15}\text{N}, \alpha, 2n)$	$4,2 \pm 0,6$	$8,62 \pm 0,02$	»
	$^{248}\text{Cm}(^{15}\text{N}, 5n)$			
259	$^{248}\text{Cm}(^{15}\text{N}, 4n)$	$5,4 \pm 0,8$	$8,45 \pm 0,02$	»
260	$^{248}\text{Bk}(^{18}\text{O}, \alpha, 3n)$	180 ± 30	$8,03 \pm 0,02$	»

Узнав об этих результатах, физики из Беркли «провели ревизию своих данных». Было заявлено, что если 8 секунд живет не изотоп $^{257}103$, то, значит, образовывался другой изотоп этого элемента — с массовым числом 258 или 259.

Это, конечно, верно: $98+5=103$, при слиянии ядер элементов № 5 и 98 составное ядро со 103 протонами просто обязано образоваться. Но образовывались ли такие ядра в берклиевских опытах 1961 г.?

Очень может быть, что образовывались. Но доказательств тому, если не считать арифметики, явно недостаточно. Наблюдали какую-то неизвестную прежде активность, но реальных оснований приписывать ее элементу № 103, прямо скажем, маловато...

Лишь в 1971 г. в журнале «Physical Review» появилась статья о синтезе в Беркли сразу нескольких изотопов 103-го элемента. Результаты этой работы не вызывают сомнений. Кстати, в ней полностью подтверждаются полученные в Дубне сведения об изотопе $^{258}103$. Свойства же изотопа $^{257}103$ оказались совсем иными, чем приписанные ему в 1961 г.: период полураспада не 8, а $0,6 \pm 0,1$ секунды, энергия альфа-частиц $8,37 \pm 0,02$ Мэв вместо 8,6.

Поэтому не должно удивлять, что авторы работы, выполненной в Дубне в 1965 г., с полным правом считают себя первооткрывателями элемента № 103. Они ставили перед IUPAC вопрос о переименовании 103-го элемента в резерфордий. Это предложение пока не принято.

И в заключение несколько слов о химии элемента № 103.

Первые химические эксперименты с несколькими сотнями таких атомов радиохимики Дубны провели в 1968 г. Физики получали изотоп $^{256}\text{103}$, атомы которого хлорировали в специальной колонке, и по дочерним (а на этот раз и «внучатым») продуктам судили о летучести образовавшегося хлорида. Летучесть, как и в случае с элементом № 102, оказалась минимальной. Так было определено, что элемент № 103 — последний актиноид.

Спустя два года американские радиохимики установили, что в водных растворах устойчивое окислительное состояние элемента № 103—3+. Тем самым были подтверждены еще раз предпосылки теоретиков о четырнадцати радиоактивных элементах-аналогах.

Новые сведения о последнем из актиноидов появляются довольно редко. Правда, в 1981 г. в ФРГ на новом ускорителе UNILAC в Дормштадте было получено и исследовано несколько новых изотопов трансурановых элементов. Среди них оказался и изотоп элемента № 103 с массовым числом 254 и периодом полураспада 2,1 секунды. Будучи сам продуктом альфа-распада 105-го элемента, этот новый изотоп тоже предпочитает испускать альфа-частицы, а не делиться на осколки.

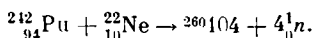
Вот так, с интервалом в годы и десятилетия постепенно пополняется копилка наших знаний о последнем из актиноидов.

КУРЧАТОВИЙ



104-й элемент был впервые синтезирован в Дубне в 1964 г. Его получила группа ученых Лаборатории ядерных реакций во главе с Г. П. Флеровым.

Для синтеза элемента № 104 в циклотроне Объединенного института ядерных исследований была выбрана реакция



Математически все очень просто, но полное слияние ядер плутония и неона с последующим распадом ядра ${}^{264}_{104}$ на изотоп ${}^{260}_{104}$ и четыре нейтрона происходит только в одном из нескольких миллиардов случаев.

Почему так редко?

Коротко о физике

Далеко не все ядра неона взаимодействуют и сливаются с ядрами плутония. Но даже если слияние произошло, то образовавшееся новое ядро оказывается сильно возбужденным. Из-за этого возбуждения оно не может сохранить свою начальную массу ($22+242=264$), а обязательно освобождается от избытка энергии, главным образом путем деления на два ядра примерно равной массы или, реже, выбрасывая альфа-частицы, нейтроны, протоны.

Ядра 104-го элемента получаются только в том случае, если после полного слияния ядер неона и плутония новое ядро выбрасывает одни нейтроны; а чтобы получить изотоп с массовым числом 260, образовавшееся ядро должно выбросить четыре нейтрона — не больше и не меньше.

Почему стремились получить именно этот изотоп?

В его ядре — четное число протонов и четное число нейтронов. Поэтому вероятность спонтанного деления таких ядер очень велика. Подавляющее большинство изотопов, которые могут образоваться в этих условиях, напротив, подвержено альфа-распаду. Значит, именно продукты спонтанного деления будут самыми заметными «вещественными доказательствами» образования 104-го элемента.

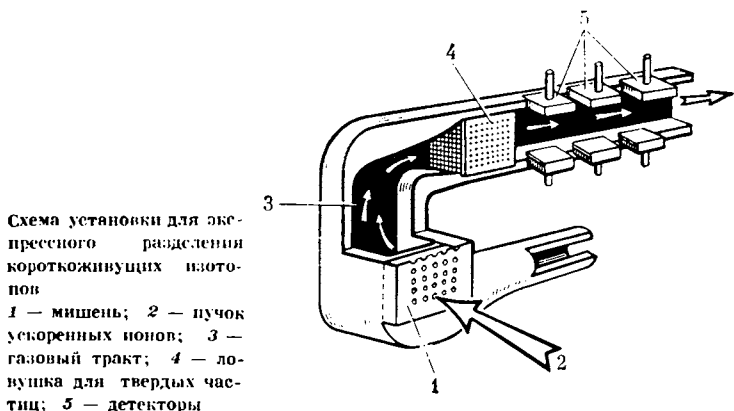
Понадобился детектор, который фиксировал бы осколки

спонтанного деления и никак не реагировал на прочные частицы. Такой детектор был найден. Материалами для него стали очень известные, обыкновенные вещества, в первую очередь стекло и слюда. На их поверхности не оставляли следа легкие частицы — мала масса, не оставляли и тяжелые с малой энергией. А «золотая середина» (и по массе и по энергии) — продукты спонтанного деления оставляли на поверхности этих материалов невидимые следы — микрообласти с пониженной химической стойкостью. В травящем растворе эти области быстро разрушаются, на их месте образуются различные в обычный оптический микроскоп миниатюрные кратеры.

В ходе многочисленных экспериментов была определена оптимальная энергия бомбардирующих частиц — та, при которой возможно образование наибольшего числа атомов 104-го элемента. Оказалось, что наиболее эффективен обстрел плутониевых мишеней ионами неона-22 с энергией около 115 Мэв. Но и в этих условиях за 6 часов облучения регистрировался всего один акт спонтанного деления. В заключительном эксперименте, проведенном летом 1964 г., было зарегистрировано около 150 ядер нового элемента. Эксперимент длился больше 1000 часов.

После того как была проведена физическая идентификация нового элемента, центр тяжести исследований переместился в группу химиков.

В повторных экспериментах 1969 г. был уточнен период полураспада $^{260}104$, оказавшийся равным 0,08 секунды, и обнаружено спонтанное деление другого, более легко-





Элемент № 104, открытый в Дубне в 1964 г., назван курчатови-ем — в честь выдающегося советского физика и организатора науки трижды Героя Социалистического Труда академика Игоря Васильевича Курчатова (1903—1960)

го изотопа $^{259}104$, который образуется одновременно с $^{260}104$, но за счет реакции с испарением пяти нейтронов.

Всего сейчас получено 9 изотопов элемента № 104.

На подступах к химии

Почему ученые из Дубны стремились получить именно 104-й элемент? В то время, когда начиналась эта работа, элемент № 103 еще не был синтезирован, но от 104-го ждали резкого отличия от соседних элементов по химическим свойствам. Однако уместен ли здесь разговор о химических свойствах? По мере увеличения массового числа время жизни тяжелых искусственных элементов катастрофически убывает. Химическую идентификацию двух предыдущих элементов сразу провести не удалось прежде всего из-за коротких периодов полураспада. К тому же и количество полученных ядер оказалось очень незначительным — на учете был каждый атом.

Со 104-м дело обстояло еще сложнее. Даже самые оптимистические прогнозы американских ученых предсказывали ему совсем недолгую жизнь — период полураспада порядка сотых долей секунды. Однако по данным первых опытов он оказался намного большим — $0,3 \pm 0,1$ секунды. Но и это время слишком мало для того, чтобы существу-

щими химическими методами доказать общность свойств нового элемента и какого-либо из «старых». А сделать это было необходимо потому, что выяснение места элемента № 104 в таблице Менделеева не только окончательно подтверждало открытие физиков, но углубляло и конкретизировало современные взгляды на развитие периодической системы.

Согласно актиноидной теории Сиборга, элемент № 103 — последний актиноид. Значит, место 104-го вновь в основной части менделеевской таблицы, под гафнием. Менделеев, вероятно, назвал бы его экагафнием. Доказать идентичность химических свойств 104-го элемента и гафния значило ответить на один из ключевых вопросов современной теоретической химии.

Поэтому еще в 1960 г., когда физики Объединенного института ядерных исследований только готовились к синтезу 104-го, руководитель работы Георгий Николаевич Флеров поручил молодому чехословацкому химику, недавнему выпускнику Московского университета Иво Зваре разработку ультраэкспрессного метода химической идентификации будущего элемента.

Идею химической идентификации 104-го элемента поддержал профессор Московского университета Андрей Николаевич Несмеянов. На одном из симпозиумов Лаборатории ядерных реакций (еще задолго до синтеза 104-го) он высказал мысль, что, несмотря на колоссальные трудности, которые поставит перед химиками краткость жизни нового элемента, возможно, удастся доказать его принадлежность к IV группе и создать новый метод разделения элементов III и IV групп периодической системы.

Эксперименты химиков: часть первая

Разработка ультраэкспрессного метода разделения элементов III и IV групп (побочных подгрупп) таблицы Менделеева была первой стадией работы радиохимиков. Прежде всего нужно было решить проблему скорости: предстояло сначала получить, а затем разделить однотипные соединения этих элементов. И все — за доли секунды.

За основу была взята разница в свойствах высших хлоридов элементов III и IV групп. При температуре около 250° С хлориды гафния и его аналогов переходят в газообразное состояние, а хлориды элементов III группы, в том

числе лантаноидов, остаются твердыми. Значит, в этих условиях разделение их технически возможно, нужно лишь найти хорошую конструкцию прибора. После отделения примесей четыреххлористый гафний остается в газообразном состоянии, поэтому его можно быстро отвести к месту анализа. Вот, пожалуй, и весь запас сведений, которыми располагали радиохимики перед началом работы.

Ни в одной книге, ни в одной научной статье не было описания метода, который позволял бы провести химическую идентификацию какого-либо элемента за доли секунды.

Примерно через три года после начала работы были созданы и метод и прибор для ультраэкспрессного разделения хлоридов. Первый назвали методом «газовой химии», второй — газовым пробником. («Пробник» — слово из профессионального жаргона физиков-атомников; так называют опи все устройства, которые позволяют проводить эксперименты в камере циклотрона.)

Хотя создание метода имело и самостоятельное научное значение, И. Звара и его товарищи рассматривали опыты, выполненные в этой части работы, как модели будущих опытов со 104-м. (Правда, конечная цель почти не фигурировала в научных статьях, написанных ими в то время; о ней если и упоминалось, то лишь в самом конце, одной-двумя фразами. Ученых нетрудно понять: еще не было доказательств того, что 104-й элемент — аналог гафния. Была только гипотеза, которую хотелось подтвердить.)

...Итоги были подведены статьей, направленной авторами нового метода в журнал «Радиохимия». Статья называлась «Применение газообразных галогенидов для быстрого разделения продуктов ядерных реакций». Вот ее аннотация:

«Изучалось поведение атомов отдачи, заторможенных в газовой среде, при транспорте газовым потоком в присутствии паров $ZrCl_4$ и $NbCl_5$ («носителей»). Атомы V, Sn, Nb и Hf эффективно транспортируются, в то время как атомы Na, Sc и лантаноидных элементов осаждаются на стенках газового тракта. С использованием полученных данных на установке, работающей с продуктами ядерных реакций, вызываемых ускоренными тяжелыми ионами, осуществлено непрерывное количественное выделение изотопов Hf из продуктов реакции. Коэффициент очистки от Na, Sc и



Группа ученых из Дубны, удостоенных Ленинской премии за синтез и исследование элементов второй сотни. Слева направо: академик Г. Н. Флеров, член-корреспондент Чехословацкой академии наук доктор химических наук И. Звара, доктор физико-математических наук В. А. Друин

La достигал значения ≥ 100 . Время от момента образования атома Hf, затрачиваемое на очистку и транспорт к детектору излучения, составляет по прямым измерениям $\leq 0,4$ секунды». Поясним термины, фигурирующие в аннотации, и суть сделанного химиками.

«Атомы отдачи». Это атомы образовавшегося изотопа, вылетающие из мишени при обстреле ее пучком нейтронов или многозарядных ионов. В модельных опытах применялись мишени из окислов разных элементов в зависимости от того, какие атомы отдачи нужно было получить. Мишени наносились на алюминиевую подложку. Короткоживущие изотопы гафния ^{170}Hf и ^{171}Hf получены при облучении ионами неона естественной смеси изотопов самария.

В процессе облучения наряду с ^{170}Hf и ^{171}Hf образовывались другие изотопы, в том числе изотопы лантаноидов. Их тоже превращали в хлориды и почти полностью отделяли от изотопов гафния — «коэффициент очистки достигал значения ≥ 100 ». (Это значит, что количество примесей уменьшалось более чем в 100 раз.) При работе с плутониевой мишенью, когда вместо гафния и лантаноидов атомами отдачи будут атомы 104-го элемента и актиноидов, должно происходить то же самое!

«Газовый поток». Соединения изотопов, живущих считанные секунды, а то и доли секунды, можно исследовать только в газовой фазе. Любимая химиками работа с растворами тут исключена: не успеешь оглянуться (не то что

перемешать раствор) — объект исследования исчез. А газовому потоку можно придать непрерывное движение с большой скоростью. Скорости реакций, идущих в нем, также могут быть очень велики.

Функции газового потока двойки: он и участник реакции, и переносчик образующихся соединений к детекторам — регистраторам распада необычных атомов. Поэтому в состав газового потока входит несколько компонентов различного назначения. Количественно преобладает инертный компонент — азот, атомы которого принимают избыток энергии атомов отдачи.

Другой компонент газового потока — хлорирующий агент. В большинстве модельных опытов им были пары $ZrCl_4$ и $NbCl_5$, которые одновременно выполняли функции носителя. Носитель должен не только связать атомы отдачи в химические соединения, но и донести эти считанные молекулы до детектора. В условиях опыта (температура $250^\circ C$, давление 0,2 мм ртутного столба) эти соли находятся в газообразном состоянии.

Носители транспортируют далеко не все атомы. Пары $ZrCl_4$ и $NbCl_5$ перенесли к детекторам хлориды гафния, ниобия, ванадия и олова. А хлориды других элементов, в том числе трехвалентных лантаноидов, осаждались на стенках газового тракта и в специальной ловушке.

«Газовый тракт» — это изолированное пространство, в котором, собственно, происходят все химические преобразования атомов отдачи и их соединений. Начинается тракт сразу за мишенью, кончается — у детекторов.

Время от момента образования атома гафния до его попадания в детектор излучения — не больше четырех десятых секунды — в общем устраивало химиков: уже знали, что период полураспада изотопа $^{260}104$ — величина порядка десятой доли секунды. Химики должны были успеть!

Эксперименты химиков: часть вторая

К началу 1965 г. химики создали метод, при помощи которого можно было доказать идентичность химических свойств гафния и 104-го элемента. Физики, со своей стороны, научились получать атомы этого элемента десятками (а этого количества вполне достаточно для исследования) и регистрировать каждый из них. Настало время решающих опытов по химической идентификации 104-го.

Если он аналог гафния, то его тетрахлорид должен быть примерно таким же устойчивым и летучим соединением, как HfCl_4 . Ядра 104-го, связанные в молекулы газообразного тетрахлорида, должны пройти через весь тракт газового пробника, и через десятые доли секунды после образования каждого ядра детекторы спонтанного деления, расположенные в конце тракта, должны зафиксировать его осколки.

Если же 104-й не экагафний, детекторы не зарегистрируют ничего: образовавшиеся атомы не смогут до них добраться, химическая идентификация 104-го элемента методом носителей в газовой фазе окажется невозможной.

В газовом пробнике заменили самариевую мишень на плутониевую, в конце тракта установили детекторы спонтанного деления. Через несколько дней видоизмененный газовый пробник впервые въехал в циклотрон...

Атомы 104-го образуются не часто — опыты должны были идти долго и обязательно непрерывно: кто знает, в какой момент образуются эти атомы? В общей сложности химики провели четырнадцать экспериментов на циклотроне, в ходе которых было зарегистрировано четыре осколка спонтанного деления ядер 104-го. Это в двадцать раз меньше, чем ожидалось. В чем причина?

Проверили все расчеты — ошибки нет. Значит, нужно менять температурный режим. Температура в газовом пробнике была доведена до 350°C . Началась новая серия экспериментов. В ходе этой серии детекторы регистрировали восемь атомов 104-го элемента — экспериментаторы рассчитывали на шесть — десять.

После этого можно было делать выводы. Главные из них таковы. Химическим методом подтверждено открытие физиками Объединенного института ядерных исследований нового сверхтяжелого элемента № 104. Его изотоп с массовым числом 260 подвержен спонтанному делению. 104-й элемент — химический аналог гафния. Это первый тяжелый искусственный элемент, не входящий в семейство актиноидов.

Вне циклотрона и пробника

26 марта 1966 г. был закончен последний химический опыт на циклотроне, а через три дня на кафедре радиохимии Московского университета состоялась защита кан-

дидатской диссертации на тему «Использование газообразных соединений для экспрессного непрерывного разделения продуктов ядерных реакций».

Известный физикохимик, ныне академик В. И. Гольданский внес предложение: рекомендовать кандидатскую диссертацию Иво Звары к рассмотрению на ученом совете факультета на предмет присуждения ему ученой степени доктора химических наук. Это предложение было принято, и 17 июня Иво Зваре пришлось «защищаться» вторично. А шестнадцать дней раньше он докладывал об этой работе на заседании ученого совета Объединенного института ядерных исследований. Здесь же обсуждался вопрос о том, как назвать элемент № 104. Создатели элемента предложили назвать его курчатовием — в честь выдающегося советского физика Игоря Васильевича Курчатова. Ученый совет единогласно поддержал это предложение.

На этом хотелось бы поставить точку, как в романе со счастливым концом, но, оказалось, точку ставить рано.

Открытие 104-го элемента в Дубне было поставлено под сомнение американскими исследователями. Почему? Прежде всего потому, что период полураспада изотопа ^{260}Ku по спонтанному делению (первоначально он был определен в 0,3 секунды, позже уточнен как величина, около 0,1 секунды) оказался несравненно больше, чем предсказывали американские теоретики.

И еще можно допустить, что существует генетическая связь между неверием американцев в курчатовий и уничтожающей, в общем-то, критикой учеными Дубны американских работ по нобелию и лоуренсию... Чем было подкреплено неверие, чем аргументирована критика американцев? В 1969–1970 гг. в Беркли начали изучать альфа-распад изотопов элемента № 104. Появились сообщения о получении трех изотопов 104-го, в том числе относительно долгоживущего изотопа $^{259}\text{104}$ (его период полураспада 4,5 секунды). Была предпринята попытка получить и спонтанно делящийся изотоп $^{260}\text{104}$ при бомбардировке кюрия ионами кислорода ($96+8=94+10=104$). И вот что доложил доктор Гиорсо на конференции по трансурановым элементам в Хьюстоне (1969 г.)

«На прошлой неделе мы облучили мишень из кюрия ионами кислорода... в надежде найти спонтанно делящуюся активность, которая могла бы быть обусловлена

распадом ^{104}Ag , если бы он имел период полураспада более короткий, чем 0,1 секунды (100 мс). Мы зарегистрировали активность с периодом полураспада между 10 и 30 мс, но мы еще не идентифицировали ее. Конечно, она могла быть обусловлена $^{260}\text{104}$, хотя кажется, что такой период полураспада слишком длинный. Нам кажется более вероятным, что период полураспада $^{260}\text{104}$ находится в микросекундной области».

И все. Научных сообщений об исследовании изотопа $^{260}\text{104}$ от группы Гиорсо не последовало. Нигде больше не упоминалось и о наблюдавшейся 30-миллисекундной активности. Тем не менее в устных выступлениях и в обзорных статьях и Сиборг, и Гиорсо не раз высказывали сомнения в правильности дубненских результатов. Их доводы не отличались конкретностью: «...я считаю, что по спонтанному делению вообще ничего определить нельзя» (Гиорсо); «...но поскольку элемент живет только десятые доли секунды, химия, естественно, но может быть убедительной» (Сиборг). Здесь уместно вспомнить, что совсем недавно, лет тридцать — сорок назад, апологетам классических методов химического анализа представлялись неубедительными результаты радиохимических исследований, проведенных на микроколичествах.

Время так же относительно, как и масса; экспресс-методы анализа короткоживущих изотопов и их соединений создаются в наши дни. И, если возникают сомнения в результатах, полученных этими методами, опровергать их надо аргументированно. Аргументы же типа «не верю» и «этого не может быть, потому что этого не может быть никогда», не убедительны, даже если их высказывают большие ученые, много, действительно много сделавшие для науки о трансурановых элементах.

Но, так или иначе, не имея убедительных доводов против дубненских работ по 104-му элементу, ученые из Беркли позволили себе назвать этот элемент по-своему — резерфордием.

Эксперименты химиков: часть третья

Целью новых дубненских экспериментов, о которых сообщил журнал «Радиохимия» (1972, № 1), была повторная химическая идентификация элемента № 104 как экагафния. На этот раз экспериментировали с изотопом

^{259}Ku , время жизни которого намного больше, чем ^{260}Ku .

Была создана новая методика, позволяющая отфильтровывать не только атомы более легких, чем курчатовий, трансурановых элементов, но и короткоживущий изотоп ^{260}Ku .

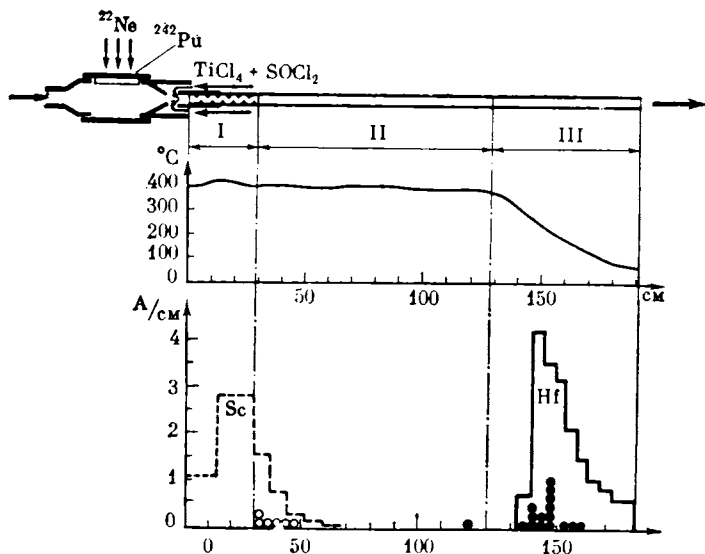
В циклотроне облучали мишени из окиси плутония (95% ^{242}Pu). Снарядами, как и в прошлых опытах, служили ускоренные ионы неона-22 с энергией от 110 до 125 Мэв: именно при таких энергиях образуется наибольшее число атомов курчатовия. А энергия 119 Мэв соответствует максимуму образования ядер изотопа ^{259}Ku в реакции с вылетом пяти нейтронов.

Небольшую часть плутониевой мишени покрыли слоем окиси самария. Это сделали для того, чтобы в параллельной реакции образовывался и ближайший аналог курчатовия — гафний. В другой побочной реакции образовывался и один из радиоактивных изотопов скандия. Скандий — аналог лантаноидов и актиноидов; хлориды этих элементов примерно одинаково нелетучи. Следовательно, попутно образующиеся спонтанно делящиеся изотопы актиноидов (фермий-256, в частности) в хроматографической колонке оседали бы вместе со скандием.

Хроматографическая колонка в предыдущей фразе упомянута не случайно. Установка, на которой предстояло заново идентифицировать элемент № 104, представляла собой именно такую колонку, но усложненную, специально созданную для этих опытов. Правильнее было бы назвать ее термохроматографической: строго определенный температурный режим был необходимым условием. Ядра, вылетавшие из мишени, тормозились в потоке азота, который и транспортировал их в колонку. Туда же, в самое ее начало, подавали хлорирующие агенты — TiCl_4 и SOCl_2 .

Сама колонка состояла из трех участков, трех зон. Эту ядерную трассу можно сравнить с дистанцией стипльчежа — скачек с препятствиями: образующимся атомам пройти эту трассу было очень нелегко. На маршрут направляли всевозможные элементы, хлориды которых обладают разными свойствами. Большинство «всадников» сходило с дистанции задолго до финиша, хотя длина трассы составляла всего 195 см...

Первый участок колонки длиной 30 см предназначался для отделения нелетучих хлоридов. Именно здесь



Установка для химической идентификации элемента № 104: схема (сверху), график температурного режима в термохроматографической колонке (в середине) и распределение продуктов по длине колонки (снизу). Пунктиром выделена зона осаждения скандия и актиноидов, сплошной линией — зона сорбции гафния и курчатовия. Кружки на нижней диаграмме отражают соотношение зарегистрированных актов спонтанного деления. Следы спонтанного деления в скандиевой зоне — результат деления ядер актиноидов, в первую очередь фермия. В зоне гафния такие следы могли оставить только ядра курчатовия. Как видно из схемы, в оптимальных для синтеза элемента № 104 условиях больше всего следов спонтанного деления наблюдается именно в последней части колонки

заканчивали свой путь образующиеся атомы скандия и актиноидов. Частые выступы на внутренней поверхности этого участка вызывали завихрения потока, что, конечно, способствовало скорейшему оседанию нелетучих хлоридов.

На втором участке (его длина 100 см) оставшимся молекулам предстояло продолжать жаркую борьбу — жаркую в прямом и переносном смысле: здесь поддерживалась температура $400 \pm 5^\circ \text{C}$. В этих условиях хлориды гафния и курчатовия газообразны, они должны пройти этот самый длинный участок трассы, в то время как нелетучие соединения, проскочившие барьеры первой зоны, здесь должны были обязательно выбыть из гонки.

На третьем, 65-сантиметровом участке температура резко снижалась — с 400 до 50° С. Хлориды гафния и курчатовия здесь переходили в адсорбированное состояние, замедлялись и улавливались детекторами спонтанного деления — слюдяными пластинками. Такие же пластинки, кстати, были для контроля установлены и по всей длине второго участка.

Предварительные опыты показали, что при импульсном введении в газовый поток атомы гафния проходили дистанцию в среднем за 0,4 секунды, а за 2 секунды сквозь колонку прошло 95% всех атомов гафния. Эти результаты говорили, что у короткоживущих атомов курчатовия-260 нет шансов благополучно закончить дистанцию, зато атомы относительно долгоживущего курчатовия-259 должны были успешно преодолеть ее и дойти до цели.

Когда были подсчитаны треки — следы спонтанного деления на слюдяных пластинках, оказалось, что большинство «дырок» пробито в детекторах, стоявших в последней части колонки, там, где сорбировался гафний. Эти следы могли оставить только распадающиеся атомы курчатовия: все другие спонтанно делящиеся ядра сходили с дистанции раньше.

В последней серии опытов бомбардирующим ионам неона придавали энергию больше 125 Мэв. Число треков, оставленных осколками спонтанно делящихся ядер, стало намного меньше. Это естественно: условия образования ядер курчатовия стали неоптимальны.

Новые эксперименты в Дубне еще раз подтвердили аналогию химических свойств курчатовия и гафния. Их результаты не оставляют сомнений в том, какая из лабораторий — Дубны или Беркли — завоевала «приз» элемента № 104.

НИЛЬСБОРИЙ

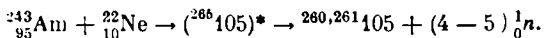


Элемент с атомным номером 105. К его открытию параллельно шла два больших научных коллектива: Лаборатория ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне и Радиационная лаборатория имени Эрнста Лоуренса в Беркли, США. В Дубне элемент сумели получить раньше и назвали нильсборием в честь Нильса Бора.

Американские физики, получившие элемент № 105 двумя месяцами позже, предложили для него свое название — гангий, в честь Отто Гана. Под этим названием он и фигурирует в американской литературе.

Первая попытка

Как и все другие элементы тяжелее фермия, элемент № 105 получен в ядерных реакциях с участием ускоренных тяжелых ионов. Первые опыты по синтезу 105-го элемента начались в Дубне в 1967 г. под руководством академика Г. Н. Флерова. Была выбрана реакция полного слияния ионов неона-22 (ускоренных на циклотроне до энергии около 120 Мэв) с америцием-243:



По теоретическим оценкам известных американских ученых Гленна Сиборга и Виктора Вайолы, изотопы ${}^{260}_{105}$ и ${}^{261}_{105}$ должны быть альфа-излучателями. За очень короткое время (от 0,01 до 0,1 секунды) они должны были, испустив по альфа-частице (с энергией 9,4–9,7 Мэв), превратиться в ядра 103-го элемента.

Этот элемент достаточно изучен: его изотопы с массой 255 и 256 «живут» соответственно 0,6 секунды и 30 секунд и тоже испускают альфа-частицы, превращаясь в ядра элемента № 101 — менделевия. Вполне закономерно, что первые попытки идентифицировать элемент № 105 сводились к установлению генетической связи альфа-частиц с новыми, не наблюдавшимися прежде характеристиками

* Здесь звездочкой обозначено неустойчивое компаунд-ядро.



Элемент № 103 предложено называть в честь великого датского физика Нильса Бора (1885—1962), автора планетарной теории атома и многих пионерских работ в разных областях физики. На основе своей модели атома Н. Бор впервые объяснил физический смысл периодической системы химических элементов. Бором же сформулировано фундаментальное представление о характере ядерных реакций, в которых получают, в частности, и новые элементы.

и альфа-частицами, испущенными при распаде уже известных изотопов 103-го элемента.

К началу 1968 г. в результате длительных опытов удалось зарегистрировать около десяти случаев таких генетически связанных альфа-распадов. Новый короткоживущий излучатель давал альфа-частицы с энергией около 9,4 Мэв, что соответствовало предсказаниям теоретиков. С большой вероятностью это излучение можно было приписать элементу № 105, однако наблюдавшийся эффект был очень мал и неустойчив, а теория не слишком надежна.

Для ядер с нечетным числом нуклонов ее прогнозы о времени жизни и энергии альфа-частиц всегда очень неопределенны. Если в ряду «четных» ядер (число протонов и число нейтронов — четные) эти свойства изменяются закономерно, то у «нечетных» картина совсем иная: исключений из правила почти столько же, сколько «правильных» ядер. Естественно, что неопределенность теоретических оценок затрудняет поиски «нечетных» элементов и изотопов.

Правда, кое в чем теория помогла. Она допускала, что превращение ядра элемента № 105 в 103-й может идти несколько необычным путем. Испустив альфа-частицу, ядро со 105 протонами не обязательно сразу превращается в ядро 103-го элемента в основном его состоянии: альфа-

распад 105-го может привести к образованию дочернего ядра в промежуточном, возбужденном состоянии. Оно, это ядро, затем «разрядится» за время, меньшее миллиардной доли секунды, испуская гамма-лучи. В таком случае энергия альфа-частиц 105-го будет меньше предсказанной теоретиками: вместо 9,4—9,7 она может составить всего 8,9—9,2 МэВ. Энергию около 0,5 МэВ унесут гамма-лучи. В силу этого сокращения энергии альфа-перехода время жизни новых ядер может оказаться в десятки раз больше, чем ожидалось... Из всего этого следовало, что столь же внимательно, как область 9,4—9,7 МэВ, необходимо исследовать и другую, более низкую по энергиям часть энергетического спектра альфа-частиц.

Однако в опытах 1968 г. анализ энергетического спектра альфа-частиц в области энергий ниже 9,4 МэВ был сильно затруднен из-за присутствия альфа-радиоактивного фона — излучения, подобного искомому, но возникающего в результате побочных ядерных реакций. Фоновые альфа-излучатели образовывались под действием ионов неона-22 на микропримесях свинца в материале мишени. Эти побочные реакции в миллионы раз более вероятны, чем главная, а радиоактивные свойства продуктов таких реакций весьма близки к ожидаемым для изотопов 105-го элемента. Поэтому опасны даже ничтожные примеси свинца.

Гарантии, что этой микропримеси в мишенях нет, не было. Таким образом, хотя полученные в опытах 1968 г. результаты были близки к предсказанным, они, по мнению Г. Н. Флерова и его сотрудников, не могли служить достаточным основанием для того, чтобы утверждать: элемент № 105 уже открыт.

По-видимому, нужно было идти другим путем. Но каким?

Следы на фосфатном стекле

Анализ радиоактивных свойств ядер 102-го, 103-го и 104-го элементов, к которому не раз возвращались экспериментаторы, позволял предполагать, что наряду с альфа-распадом изотопы элемента № 105 должны испытывать также и спонтанное деление. Несколько забегая вперед, скажем, что предположение полностью оправдалось, точнее, превратилось в надежно установленный эксперимент.

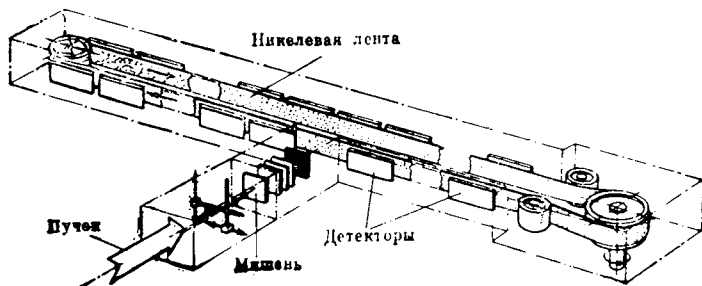
тальный факт. Однако в те дни и месяцы, когда шли первые опыты по синтезу 105-го, оно было достаточно необычным и даже смелым.

В самом деле, было хорошо известно, что вероятность спонтанного деления нечетных ядер в тысячи и даже в сотни тысяч раз меньше вероятности спонтанного деления их ближайших четных соседей. С одной стороны, казалось бы, этот дополнительный «запас прочности» нечетных ядер исключает возможность наблюдать спонтанное деление ядер 105-го. С другой стороны, однако, с увеличением порядкового номера элемента вероятность спонтанного деления его изотопов резко увеличивается как для «четных» элементов, так и для «нечетных». Если, например, к ядру урана-238 добавить 8 протонов, то мы получим ядро фермия-246, для которого вероятность спонтанного деления увеличивается более чем в 10^{22} раз по сравнению с ураном-238.

С увеличением числа протонов растут действующие в ядре силы кулоновского расталкивания, и стабильность ядра относительно спонтанного деления неумолимо уменьшается, примерно в сто или тысячу раз на каждый добавленный протон. Вот почему у изотопов очень тяжелых даже нечетных элементов вероятность спонтанного деления сравнима с вероятностью альфа-распада...

Идентификация элемента по спонтанному делению имеет бесспорные достоинства: факт распада ядра на два

Схема экспериментальной установки для регистрации короткоживущих спонтанно делящихся ядер. С помощью такой установки со многими детекторами, расположенными вдоль движущейся «бесконечной» ленты-сборника, впервые наблюдалось образование ядер элемента № 105



осколка примерно равной массы зарегистрировать значительно легче (и надежнее!), чем случаи альфа-распада: аппаратура, регистрирующая спонтанное деление, намного чувствительнее. К тому же, при правильной постановке опыта фон практически исключен.

Принимая во внимание эти обстоятельства, в ноябре 1969 г. в Лаборатории ядерных реакций были начаты поиски элемента № 105 по спонтанному делению. Реакция синтеза оставалась той же: америций-243+неон-22. Схема установки, которая использовалась в этих опытах, показана на рисунке.

Ядра нового элемента, получив большой импульс от налетающих ионов, выбивались из мишени и попадали на сборник — «бесконечную» пикелевую ленту-конвейер шириной 2,5 см. Она двигалась с постоянной скоростью и перемещала приобретенные ядра от мишени к детекторам, регистрирующим осколки спонтанного деления. Чтобы исключить фон, и сборник, и детекторы делали из сверхчистых материалов с рекордно низким содержанием урана — менее одной стомиллионной грамма урана на грамм материала.

Более ста детекторов, приготовленных из фосфатного стекла (в виде пластинок размером 50×35 мм), располагались вдоль ленты. После специальной химической обработки на таких стеклах под микроскопом можно отчетливо видеть следы (треки), оставленные осколками деления. По распределению треков на детекторах (при известной скорости движения ленты-сборника) можно судить о времени жизни спонтанно делящегося изотопа, а по числу следов — о вероятности его образования...

В первом же опыте 1969 года, продолжавшемся около 70 часов, было зарегистрировано 58 следов от осколков спонтанного деления изотопа с периодом полураспада около двух секунд. Раньше изотоп с такими свойствами не был известен. Естественно было предположить, что спонтанное деление с таким периодом полураспада испытывает изотоп 105-го элемента. Но чтобы доказать это, необходимо было выяснить механизм образования нового излучателя.

При облучении америция-243 ионами неона-22 105-й элемент может образоваться только в случае полного слияния взаимодействующих ядер. Важно, что в реакциях полного слияния ядер вероятность образования искомого

продукта чрезвычайно сильно зависит от энергии бомбардирующих частиц: изменение энергии ионов всего на 10% относительно ее оптимального значения уменьшает выход продуктов реакции более чем в 10 раз.

Другая особенность избранной реакции заключается в том, что к полному слиянию приводят лишь центральные, «лобовые» соударения взаимодействующих ядер. Поэтому ядра-продукты, в соответствии с законом сохранения импульса, летят строго вперед, по направлению пучка налетающих частиц. Если же происходит лишь касательное соударение, то налетающее ядро и ядро-мишень обмениваются несколькими нуклонами (протонами или нейтронами) или наблюдается неполное слияние, или идут реакции с вылетом заряженных частиц. Во всех этих случаях образуется что угодно, но только не ядра 105-го элемента. Эти побочные продукты ядерного синтеза можно и нужно отсеять. Это очень не просто, но это делается. Надежно выделить и опознать, идентифицировать новые ядра — это самая трудная, самая кропотливая часть опытов по синтезу новых элементов.

Было твердо установлено, что спонтанно де�ляющийся изотоп с периодом полураспада около двух секунд регистрируется лишь тогда, когда по условиям опыта возможно полное слияние ядер америция и неона, а продукты побочных реакций «отсеяны» специальными приспособлениями. При полном слиянии образовывались новые ядра и очевидно ядра 105-го, однако необходимо было определить их массовое число. Для этого измерялась так называемая функция возбуждения, т. е. зависимость вероятности образования новых ядер от энергии бомбардирующих ионов. Кривые, построенные по результатам этих экспериментов, наглядно показывали, что образовавшиеся в реакции полного слияния возбужденные составные ядра «остывали», испуская четыре нейтрона. Это означало, что наиболее вероятное массовое число нового изотопа равно $261: 243+22-4...$

Впоследствии было проведено много контрольных опытов, каждый из которых длился десятки часов. Шаг за шагом исключалась возможность альтернативного объяснения экспериментальных данных. В результате можно было утверждать: при облучении америция-243 ионами неона-22 образуется изотоп 105-го элемента, вероятнее всего — $^{261}_{105}$, с периодом полураспада $1,8 \pm 0,6$ секунды.

Ядра нового элемента распадаются двумя путями: или спонтанно делятся (примерно в 20% случаев распада), или испускают альфа-частицы. Всего в опытах по спонтанному делению было зарегистрировано более 400 ядер нового элемента. Первая публикация о нем в «Сообщениях Объединенного института ядерных исследований» была принята к печати 18 февраля 1970 года. Вскоре статьи об открытии 105-го элемента в Дубне появились также в журналах «Атомная энергия» и «Nuclear Physics».

К этому времени удалось изготовить сверхчистую мишень из америция-243 с содержанием свинца меньше одной десятиллиардной доли грамма. Это намного облегчило изучение альфа-распада 105-го элемента. Вновь были поставлены опыты, подобные первым опытам 1967 года. Они показали, что большинство альфа-частиц, испускаемых при распаде ядер 105-го элемента, имеет энергию около 9 МэВ, а период полураспада нового излучателя практически совпадает с определенным в опытах по спонтанному делению. Заметим, что время жизни первого изотопа элемента № 105 оказалось в десятки раз больше того, что предсказывали теоретики.

А через 60 дней...

Первое сообщение об открытии элемента № 105 в Лаборатории имени Лоуренса (Беркли) датировано 17 апреля того же 1970 г. Реакция синтеза была здесь другой: калифорний-249 бомбардировали ионами азота-15. Идентифицировали новые ядра по альфа-распаду материнских и дочерних продуктов. В этих опытах наблюдалось образование излучателей альфа-частиц с энергией 9,06 МэВ и периодом полураспада $1,60 \pm 0,3$ секунды. По существу, американские ученые подтвердили открытие физиков Дубны и тем не менее высказали претензию на приоритет и в этом открытии...

Основы химии

Химические свойства элемента 105 определяли в Дубне с помощью той же экспрессной методики, которая была разработана для химической идентификации 104-го элемента. Суть ее — разделение образующихся в мишени продуктов на основе химических особенностей их летучих соединений. Ожидалось, что по химическим свойствам элемент N. 105

должен оказаться аналогом тантала или ниобия. В этом случае его хлорид и, возможно, оксихлорид должны быть сравнительно летучими соединениями, и тогда можно применить метод адсорбции газообразных хлоридов по температурным зонам.

Атомы отдачи, образованные в реакции $^{243}\text{Am} + ^{22}\text{Ne}$, выбивались из мишени точно так же, как и в физических опытах. Однако теперь их не собирали на никелевую ленту, а подхватывали потоком горячего, нагретого до 300°C азота, который уносил атомы нового элемента в специальную термохроматографическую колонку из стекла. Одновременно в начало колонки подавали хлорирующие агенты — газообразные TiCl_4 и SOCl_2 .

Первый участок колонки (длиной около 30 см) находился при температуре 300°C и служил для отделения нелетучих хлоридов. А летучие пролетали дальше, на второй, более длинный (130 см) участок. Здесь температура равномерно понижалась до 50°C , и хлориды разных элементов адсорбировались в разных температурных зонах — в зависимости от степени их летучести. По положению зоны неизвестного элемента можно было судить, чьим аналогом он является. В предварительных опытах определяли зону ниобия — одного из возможных аналогов элемента № 105. И еще гафния. Теперь предстояло установить, где адсорбируются новые ядра.

Спонтанное деление помогло и химикам. Они регистрировали осколки спонтанного деления небольшими пластинками слюды. Если в реакции действительно образовывался элемент № 105, «экатантал», то максимум осколков спонтанного деления должен быть зарегистрирован в «тантало-ниобиевой» части колонки.

Группировка и местоположение следов от осколков спонтанного деления ядер, образующихся при взаимодействии неона и америция (а их было зарегистрировано около 20), свидетельствовали о том, что спонтанно делящаяся активность принадлежит элементу, хлорид которого менее летуч, чем хлорид ниобия, но не уступает по летучести высшему хлориду гафния. Такие свойства хорошо согласуются с предсказанными для элемента № 105 — экатантала.

Летом 1973 г. была испытана несколько иная методика определения химических свойств элемента № 105. Работая с летучими бромидами, а не хлоридами, пришли к тем же выводам.

Десять лет спустя

В последующие годы эксперименты по синтезу изотопов элемента № 105 продолжались, и сведения о его свойствах были существенно дополнены. Расширилась и «география» исследований: в них включались экспериментаторы из Ок-Риджской национальной лаборатории (США), а в самые последние годы и западногерманские физики, располагающие современным ускорителем тяжелых ионов, построенным в городе Дармштадте.

В Дубне был разработан новый метод синтеза тяжелых элементов с помощью «магических» ядер. (Подробнее о нем рассказано в следующей статье.) Этим методом, предложенным профессором Ю. Ц. Оганесяном, был получен легкий спонтанно делящийся изотоп $^{257}\text{105}$ при облучении висмута-209 ионами титана-50. С помощью той же комбинации частица—мишень экспериментаторы в Дармштадте получили изотоп $^{258}\text{105}$. Изотоп $^{262}\text{105}$ был зарегистрирован по альфа-распаду в Беркли. В Ок-Ридже успешно завершились эксперименты по установлению генетической связи между альфа-распадом изотопа $^{260}\text{105}$ и возбуждением рентгеновских лучей (L-серии) элемента № 103.

Наблюдение спектра характеристического рентгеновского излучения было и остается классическим методом идентификации химических элементов. В опытах ок-риджейской группы рентгеновские лучи, характерные для 103-го элемента, регистрировались спустя одну-две секунды после вылета из ядер $^{260}\text{105}$ альфа-частиц с энергией около 9,1 МэВ.

Сейчас известны радиоактивные свойства пяти изотопов элемента № 105, их массовые числа от 257 до 262, исключая 259. Наиболее долгоживущим оказался изотоп $^{262}\text{105}$, его период полураспада 40 секунд, у остальных — от одной до пяти. Поистине замечателен тот факт, что все изотопы 105-го наряду с альфа-распадом испытывают и спонтанное деление. Изотоп с массовым числом 262 распадается этим способом в 60 случаях из 100, для других изотопов 105-го доля спонтанного деления составляет 10–20%.

Благоприятные для исследований радиоактивные свойства изотопа $^{262}\text{105}$ позволили более детально изучить процесс деления его ядер. Уже давно известно, что массы осколков деления крайне редко бывают равными, чаще же соотношение их масс — примерно 2 : 3. Почему ядру вы-

годнее делиться так, а не иначе, каков механизм возникновения этой асимметрии масс?

Три изотопа — фермий-258, фермий-259 и менделевий-259, делящиеся симметрично, позволяли предположить, что и последующие тяжелые изотопы, склонные к спонтанному делению, будут делиться симметрично, опровергая старое — 2 : 3 — правило. Но нет: опыты, проведенные в Ок-Ридже, показали, что ядра $^{262}\text{105}$ придерживаются «старых правил», делятся асимметрично. Видимо, область около ^{258}Fm — лишь экзотический островок симметрии в море несимметрии. Это обстоятельство имеет важное значение для развития теории деления ядер. А изотоп $^{262}\text{105}$, таким образом, оказался самым тяжелым ядром, о спонтанном делении которого известно нечто большее, чем просто вероятность этого процесса.

Отметим, наконец, что изотопы $^{257}\text{105}$ и $^{258}\text{105}$, будучи дочерними продуктами ядер 107-го элемента ($^{261}\text{107}$ и $^{262}\text{107}$), сыграли важную роль в экспериментах по синтезу и идентификации элемента № 107.

Первооткрыватели элемента № 105 предложили назвать его нильсборием — в честь Нильса Бора, выдающегося физика XX в., неизменно стремившегося поставить науку на службу миру и прогрессу.

Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) это название пока не утвердил, как, впрочем, и название «ганий», предложенное американскими физиками. В приоритетном конфликте наших в американских ученых по поводу открытия элементов № 102—105 до сих пор все еще нет компетентного и независимого третейского судьи. Вопрос об окончательном и справедливом наименовании самых тяжелых химических элементов пока остается нерешенным.

ЭКАВОЛЬФРАМ

(106-й — пока безымянный)



В 1974 г. число химических элементов, известных человечеству, увеличилось еще на единицу. Их стало 106.

Между открытиями 104-го и 105-го элементов прошло шесть лет, между 105-м и 106-м — четыре года, и были основания считать, что скоро появится очередной новый элемент.

Причины этих оптимистических надежд будут объяснены чуть позже. Здесь же укажем лишь на одну из них, самую главную: появился новый подход к проблемам ядерного синтеза, новый метод — тот самый, с помощью которого открыт элемент № 106.

106-й — не итог, 106-й — следствие. Поэтому воздержимся от восторженных криков типа «найден еще один элементарный кирпичик мироздания», и «ура первооткрывателям».

Попробуем разобраться, почему так трудно дается каждый очередной шаг в далекую трансурановую область и каковы истоки нынешнего сдержанного оптимизма физиков.

Summary

Почти каждая научная статья, написанная на английском языке, начинается с этого слова. Иногда оно не пишется — подразумевается, тогда на помощь приходят типографские шрифты. Иным шрифтом, не тем, которым печатается статья в целом, выделяют это самое *summary* — резюме, итог, краткую сводку наиглавнейшего.

Для элемента № 106 *summary*, вероятно, должно бы выглядеть так:

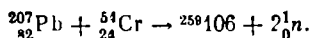
«В 1974 г. появились сообщения о синтезе изотопов 106-го элемента с массовыми числами 259 и 263. Первый из них получен в ядерной реакции нового типа при слиянии ядер свинца и хрома с последующим испусканием всего двух или трех нейтронов. Этот изотоп наряду с альфа-распадом испытывает спонтанное деление с периодом полураспада около 7 миллисекунд.

Второй изотоп получен в классической реакции на тяжелой мишени (калифорний), бомбардировавшейся ионами кислорода-18. Период полураспада этого изотопа $0,9 \pm 0,2$ секунды, энергия альфа-излучения $9,06 \pm \pm 0,04$ Мэв».

По приведенным характеристикам нетрудно догадаться, где какой изотоп получен. Регистрация новых ядер по спонтанному делению — метод и прерогатива Лаборатории ядерных реакций в Дубне; регистрация по альфа-излучению и дочерним продуктам — метод и критерий открытия для Лоуренсовской лаборатории в Беркли. (Впрочем, к работе по синтезу элемента № 106 в США были привлечены специалисты еще одной лаборатории, тоже носящей имя изобретателя циклотрона Э. Лоуренса и тоже расположенной в штате Калифорния, но в другом городе — Ливерморе.) Первое сообщение об американской работе датировано сентябрем 1974 г.

Нетрадиционный путь

Во всех предыдущих синтезах новых химических элементов мишени готовились из урана, плутония, других трансурановых элементов. Старались выбрать мишень погуще, «снаряд» полегче, и в этом была логика. Чем больше энергии привнесет в составное ядро налетающая частица, тем труднее ему не развалиться, остаться новым идентифицируемым ядром. В идеальном для ядерного синтеза случае ядро остывает, выбрасывая только нейтроны, — только тогда находят новые элементы. Обычно составное ядро испускает 4–5 нейтронов, и каждый из них уносит в среднем 10 МэВ. Однако 106-й элемент впервые получили, бомбардируя сравнительно легкую свинцовую мишень ускоренными ионами хрома:



Что же, выходит, что энергия возбуждения в этой реакции в 2–2,5 раза меньше обычного? Вовсе нет. Просто ядра свинца — «магические» ядра. Как есть замкнутые электронные оболочки — причина высшей химической стойкости благородных газов, так существуют и замкнутые нуклонные оболочки, как протонные, так и нейтронные. У изотопов свинца протонные оболочки заполнены целиком, и потому их ядра представляют собой как бы упрочен-

ную конструкцию. Оттого и получалось, что ядру-снаряду приходилось затрачивать слишком много энергии на вторжение в «магическое» ядро, и энергия возбуждения «ядерных сплавов» на свинцовой основе меньше, чем обычно.

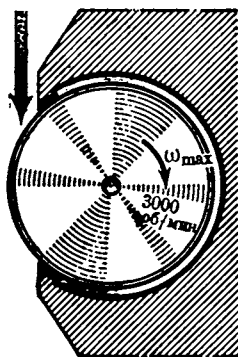
Эту идею впервые высказал доктор физико-математических наук профессор Юрий Цолакович Оганесян, а возглавляемая им группа экспериментаторов блестяще подтвердила ее, получив первые ядра элемента № 106. Первая статья о синтезе в Дубне изотопа $^{259}106$ датирована 11 июля 1974 года. К тому времени было зарегистрировано более 60 спонтанно делящихся ядер с периодом полураспада около 0,007 секунды.

Аргументы физиков

Почему были уверены, что эти ядра — новые? Во-первых, потому, что ни одно из известных прежде спонтанно делящихся ядер не имело подобных характеристик. Во-вторых, потому, что изменение условий реакции — замена изотопа свинца в качестве мишени или изотопа хрома (бомбардирующего снаряда) — исключало наблюдавшийся эффект. Никто, конечно, не считал напрямую — это невозможно, — сколько протонов содержится в новых ядрах. В экспериментах регистрировали лишь осколки спонтанно делившихся ядер. Однако оснований полагать, что эти осколки чуть раньше составляли ядра 106-го элемента, было более чем достаточно.

Для синтеза и «ловли» осколков сконструировали специальную установку. Она достаточно проста: вращающийся

Схема экспериментальной установки, на которой открыт 106-й элемент. Быстро вращающаяся с постоянной скоростью цилиндрическая камера, наружная поверхность которой покрыта тонким слоем моноизотопного свинца. На эту свинцовую мишень под определенным углом направляли пучок ускоренных в циклотроне ионов хрома. За то время, какое «живет» ядро 106-го элемента, участок мишени успевает выйти из-под ионного пучка, и осколки деления летят на слюдяные детекторы, которыми окружена мишень. Потом следы деления дополнительно протравливают и по числу треков на разных детекторах вычисляют период полураспада



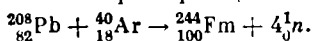
с постоянной скоростью полый цилиндр, покрытый снаружи тонким слоем моноизотопного свинца. На эту мишень и направляют под определенным углом пучок ускоренных в циклотроне ионов хрома. За то время, какое «живет» ядро 106-го элемента, участок мишени успевает выйти из-под ионного пучка, и осколки летят на слюдяные детекторы спонтанного деления, которыми окружена мишень. Потом следы осколков дополнительно протравливают и по числу треков на разных детекторах определяют период полураспада...

Мысль о том, что оболочечные эффекты, действующие в «магических» и «околомагических» ядрах, могут помочь нуклеосинтезу, разумеется, требовала и теоретического обоснования, и экспериментальной проверки. Поэтому один из теоретиков — А. С. Ильинов заранее скрупулезно высчитывал вероятности образования новых ядер и величины барьеров, стоящих на пути синтеза.

Расчеты говорили, что стоит пробовать. Первой такой пробой, моделью будущих синтезов, должно было стать получение новым методом какого-либо известного изотопа. Но какого?

Во-первых, это должен быть хорошо изученный и спонтанно делящийся изотоп. Спонтанное деление — любимый конек, регистрация его осколков для дубненских специалистов — задача привычная и приятная. Во-вторых, должна быть принципиальная возможность получить этот изотоп в ядерной реакции между свинцом и ионом, значительно более тяжелым, чем использовавшиеся прежде, например с аргоном.

Была избрана реакция



Свойства фермия-244, впервые полученного в США в 1967 г., хорошо известны. Ядра этого изотопа с вероятностью, близкой к 100%, испытывают спонтанное деление. Период полураспада — 3,3 миллисекунды.

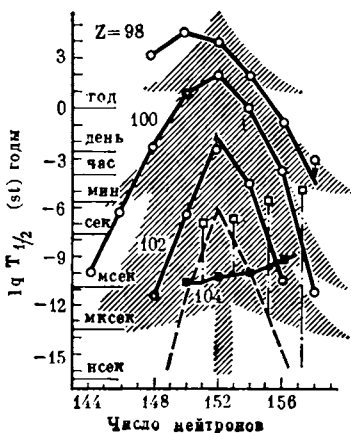
Расчеты показали, что вероятность ядерной реакции $\text{Pb} + \text{Ar} \rightarrow \text{Fm}$ всего в 10 раз меньше, чем классической ядерной реакции с участием урана и кислорода. А раз так, то, располагая чувствительной аппаратурой, можно было приступить к эксперименту. Попробовали — получили спонтанно делящийся излучатель с периодом полураспада $4 \pm 0,5$ миллисекунды. То, что надо! Модель работала, обо-

лочечные эффекты ядер свинца помогли получить известный излучатель. За ним — еще несколько, тоже известных.

Вторым этапом работы стал синтез новым методом новых изотопов «старых» элементов. Здесь самыми интересными оказались опыты по синтезу нейтронодефицитных изотопов курчатовия — ^{254}Cu , ^{255}Cu и ^{256}Cu . В качестве снарядов использовали ионы титана, мишени опять были свинцовыми. Главным результатом этого этапа оказался даже не сам факт получения трех новых ядерных разновидностей. Нанесенные на график величины периодов полураспада этих ядер по спонтанному делению коренным образом меняли представления о систематике времени жизни изотопов элемента № 104. Объяснимы стали некоторые факты из прошлого.

Здесь нам, пожалуй, не обойтись без помощи графики. На рисунке внизу показана систематика периодов спонтанного деления для изотопов нескольких самых тяжелых элементов с четными номерами. По горизонтальной оси отложено число нейтронов в ядре, по вертикальной — периоды полураспада по спонтанному делению. Экспериментальные кривые — времена жизни изотопов элементов № 98, 100 и 102 — образовывали подобие елки без ствола. Ствол, впрочем, можно провести, соединив высшие точки трех кривых. Что тогда мы увидим? «Ветвь» 102-го элемента расположена ниже «ветви» 100-го, а та, в свою очередь, ниже «ветви» элемента № 98. Чем больше атомный номер

Систематика периодов полураспада по спонтанному делению в логарифмической шкале — так расшифровывается обозначение у вертикальной оси $\lg T_{1/2}(\text{сф})$ — для изотопов 98, 100, 102 и 104-го элементов. Сплошными линиями соединены экспериментальные точки. Пунктирная линия внизу — теоретические предсказания американского физика А. Гиорсо для изотопов 104-го элемента. Черные квадраты — экспериментальные данные для четных изотопов курчатовия, светлые — для его нечетных изотопов. Как видим, эксперимент в очередной раз вступил в противоречие с теорией и опроверг основанные на ней прогнозы



элемента, тем меньше «живут» его изотопы — логично. И автор этой систематики А. Гиорсо провел пунктиром еще одну «ветвь» — для элемента № 104.

Когда в Дубне получили первые сведения о периодах полураспада изотопов 104-го элемента, их значения легли в стороне от логичной, но сугубо теоретической ветви. Тем не менее именно эта елочка стала для американских физиков главным основанием для того, чтобы считать период полураспада изотопа ^{260}Ku , установленный в Дубне, завышенным и подвергать сомнению исследование в целом.

Но вот на ту же диаграмму легли новые экспериментальные точки, их соединили и увидели, что елки-то нет. У 104-го элемента с увеличением числа нейтронов в ядре растёт стабильность, и если есть где-то максимум, за которым следует спад, то этот максимум, видимо, еще не достигнут, он где-то справа. А если так, то ствол аккуратной прежде елочки будет изогнут, как ножка боровика, выросшего под корнями дерева...

Эксперимент опроверг теоретическую систематику Гиорсо. В извечном противоборстве теоретиков и экспериментаторов последние, найдя новые факты, одержали еще одну победу.

Третьим этапом работы с «магическими» мишенями стал синтез нового изотопа нового элемента — 106-го. Когда и как его получили впервые, мы уже знаем, но был и второй эксперимент. Место действия — США, штат Калифорния.

Второй изотоп

В сентябре 1974 г. было опубликовано сообщение об открытии 106-го элемента в Соединенных Штатах Америки. Синтезировали изотоп $^{263}106$ при бомбардировке калифорниевой мишени на новом ускорителе «Суперхайлак». Характеристики этого изотопа приведены в начале статьи.

Не исключено, что для будущих исследований элемента № 106 этот изотоп окажется более важным, чем $^{259}106$, потому что он живет значительно дольше. Но эта работа методологически традиционна. Хорошо, конечно, что удалось сделать мишень из калифорния; хорошо, что начал выдавать научную продукцию ускоритель «Суперхайлак», но синтез с использованием все более тяжелых мишеней — это в общем-то путь «вверх по лестнице, ведущей вниз».

Метод, если и не исчерпал еще себя полностью, то близок к тому. Нужны были новые идеи, новые методы. И тот факт, что местом рождения (или месторождением?) этих методов и идей стала Дубна, знаменателен.

Несколько слов о реакции американских ученых на открытие 106-го элемента в Дубне.

Как и после открытия 104-го 105-го элементов, оппоненты из Беркли выразили сомнение в том, что новый элемент действительно открыт. Вновь, в который раз, был повторен старый и шаткий аргумент, что «по спонтанному делению ничего определить нельзя». Однако те же строгие и не вполне объективные критики отмечали, что новая работа Дубны очень интересна, что дубненская группа — «пионеры в использовании таких тяжелых ионов, которых еще никто никогда не ускорял и не использовал в ядерных реакциях». Более того, американские физики в своих публикациях указывали, что намереваются воспользоваться новым методом в своих будущих работах.

В первом сообщении о получении изотопа $^{263}106$ группа Гиорсо указывает, что она «решила пока воздержаться от предложений, как назвать 106-й элемент, до выяснения ситуации». Совсем новые мотивы в давнем трансураниово-приоритетном споре...

Остается добавить немного. К концу 1974 г. в Дубне наблюдали уже больше 120 ядер нового элемента. Установили, что в среднем два ядра из трех делятся спонтанно, а третье, испустив альфа-частицу, превращается в ядро курчатовия-255 с периодом полураспада около 4 секунд. Любопытно, что «дочернее» ядро тоже открыто в реакции «магического нуклеосинтеза».

106-й элемент, разумеется, пока не претендует на какое-либо практическое применение. Однако науке о веществе и особенно ядерном веществе его открытие дало немало.

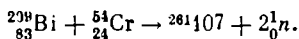
ЭКАРЕНИЙ



Эксперименты по синтезу элемента № 107 были начаты в Дубне вскоре после получения 106-го элемента. Решено было использовать тот же метод, тот же подход и те же способы регистраций, что и в предыдущем синтезе.

Мишени из сравнительно легких элементов (свинец и его соседи по таблице Менделеева) бомбардировали очень тяжелыми ионами, подбирая соответствующие элементы середины менделеевской таблицы.

107-й элемент мог в принципе образоваться при бомбардировке таллия железом, свинца марганцем, висмута хромом. Расчеты показали, что наибольшее сечение (вероятность образования ядер 107-го элемента) ожидается для ядерной реакции



На большом дубненском циклотроне получили пучок восьмизарядных ионов хрома достаточной интенсивности и энергии. После первых же облучений висмутовых мишеней этими ионами был обнаружен новый спонтанно делящийся излучатель с периодом полураспада около 5 секунд. Тот же излучатель удалось зарегистрировать и в так называемых перекрестных реакциях, когда для получения нового ядра использовали иную мишень и иной ион-снаряд — лишь бы осталась неизменной сумма протонов — 107 — у ядер, которые должны слиться.

Пятисекундный период полураспада нового излучателя настораживал. Полностью исключить вероятность столь большого времени жизни ядра ${}^{261}_{107}$ было, конечно, нельзя, однако намного более вероятно для таких ядер было бы время жизни порядка миллисекунды. Поэтому предположили, что пятисекундный излучатель — это не ядро 107-го элемента, а дочернее ядро — ${}^{257}_{105}$, образующееся в результате альфа-распада ядер 107-го. Решили проверить эту догадку.

Были проведены эксперименты, в которых должны были образоваться ядра ${}^{257}_{105}$, но не мог образовываться 107-й

элемент — ядерные реакции висмута с титаном и свинца с ванадием. Пятисекундная активность вновь наблюдалась, принадлежность ее 105-му, а не 107-му элементу стала бесспорной ($85+22=82+23=105$).

После этого, настроив аппаратуру на регистрацию очень короткоживущих излучателей, повторили ядерную реакцию висмута и хрома, в которой должен образовываться 107-й элемент. В этих опытах и был «пойман» другой новый излучатель — с периодом полураспада (по спонтанному делению) около 2 миллисекунд.

При бомбардировке той же мишени ионами титана-50 и хрома-53 эта короткоживущая активность не регистрировалась, она появлялась только в реакции ^{209}Bi и ^{54}Cr . Это позволило сделать вывод о том, что именно в этой реакции образуется 107-й элемент, его изотоп с массой 261.

Пока о 107-м элементе известно немного. Часть ядер $^{261}\text{107}$ — примерно 20% — распадается спонтанно, а остальные испускают по альфа-частице и превращаются в пятисекундный изотоп $^{257}\text{105}$.

Поскольку большинство ядер $^{261}\text{107}$ испытывает альфа-распад, физики надеются, что более тяжелые изотопы 107-го элемента будут жить дольше. Если это окажется так, то будут правы теоретики, утверждающие, что по мере приближения к атомным номерам около 114 время жизни сверхтяжелых ядер будет расти, и среди элементов второй сотни может существовать «остров стабильности».

Впрочем, получить сравнительно долгоживущие тяжелые изотопы 107-го элемента еще предстоит. Пока же наблюдалось лишь немногим больше ста событий, которые авторы исследования объясняют как распад изотопа $^{261}\text{107}$, весьма короткоживущего...

Первая научная публикация об элементе № 107 датирована 29 января 1976 г.

Через пять лет в ядерной реакции висмута-209 с хромом-24 западногерманские физики получили еще один изотоп 107-го элемента — с массовым числом 262.

Вот пока и все, что известно об элементе № 107, замыкающем ныне таблицу Менделеева. Надолго ли?

А после 107-го?



Беседа корреспондента журнала «Химия и жизнь» с директором Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне академиком И. П. Флеровым.

Вопрос: Первый вопрос не связан с проблемами трансурановых элементов. Он о взаимосвязи ядерной физики и периодической системы химических элементов...

Ответ: Синтез новых элементов это не самое трудное дело. Труднее доказать, что новое действительно получено. Благодаря периодическому закону физики, синтезирующие новые химические элементы, находятся в лучшем положении, чем мореплаватели, открывавшие когда-то новые острова и страны. Начиная работу, мы уже кое-что знаем о наших неоткрытых «островах»; это придает поискам изначальную целенаправленность.

Когда Менделеев вынашивал и создавал свой великий закон, еще не было такой науки — ядерной физики, еще не была открыта радиоактивность... Марии Склодовской-Кюри в день открытия периодического закона — 1 марта 1869 г. еще не было двух лет. Сама идея превращения элементов казалась тогда алхимической, ненаучной. Мне кажется, что это пошло на пользу науке, ибо эта идея могла в какой-то степени затруднить выявление тех закономерностей, которые Дмитрий Иванович обобщил в своем законе.

Интуитивно чувствуя чрезвычайную важность изучения последних по атомным номерам элементов, Менделеев направлял взоры исследователей в ту область системы элементов, на которой впоследствии выросла ядерная физика.

И если поначалу в среде физиков (я имею в виду ядерную физику) бытовало мнение, что их наука и периодическая система мало взаимосвязаны, то это была одна из самых короткоживущих идей. Ни физик, ни химик, ни любой другой ученый-естествоиспытатель не может, как бы он того ни желал, обойти законы природы. В том числе и периодический закон. А та область ядерной физики, в которой мне посчастливилось работать, расширяет границы периодической системы элементов, опираясь на самую систему.

Вопрос: Что, с вашей точки зрения, важнее — зани-

маться дальше изучением уже известных элементов и изотопов или синтезировать новые?

О т в е т: Чем дальше отстоит изотоп от области стабильности, тем больше информации о строении ядра он может нам дать. Исследование вещества в экстремальном состоянии, в экстремальных условиях его существования — общий методологический подход, который используется и физиками, и химиками. Изотопы, далекие от области стабильности, — это и есть «экстремальный объект исследования».

Исследования сверхтяжелых ядер важны прежде всего тем, что они дают возможность получить максимум информации о строении ядра. Ради этого стоит тратить силы и средства на синтез и исследование новых элементов.

В о п р о с: Что больше всего препятствует синтезу и идентификации элементов с атомными номерами больше 107 и как эти препятствия можно преодолеть?

О т в е т: Главные препятствия — это слишком быстрый распад ядер, исчезающе малое время их жизни и все уменьшающееся сечение образования, т. е. «выход» новых ядер в ядерных реакциях. Но это не значит, что 107-й элемент — последний, замыкающий систему. Нужно пытаться синтезировать новые, все более тяжелые элементы, нужно искать их в природных объектах.

В солнечной системе нуклеосинтез закончился миллиарды лет назад, но в некоторых областях космоса он либо протекал значительно позже, либо продолжается и поныне. Таким образом, в космосе определенно должны быть сверхтяжелые по нашим понятиям ядра — результат нуклеосинтеза, — которые избежали губительного распада. Часть вещества звезд, на которых идут эти процессы, может в виде космического излучения достигнуть Земли и ее окрестностей. Следовательно, изотопы сверхтяжелых элементов с относительно малым временем жизни могут быть обнаружены в околоземном пространстве.

Не исключено, что сверхтяжелые элементы есть и в земной коре, и хотя пока ни в одном эксперименте (а они проводились в разных странах) не удалось идентифицировать изотопы с «острова стабильности», эта идея продолжает волновать исследователей.

Запись 1975 г., редакция — 1981 г.

Восьмой период: каким он будет?



А действительно — каким? Казалось бы, логичнее всего предположить, что, подобно другим большим периодам менделеевской таблицы, и в частности седьмому, которым она сегодня кончается, этот период тоже будет включать 32 элемента. Однако в 1968 г. В. И. Гольданский, ныне академик, выдвинул гипотезу о ином строении восьмого периода. В нём, согласно

этой гипотезе, будет не 32, а 50 элементов.

Эта, последняя, глава книги представляет собой запись беседы В. И. Гольданского с корреспондентом журнала «Химия и жизнь».

Вопрос: Что заставило вас задуматься о строении восьмого периода таблицы Менделеева? Ведь элементы этого периода пока представляются в высшей степени труднодостижимыми...

Так может выглядеть длиннопериодный вариант таблицы Менделеева с добавлением восьмого и девятого периодов (по Гольданскому)

период	I	1	H																							
	II	3	4	Li	Be																					
	III	11	12	Na	Mg																					
	IV	19	20	K	Ca																					
	V	37	38	Rb	Sr																					
	VI	55	56	Cs	Ba																	57	58	59	60	61
	VII	87	88	Fr	Ra																	La	Ce	Pr	Nd	Pm
VIII	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	
IX	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	

g-элементы

Ответ: Еще всего несколько лет назад нам казалось, что вопрос о химических свойствах элементов восьмого периода — чисто схоластический. У физиков были надежды получить изотопы еще нескольких новых элементов, примерно до № 110, но считалось, что химикам с ними будет делать нечего: слишком мало будет время жизни новых ядер. Однако затем появились более оптимистические прогнозы, теоретики вычислили возможность существования «островов стабильности», да и методы радиохимии становятся все более быстрыми, или, как говорят, экспрессными. Новые элементы получать все труднее, согласен. И тем не менее есть основания ожидать «скачка» в далекую трансурановую область. Седьмой период заканчивается элементом № 118, значит, один из предполагаемых «обитателей» «островов стабильности» — элемент № 126 — это уже элемент восьмого периода.

Не исключено, что уже в самом недалеком будущем химикам придется столкнуться с элементом или даже с элементами восьмого периода. К этим элементам у химиков должен быть теоретический «ключ». А ключ только один — периодическая система Д. И. Менделеева, ее строжайшая логика и основанное на этой логике ее дальнейшее развитие.

Вопрос: Вы сказали «элементы восьмого периода». Какие есть к тому основания?

Ответ: В 1936 г. Нобелевской премии были удостоены ученые-физики, создатели теории оболочечного строения

																		2	He														
																		5	6	7	8	9	10										
																		B	C	N	O	F	Ne										
																		13	14	15	16	17	18										
																		Al	Si	P	S	Cl	Ar										
																		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
																		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
																		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
																		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			87	88					
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118									
Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(Nb)	(Lr)	(Ku)	(Ns)																						
144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168									
194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218									

f-элементы

d-элементы

ядра М. Гепперт-Майер и Г. Иенсен. Согласно этой теории в ядре, как и в атоме, могут быть случаи предельного заполнения определенных оболочек. Только если в атоме это электронные оболочки, то здесь — протонные и нейтронные. «Магические числа», о которых много писали в газетах и журналах, как раз отвечают случаям предельного заполнения протонных и нейтронных оболочек в ядре. Не буду перечислять все магические числа, скажу только, что 126 и 184 — в их числе. Значит, у изотопа $^{310}_{126}$, ядро которого содержит 126 протонов и 184 нейтрона, время жизни должно быть значительно больше, чем у других ядер далекой трансурановой области. Он же «дважды магический». И возможно, что где-то в этой же области есть менее «живучие», по все-таки приемлемые (по времени жизни) для химических исследований изотопы.

Конечно, я совсем не убежден, что удастся получить все элементы восьмого периода. Но некоторые — очень может быть.

Вопрос: Согласно вашей гипотезе восьмой период будет сверхбольшим — 50 элементов. Это как-то не вяжется с нынешней периодической системой, где все построено на аналогиях.

Ответ: Именно закономерности системы Менделеева, примененные к восьмому периоду, позволяют предсказать не аналогию, а отличие нового периода от существующих. Объяснить это, не затрагивая довольно многих положений квантовой химии, затруднительно.

Воспользуемся, пожалуй, помощью графики. Известен длиннопериодный вариант таблицы Менделеева, вариант, в котором лантаноиды и актиноиды не занимают отдельных строк. Эта таблица основана на том, что *s*- и *p*-элементы, составляющие основные подгруппы всех групп, отделены от *d*-элементов побочных групп. Лантаноиды и актиноиды — *f*-элементы. А в восьмом и девятом периодах, согласно опущенным здесь квантовохимическим расчетам, помимо всех этих элементов должны быть еще и *g*-элементы, по 18 *g*-элементов. Здесь впервые появится совершенно новое семейство, которое можно назвать октадекандами (от латинского слова, означающего число 18). Сходство химических свойств у октадеканидов должно быть еще больше, чем у лантаноидов и актиноидов. В самом деле, если у лантаноидов отличие в строении электрон-

ных оболочек существует лишь в третьей, если считать снаружи, оболочке, то у октадеканидов — лишь в четвертой. Если для лантапоидов ближайшим аналогом, своего рода «образцом поведения», служит иттрий, то для октадеканидов — актиний.

Вопрос: Значит, 126-й элемент, на открытие которого так уповают физики, химически окажется одним из «сверхблизнецов»? И, если вдруг окажется, что и у соседних элементов будут относительно стабильные изотопы, химикам придется решать проблемы «сверхразделения?»

Ответ: Именно так. Элемент № 126 будет одним из октадеканидов, и химикам, которые будут его изучать, нужно, наверное, ожидать встречи с тяжелым трехвалентным металлом, очень похожим как на актиний, так и на соседние с № 126 элементы.

А в целом длиннопериодный вариант таблицы Менделеева с добавлением элементов восьмого и девятого периодов должен, по-моему, выглядеть так, как показано на этих страницах.

Запись 1970 г., новая редакция — 1981 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

КОНСТАНТЫ И СВОЙСТВА

В этом издании «Популярной библиотеки химических элементов» впервые дается дополнительный справочный материал. В таблицы «Константы и свойства» включены важнейшие характеристики элементов и простых веществ. Величины плотности даны при нормальных условиях, за исключением особо оговоренных случаев. Индексом «р» возле цифр, означающих массовое число, помечены природные радиоактивные изотопы.

Для элементов, не имеющих стабильных изотопов, величины атомных масс не указаны, приведены массовые числа известных к 1 января 1982 г. изотопов и изомеров, а также их важнейшие ядерно-физические характеристики: периоды полураспада и виды распада данного ядра. (Обозначения: α — альфа-распад; β^- — распад с испусканием бета-частиц, ядерных электронов; β^+ — распад с испусканием позитронов, с. д. — спонтанное деление; э. з. — электронный захват.) Для практически важных изотопов радиоактивных элементов приведены также сечения захвата тепловых нейтронов.

Литература, использованная при составлении таблиц: Большая Советская Энциклопедия, III издание, в 30 томах; Краткая химическая энциклопедия в 5 томах; Неорганическая химия — энциклопедия школьника. М., 1975; А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М.: Мир, 1976; К. Ледерер и В. Ширли. Таблицы изотопов. Нью Йорк, 1978. а также новейшие научные публикации.

Таблицы составлены химиком Ю. Г. Печерской и физиком В. И. Кузнецовым в 1981 г.

Водород

Атомный номер	1
Атомная масса	1,00794
Органолептические свойства	Легкий газ без цвета, вкуса и запаха
Число известных изотопов	4
массовые числа	1, 2, 3, 4
Число природных изотопов	2
массовые числа	1 2
содержание в природной смеси, %	99,984 0,0156
Молекула	H_2
Плотность, $кг/м^3$	0,0899
Температура плавления, $^{\circ}C$	-259,2
Температура кипения, $^{\circ}C$	-252,7
Степени окисления	-1, +1
Потенциал ионизации, эВ	13,598
Конфигурация внешних электронов	$1s^1$

Гелий

Атомный номер	2
Атомная масса	4,0026
Органолептические свойства	Газ без цвета, вкуса и запаха
Число известных изотопов	4
массовые числа	3, 4, 6, 8
Число природных изотопов	2
массовые числа	3 4
содержание в природной смеси, %	0,00013 99,99987
Молекула	He
Плотность, $кг/м^3$	0,178
Температура плавления, $^{\circ}C$	-269,7
Температура кипения, $^{\circ}C$	-268,9
Степени окисления	He известны
Потенциал ионизации, эВ	24,586
Конфигурация внешних электронов	$1s^2$

Литий

Атомный номер	3
Атомная масса	6,941
Органолептические свойства	Мягкий серебристо-белый металл

Число известных изотопов	5
массовые числа	6—9, 11
Число природных изотопов	2
массовые числа	6 7
содержание в природной смеси, %	7,42 92,58
Молекула	Li
Плотность, кг/м ³	534
Температура плавления, °C	180,5
Температура кипения, °C	1326
Степень окисления	+1
Потенциал ионизации, эВ	5,392
Конфигурация внешних электронов	2s ¹

Бериллий

Атомный номер	4
Атомная масса	9,01218
Органолептические свойства	Светло-серый металл
Число известных изотопов	5
массовые числа	7, 9—12
Число природных изотопов	1
массовое число	9
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Be
Плотность, кг/м ³	1848
Температура плавления, °C	1278
Температура кипения, °C	2970
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	9,322
Конфигурация внешних электронов	2s ²

Бор

Атомный номер	5
Атомная масса	10,81
Органолептические свойства	Бесцветное кристаллическое вещество
Число известных изотопов	6
массовые числа	8, 10—14

Число природных изотопов	2
массовые числа	10 11
содержание в природной смеси, %	19,7 80,3
Молекула	B_n
Плотность, кг/м ³	2340
Температура плавления, °C	2200
Температура кипения, °C	3800
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	8,298
Конфигурация внешних электронов	$2s^2 2p^1$

Углерод

Атомный номер	6
Атомная масса	12,011
Органолептические свойства	Бесцветное кристаллическое вещество (в виде алмаза)
Число известных изотопов	8
массовые числа	9—16
Число природных изотопов	3
массовые числа	12 13 14p
содержание в природной смеси, %	98,892 1,108 $2 \cdot 10^{-10}$
Молекула	C_n
Плотность, кг/м ³	3510 (алмаз)
Температура плавления, °C	>3500 при давлении выше 105 атм
Температура кипения, °C	4830 в тех же условиях
Температура сублимации (возгонки), °C	3700
Степени окисления	-4, +2, +4
Потенциал ионизации, эВ	11,267
Конфигурация внешних электронов	$2s^2 2p^2$

Азот

Атомный номер	7
Атомная масса	14,0067
Органолептические свойства	Бесцветный, без вкуса и запаха газ (чуть легче воздуха)
Число известных изотопов	8
массовые числа	12—19

Число природных изотопов	2
массовые числа	14 15
содержание в природной смеси, %	99,635 0,365
Молекула	N_2
Плотность, кг/м ³	1,2506
Температура плавления, °C	—209,86
Температура кипения, °C	—195,8
Степени окисления	от —3 до +5
Потенциал ионизации, эВ	14,549
Конфигурация внешних электронов	$2s^2 2p^3$

Кислород

Атомный номер	8
Атомная масса	15,999
Органолептические свойства	Газ без цвета и запаха
Число известных изотопов	8
массовые числа	13—20
Число природных изотопов	3
массовые числа	16 17 18
содержание в природной смеси, %	99,759 0,037 0,204
Молекула	O_2
Плотность, кг/м ³	1,429
Температура плавления, °C	—218,8
Температура кипения, °C	—182,97
Степень окисления	—2
Потенциал ионизации, эВ	13,618
Конфигурация внешних электронов	$2s^2 2p^4$

Фтор

Атомный номер	9
Атомная масса	18,9984
Органолептические свойства	Почти бесцветный газ с резким запахом
Число известных изотопов	7
массовые числа	17—23
Число природных изотопов	1
массовое число	19
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	F_2

Плотность, кг/м ³	1,696
Температура плавления, °C	—219,6
Температура кипения, °C	—188,1
Степень окисления	—1
Потенциал ионизации, эВ	17,426
Конфигурация внешних электронов	2s ² 2p ⁵

Неон

Атомный номер	10
Атомная масса	20,179
Органолептические свойства	Газ без цвета и запаха
Число известных изотопов	9
массовые числа	17—25
Число природных изотопов	3
массовые числа	20 21 22
содержание в природной смеси, %	90,92 0,26 8,82
Молекула	Ne
Плотность, кг/м ³	0,900
Температура плавления, °C	—248,6
Температура кипения, °C	—246
Степени окисления	Не известны
Потенциал ионизации, эВ	21,564
Конфигурация внешних электронов	2s ² 2p ⁶

Натрий

Атомный номер	11
Атомная масса	22,9898
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл легче воды
Число известных изотопов	14
массовые числа	20—33
Число природных изотопов	1
массовое число	23
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Na
Плотность, кг/м ³	971
Температура плавления, °C	97,8
Температура кипения, °C	890
Степень окисления	+1

Потенциал ионизации, эВ	5,139
Конфигурация внешних электронов	$3s^1$

Магний

Атомный номер	12		
Атомная масса	24,305		
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл		
Число известных изотопов	11		
массовые числа	20—30		
Число природных изотопов	3		
массовые числа	24	25	26
содержание в природной смеси, %	78,70	10,13	11,17
Молекула	Mg		
Плотность, кг/м ³	1738		
Температура плавления, °C	650		
Температура кипения, °C	1107		
Степень окисления	+2		
Потенциал ионизации, эВ	7,646		
Конфигурация внешних электронов	$3s^2$		

Алюминий

Атомный номер	13		
Атомная масса	26,9815		
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл		
Число известных изотопов	9		
массовые числа	23—31		
Число природных изотопов	1		
массовое число	27		
содержание в природной смеси, %	100		
Молекула	Al		
Плотность, кг/м ³	2702		
Температура плавления, °C	660,2		
Температура кипения, °C	2400		
Степени окисления	+1, +3 (обычно)		
Потенциал ионизации, эВ	5,986		
Конфигурация внешних электронов	$3s^2 3p^1$		

Кремний

Атомный номер	14
Атомная масса	28,086

Органолептические свойства**Число известных изотопов**

массовые числа

Число природных изотопов

массовые числа

содержание в природной смеси, %

Молекула

Плотность, кг/м³

Температура плавления, °С

Температура кипения, °С

Степени окисления

Потенциал ионизации, эВ

Конфигурация внешних электронов

Кристаллическое вещество

темно-серого цвета с металлическим блеском

10

25—34

3

28 29 30

92,21 4,70 3,09

Si

2330

1410

2355

—4, +4

8,151

3s²3p²**Фосфор****Атомный номер****Атомная масса****Органолептические свойства****Число известных изотопов**

массовые числа

Число природных изотопов

массовое число

содержание в природной смеси, %

Молекула

Плотность, кг/м³

Температура плавления, °С

Температура кипения, °С

Степени окисления

Потенциал ионизации, эВ

Конфигурация внешних электронов

15

30,9738

Аморфное вещество белого цвета (белый фосфор)

8

28—35

1

31

100

P_n

1820 (белый фосфор)

44,2

280

—3, +3, +5

10,980

3s²3p³**Сера****Атомный номер****Атомная масса****Органолептические свойства****Число известных изотопов**

массовые числа

16

32,06

Аморфное вещество желтого цвета

10

29—38

Число природных изотопов	4			
массовые числа	32	33	34	36
содержание в природной смеси, %	95,0	0,76	4,22	0,014
Молекула	S_n			
Плотность, кг/м ³	2070	(ромбическая сера)		
Температура плавления, °C	119,5			
Температура кипения, °C	444,6			
Степени окисления	-2, +2, +4, +6			
Потенциал ионизации, эВ	10,36			
Конфигурация внешних электронов	$3s^2 3p^4$			

Хлор

Атомный номер	17			
Атомная масса	35,453			
Органолептические свойства	Желто-зеленый тяжелый газ с резким запахом			
Число известных изотопов	10			
массовые числа	32—41			
Число природных изотопов	2			
массовые числа	35	37		
содержание в природной смеси, %	75,53	24,47		
Молекула	Cl_2			
Плотность, кг/м ³	3,214			
Температура плавления, °C	-100,98			
Температура кипения, °C	-34,6			
Степени окисления	-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7			
Потенциал ионизации, эВ	13,02			
Конфигурация внешних электронов	$3s^2 3p^5$			

Аргон

Атомный номер	18			
Атомная масса	39,948			
Органолептические свойства	Газ без цвета и запаха			
Число известных изотопов	12			
массовые числа	33—44			
Число природных изотопов	3			
массовые числа	36	38	40	
содержание в природной смеси, %	0,337	0,063	99,60	

Молекула	Ar
Плотность, кг/м ³	1,7824
Температура плавления, °C	—189,2
Температура кипения, °C	—185,8
Степени окисления	Не известны
Потенциал ионизации, эВ	15,759
Конфигурация внешних электронов	3s ² 3p ⁶

Калий

Атомный номер	19
Атомная масса	39,102
Органолептические свойства	Серебристо-белый легкий металл
Число известных изотопов	15
массовые числа	36—50
Число природных изотопов	3
массовые числа	39 40p 41
содержание в природной смеси, %	93,08 0,01 6,91

Молекула	K
Плотность, кг/м ³	862
Температура плавления, °C	63,7
Температура кипения, °C	774
Степень окисления	+1
Потенциал ионизации, эВ	4,341
Конфигурация внешних электронов	4s ¹

Кальций

Атомный номер	20
Атомная масса	40,08
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	14
массовые числа	37—50
Число природных изотопов	6
массовые числа	40 42 43 44
содержание в природной смеси, %	96,97 0,64 0,145 2,06
массовые числа	46 48
содержание в природной смеси, %	0,0033 0,18

Молекула	Ca
Плотность, кг/м ³	1550

Температура плавления, °C	850
Температура кипения, °C	1490
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	6,113
Конфигурация внешних электронов	4s ²

Скандий

Атомный номер	21
Атомная масса	44,9559
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	12
массовые числа	40—51
Число природных изотопов	1
массовое число	45
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Sc
Плотность, кг/м ³	3000
Температура плавления, °C	1539
Температура кипения, °C	2727
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6,561
Конфигурация внешних электронов	3d ¹ 4s ²

Титан

Атомный номер	22
Атомная масса	47,90
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	13
массовые числа	41—53
Число природных изотопов	5
массовые числа	46 47 48 49 50
содержание в природной смеси, %	7,93 7,28 73,94 5,51 5,34
Молекула	Ti
Плотность, кг/м ³	4500
Температура плавления, °C	1675
Температура кипения, °C	3260
Степени окисления	+2, +3, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,818
Конфигурация внешних электронов	3d ² 4s ²

Ванадий

Атомный номер	23
Атомная масса	50,9414
Органолептические свойства	Металл серо-стального цвета
Число известных изотопов	10
массовые числа	44, 46—54
Число природных изотопов	2
массовые числа	50p 51
содержание в природной смеси, %	0,25 99,75
Молекула	V
Плотность, кг/м ³	6100
Температура плавления, °C	1890
Температура кипения, °C	3000
Степени окисления	+2, +3, +4, +5
Потенциал ионизации, эВ	6,740
Конфигурация внешних электронов	3d ³ 4s ²

Хром

Атомный номер	24
Атомная масса	51,996
Органолептические свойства	Металл серо-стального цвета
Число известных изотопов	12
массовые числа	45—56
Число природных изотопов	4
массовые числа	50 52 53 54
содержание в природной смеси, %	4,31 83,76 9,55 2,38
Молекула	Cr
Плотность, кг/м ³	7190
Температура плавления, °C	1900
Температура кипения, °C	2500
Степени окисления	+2, +3, +6
Потенциал ионизации, эВ	6,765
Конфигурация внешних электронов	3d ⁵ 4s ¹

Марганец

Атомный номер	25
Атомная масса	54,9380
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	10
массовые числа	49—58

Число природных изотопов	1
массовое число	55
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Mn
Плотность, кг/м ³	7400
Температура плавления, °C	1245
Температура кипения, °C	2097
Степени окисления	+2, +3, +4, +6, +7
Потенциал ионизации, эВ	7,434
Конфигурация внешних электронов	3d ⁵ 4s ²

Железо

Атомный номер	26
Атомная масса	55,847
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	12
массовые числа	49, 52—62
Число природных изотопов	4
массовые числа	54 56 57 58
содержание в природной смеси, %	5,82 91,66 2,19 0,33
Молекула	Fe
Плотность, кг/м ³	7874
Температура плавления, °C	1535
Температура кипения, °C	3000
Степени окисления	+2, +3, +6
Потенциал ионизации, эВ	7,91
Конфигурация внешних электронов	3d ⁶ 4s ²

Кобальт

Атомный номер	27
Атомная масса	58,9332
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл с бледно-розовым оттенком
Число известных изотопов	12
массовые числа	53—64
Число природных изотопов	1
массовое число	59
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Co

Плотность, кг/м ³	8900
Температура плавления, °C	1493
Температура кипения, °C	2900
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	7,87
Конфигурация внешних электронов	3d ⁷ 4s ²

Никель

Атомный номер	28
Атомная масса	58, 71
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл с бледно-желтым оттенком
Число известных изотопов	15
массовые числа	53—67
Число природных изотопов	5
массовые числа	58 60 61 62 64
содержание в природной смеси, %	67,76 26,16 1,25 3,66 1,16
Молекула	Ni
Плотность, кг/м ³	8900
Температура плавления, °C	1455
Температура кипения, °C	2730
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	7,635
Конфигурация внешних электронов	3d ⁸ 4s ²

Медь

Атомный номер	29
Атомная масса	63,546
Органолептические свойства	Красный металл
Число известных изотопов	14
массовые числа	57—70
Число природных изотопов	2
массовые числа	63 65
содержание в природной смеси, %	69,09 30,91
Молекула	Cu
Плотность, кг/м ³	8960
Температура плавления, °C	1083
Температура кипения, °C	2595
Степени окисления	+1, +2

Потенциал ионизации, эВ	7,726
Конфигурация внешних электронов	$3d^{10}4s^1$

Цинк

Атомный номер	30
Атомная масса	65,37
Органолептические свойства	Белый металл с синеватым оттенком
Число известных изотопов	20
массовые числа	57, 60—77, 79
Число природных изотопов	5
массовые числа	64 66 67 68 70
содержание в природной смеси, %	48,89 27,81 4,11 18,57 0,62
Молекула	Zn
Плотность, кг/м ³	7140
Температура плавления, °С	419,5
Температура кипения, °С	907
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	9,391
Конфигурация внешних электронов	$3d^{10}4s^1$

Галлий

Атомный номер	31
Атомная масса	69,72
Органолептические свойства	Мягкий белый чрезвычайно легкоплавкий металл
Число известных изотопов	22
массовые числа	62—83
Число природных изотопов	2
массовые числа	69 71
содержание в природной смеси, %	60,4 39,6
Молекула	Ga
Плотность, кг/м ³	5907
Температура плавления, °С	29,78
Температура кипения, °С	2230
Степени окисления	+1 (редко), +2, +3
Потенциал ионизации, эВ	5,997
Конфигурация внешних электронов	$4s^24p^1$

Германий

Атомный номер	32
Атомная масса	72,59
Органолептические свойства	Кристаллическое вещество светло-серого цвета с метал- лическим блеском
Число известных изотопов	21
массовые числа	64—84
Число природных изотопов	5
массовые числа	70 72 73 74 76
содержание в природной смеси, %	20,51 27,43 7,76 36,54 7,76
Молекула	Ge
Плотность, кг/м ³	5323 (при 25° C)
Температура плавления, °C	937,4
Температура кипения, °C	2830
Степени окисления	—4, +2, +4
Потенциал ионизации, эВ	7,89
Конфигурация внешних электро- нов	4s ² 4p ²

Мышьяк

Атомный номер	33
Атомная масса	74,9216
Органолептические свойства	Кристаллы серого цвета с ме- таллическим блеском
Число известных изотопов	20
массовые числа	68—87
Число природных изотопов	1
массовое число	75
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	As
Плотность, кг/м ³	5720
Температура плавления, °C	817 (при давлении 28 атм)
Температура кипения, °C	613 (возгонка)
Степени окисления	—3, +3, +5
Потенциал ионизации, эВ	9,815
Конфигурация внешних электро- нов	4s ² 4p ³

Селен

Атомный номер	34
Атомная масса	78,96

Органолептические свойстваЧисло известных изотопов
массовые числаЧисло природных изотопов
массовые числа
содержание в природной смеси, %

Молекула

Плотность, кг/м³

Температура плавления, °C

Температура кипения, °C

Степени окисления

Потенциал ионизации, эВ

Конфигурация внешних электронов

Кристаллическое вещество серого цвета

23

68—89, 91

6

74 76 77 78 80 82

0,87 9,02 7,58 23,52 49,82 9,19

Se

4790 (серый селен)

217

685

—2, +4, +6

9,752

4s²4p⁴**Бром**

Атомный номер

Атомная масса

Органолептические свойства

Число известных изотопов
массовые числаЧисло природных изотопов
массовые числа

содержание в природной смеси, %

Молекула

Плотность, кг/м³

Температура плавления, °C

Температура кипения, °C

Степени окисления

Потенциал ионизации, эВ

Конфигурация внешних электронов

35

79,904

Тяжелая темно-бурая жидкость

23

70—92

2

79 81

50,54 49,46

Br₂

3119

—7,2

58,78

—1, +1, +3, +5, +7

11,85

4s²4p⁶**Криптон**

Атомный номер

Атомная масса

Органолептические свойства

Число известных изотопов
массовые числа

Число природных изотопов

36

83,80

Газ без цвета и запаха

24

72—95

6

массовые числа	78	80	82	83	84	86
содержание в природной смеси, %	0,35	2,27	11,56	11,55	56,90	17,37
Молекула	Kr					
Плотность, кг/м ³	3,708					
Температура плавления, °C	—157					
Температура кипения, °C	—153					
Степени окисления	+2, +4					
Потенциал ионизации, эВ	13,999					
Конфигурация внешних электронов	4s ² 4p ⁶					

Рубидий

Атомный номер	37					
Атомная масса	85,4678					
Органолептические свойства	Серебристо-белый вязкий металл					
Число известных изотопов	26					
массовые числа	74—99					
Число природных изотопов	2					
массовые числа	85 87					
содержание в природной смеси, %	72,15 27,85					
Молекула	Rb					
Плотность, кг/м ³	1530					
Температура плавления, °C	38,9					
Температура кипения, °C	688					
Степень окисления	+1					
Потенциал ионизации, эВ	4,176					
Конфигурация внешних электронов	5s ¹					

Стронций

Атомный номер	38					
Атомная масса	87,62					
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл					
Число известных изотопов	23					
массовые числа	77—99					
Число природных изотопов	4					
массовые числа	84 86 87 88					
содержание в природной смеси, %	0,56 9,86 7,02 82,56					
Молекула	Sr					
Плотность, кг/м ³	2600					

Температура плавления, °C	770
Температура кипения, °C	1384
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	5,694
Конфигурация внешних электронов	5s ²

Иттрий

Атомный номер	39
Атомная масса	88,9059
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	21
массовые числа	81—100, 102
Число природных изотопов	1
массовое число	89
содержание в природной смеси, %	100

Молекула	Y
Плотность, кг/м ³	4470
Температура плавления, °C	1500
Температура кипения, °C	2927
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6,528
Конфигурация внешних электронов	4d ¹ 5s ²

Цирконий

Атомный номер	40
Атомная масса	91, 22
Органолептические свойства	Блестящий твердый металл, похожий на сталь
Число известных изотопов	22
массовые числа	81—102
Число природных изотопов	5
массовые числа	90 91 92 94 96
содержание в природной смеси, %	51,46 11,23 17,11 17,40 2,80

Молекула	Zr
Плотность, кг/м ³	6400
Температура плавления, °C	1852
Температура кипения, °C	4000
Степень окисления	+4
Потенциал ионизации, эВ	6,835
Конфигурация внешних электронов	4d ² 5s ²

Нйобий

Атомный номер	41
Атомная масса	92,9064
Органолептические свойства	Светло-серый металл
Число известных изотопов	21
массовые числа	86—106
Число природных изотопов	1
массовое число	93
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Nb
Плотность, кг/м ³	8570
Температура плавления, °C	2468
Температура кипения, °C	4930
Степени окисления	+3, +5 (чаще всего), +2, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,881
Конфигурация внешних электронов	4d ⁴ 5s ¹

Молибден

Атомный номер	42
Атомная масса	95,94
Органолептические свойства	Светло-серый металл
Число известных изотопов	21
массовые числа	88—108
Число природных изотопов	7
массовые числа	92 94 95 96 97
содержание в природной смеси, %	15,84 9,04 15,72 16,53 9,46
массовые числа	98 100
содержание в природной смеси, %	23,78 9,63
Молекула	Mo
Плотность, кг/м ³	10220
Температура плавления, °C	2610
Температура кипения, °C	5560
Степени окисления	+3, +4, +6 (чаще всего), +2, +5
Потенциал ионизации, эВ	7,099
Конфигурация внешних электронов	4d ⁵ 5s ¹

Технеций

Атомный номер	43
Атомная масса	98,9062
Органолептические свойства	Серебристый металл с коричне- ватым оттенком
Число известных изотопов	21
массовые числа	90—110
Число природных изотопов	Не обнаружены
Молекула	Tc
Плотность, кг/м ³	11500
Температура плавления, °C	2200
Температура кипения, °C	4700
Степени окисления	от +2 до +7
Потенциал ионизации, эВ	7,276
Конфигурация внешних электро- нов	4d ⁵ 5s ²

Рутений

Атомный номер	44
Атомная масса	101,07
Органолептические свойства	Очень твердый белый металл
Число известных изотопов	21
массовые числа	92—112
Число природных изотопов	7
массовые числа	96 98 99 100 101
содержание в природной смеси, %	5,51 1,87 12,72 12,62 17,07
массовые числа	102 104
содержание в природной смеси, %	31,61 18,6
Молекула	Ru
Плотность, кг/м ³	12200
Температура плавления, °C	2400
Температура кипения, °C	4900
Степени окисления	от +1 до +8
Потенциал ионизации, эВ	7,366
Конфигурация внешних электро- нов	4d ⁷ 5s ¹

Родий

Атомный номер	45
Атомная масса	102,9055
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл

Число известных изотопов	21
массовые числа	94—114
Число природных изотопов	1
массовое число	103
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Rh
Плотность, кг/м ³	12400
Температура плавления, °C	1966
Температура кипения, °C	около 4000
Степени окисления	+1, +3, +4
Потенциал ионизации, эВ	7,463
Конфигурация внешних электронов	4d ⁸ 5s ¹

Палладий

Атомный номер	46
Атомная масса	106,4
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	22
массовые числа	97—118
Число природных изотопов	6
массовые числа	102 104 105 106
содержание в природной смеси, %	0,96 10,97 22,23 27,33
массовые числа	108 110
содержание в природной смеси, %	26,71 11,80

Молекула	Pd
Плотность, кг/м ³	12020
Температура плавления, °C	1550
Температура кипения, °C	3980
Степени окисления	+2, +3, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	8,336
Конфигурация внешних электронов	4d ¹⁰ 5s ⁰

Серебро

Атомный номер	47
Атомная масса	107,8682
Органолептические свойства	Блестящий белый металл
Число известных изотопов	26
массовые числа	97, 99—123
Число природных изотопов	2

массовые числа	107	109
содержание в природной смеси, %	51,82	48,18
Молекула	Ag	
Плотность, кг/м ³	10500	
Температура плавления, °C	960,8	
Температура кипения, °C	2212	
Степени окисления	+1 (чаще всего), +2, +3	
Потенциал ионизации, эВ	7,574	
Конфигурация внешних электронов	4d ¹⁰ 5s ¹	

Кадмий

Атомный номер	48				
Атомная масса	112,40				
Органолептические свойства	Белый металл с синеватым оттенком				
Число известных изотопов	25				
массовые числа	100—122, 124, 128				
Число природных изотопов	8				
массовые числа	106	108	110	111	112
содержание в природной смеси, %	1,22	0,88	12,39	12,75	24,07
массовые числа	113	114	116		
содержание в природной смеси, %	12,26	28,86	7,57		
Молекула	Cd				
Плотность, кг/м ³	8650				
Температура плавления, °C	320,9				
Температура кипения, °C	764,9				
Степень окисления	+2				
Потенциал ионизации, эВ	8,993				
Конфигурация внешних электронов	4d ¹⁰ 5s ²				

Индий

Атомный номер	49				
Атомная масса	114,82				
Органолептические свойства	Мягкий серебристо-белый металл				
Число известных изотопов	29				
массовые числа	104—132				
Число природных изотопов	2				
массовые числа	113	115			

содержание в природной смеси, %	4,28 95,72
Молекула	In
Плотность, кг/м ³	7310
Температура плавления, °C	156,17
Температура кипения, °C	2080
Степени окисления	+1, +2, +3 (чаще всего)
Потенциал ионизации, эВ	5,786
Конфигурация внешних электронов	5s ² 5p ¹

Олово

Атомный номер	50
Атомная масса	118,69
Органолептические свойства	Твердый серебристо-белый металл
Число известных изотопов	29
массовые числа	106—134
Число природных изотопов	10
массовые числа	112 114 115 116 117
содержание в природной смеси, %	0,96 0,66 0,35 14,30, 7,61
массовые числа	118 119 120 122 124
содержание в природной смеси, %	24,03 8,58 32,85 4,72 5,94
Молекула	Sn
Плотность, кг/м ³	7290 (белое олово)
Температура плавления, °C	231,9
Температура кипения, °C	2270
Степени окисления	+2, +4
Потенциал ионизации, эВ	7,344
Конфигурация внешних электронов	5s ² 5p ²

Сурьма

Атомный номер	51
Атомная масса	121,75
Органолептические свойства	Кристаллическое вещество белого цвета с синеватым оттенком
Число известных изотопов	29
массовые числа	108—136
Число природных изотопов	2
массовые числа	121 123

содержание в природной смеси, %	57,25 42,75
Молекула	Sb
Плотность, кг/м ³	6684 (при 25°C)
Температура плавления, °C	630,5
Температура кипения, °C	1380
Степени окисления	—3, +3, +5
Потенциал ионизации, эВ	8,641
Конфигурация внешних электронов	5s ² 5p ³

Теллур

Атомный номер	52
Атомная масса	127,60
Органолептические свойства	Кристаллическое вещество белого цвета с металлическим блеском
Число известных изотопов	32
массовые числа	107—138
Число природных изотопов	8
массовые числа	120 122 123 124 125
содержание в природной смеси, %	0,089 2,46 0,87 4,61 6,99
массовые числа	126 128 130
содержание в природной смеси, %	18,7 31,8 34,48
Молекула	Te
Плотность, кг/м ³	6240
Температура плавления, °C	450
Температура кипения, °C	990
Степени окисления	—2, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	9,009
Конфигурация внешних электронов	5s ² 5p ⁴

Иод

Атомный номер	53
Атомная масса	126,9045
Органолептические свойства	Кристаллическое вещество черного цвета с металлическим блеском
Число известных изотопов	27
массовые числа	115—141
Число природных изотопов	1

массовое число	127
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	I ₂
Плотность, кг/м ³	4930
Температура плавления, °C	113,6 (при быстром нагреве; при медленном возгоняется)
Температура кипения, °C	184,35
Степени окисления	—1 (чаще всего), +1, +3, +5, +7
Потенциал ионизации, эВ	10,457
Конфигурация внешних электронов	5s ² 5p ⁵

Ксенон

Атомный номер	54
Атомная масса	131,30
Органолептические свойства	Газ без цвета и запаха
Число известных изотопов	32
массовые числа	113, 115—145
Число природных изотопов	9
массовые числа	124 126 128 129 130 131
содержание в природной смеси, %	0,09 0,09 1,92 26,4 4,1 21,2
массовые числа	132 134 136
содержание в природной смеси, %	26,9 10,45 8,87
Молекула	Хе
Плотность, кг/м ³	5,851
Температура плавления, °C	—111,9
Температура кипения, °C	—108
Степени окисления	+1, +2, +4, +6, +8
Потенциал ионизации, эВ	12, 130
Конфигурация внешних электронов	5s ² 5p ⁶

Цезий

Атомный номер	55
Атомная масса	132,9055
Органолептические свойства	Светлый металл с золотисто-желтым оттенком
Число известных изотопов	31
массовые числа	116—146
Число природных изотопов	1

массовое число	133
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Cs
Плотность, кг/м ³	1873
Температура плавления, °C	28,7
Температура кипения, °C	690
Степень окисления	+1
Потенциал ионизации, эВ	3,894
Конфигурация внешних электронов	6s ¹

Барий

Атомный номер	56
Атомная масса	137,34
Органолептические свойства	Белый металл
Число известных изотопов	30
массовые числа	117, 119—146, 148
Число природных изотопов	7
массовые числа	130 132 134 135
содержание в природной смеси, %	0,101 0,097, 2,42 6,59
массовые числа	136 137 138
содержание в природной смеси, %	7,81 11,32 71,66

Молекула	Ba
Плотность, кг/м ³	3510
Температура плавления, °C	725
Температура кипения, °C	1140
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	5,211
Конфигурация внешних электронов	6s ²

Лантан

Атомный номер	57
Атомная масса	138,9055
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	24
массовые числа	125—148
Число природных изотопов	2
массовые числа	138p 139
содержание в природной смеси, %	0,089 99,911

Молекула	La
Плотность, кг/м ³	6150
Температура плавления, °C	920
Температура кипения, °C	3470
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,615
Конфигурация внешних электронов	5d ¹ 6s ²

Церий

Атомный номер	58
Атомная масса	140,12
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	24
массовые числа	128—151
Число природных изотопов	4
массовые числа	136 138 140 142
содержание в природной смеси, %	0,193 0,250 88,48 11,07

Молекула	Ce
Плотность, кг/м ³	6670
Температура плавления, °C	795
Температура кипения, °C	3468
Степени окисления	+3, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,54
Конфигурация внешних электронов	4f ¹ 5d ¹ 6s ²

Празеодим

Атомный номер	59
Атомная масса	140,9077
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	22
массовые числа	121, 129, 130, 133—151
Число природных изотопов	1
массовое число	141
содержание в природной смеси, %	100

Молекула	Pr
Плотность, кг/м ³	6770
Температура плавления, °C	935
Температура кипения, °C	3127
Степени окисления	+3, +4

Потенциал ионизации, эВ	5,76
Конфигурация внешних электронов	$4f^3 6s^2$

Неодим

Атомный номер	60
Атомная масса	144,24
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	24
массовые числа	129, 130 132—152, 154
Число природных изотопов	7
массовые числа	142 143 144p 145 146
содержание в природной смеси, %	27,11 12,17 23,85 8,30 17,22
массовые числа	148 150
содержание в природной смеси, %	5,73 5,62
Молекула	Nd
Плотность, кг/м ³	7000
Температура плавления, °C	1024
Температура кипения, °C	3027
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,46
Конфигурация внешних электронов	$4f^4 6s^2$

Прометий

Атомный номер	61
Атомная масса	145
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	23
массовые числа	132—154
Число природных изотопов	1 (радиоактивный изотоп ^{147}Pm обнаружен в урановых рудах в соотношении $4 \cdot 10^{-15}$ г на 1 кг руды)
Молекула	Pm
Плотность, кг/м ³	7260
Температура плавления, °C	1035
Температура кипения, °C	2730
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	Точно не определен
Конфигурация внешних электронов	$4f^5 6s^2$

Самарий

Атомный номер	62
Атомная масса	150,4
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	24
массовые числа	133—135, 137—157
Число природных изотопов	7
массовые числа	144 147p 148p 149p 150
содержание в природной смеси, %	3,09 14,97 11,24 13,83 7,44
массовые числа	152 154
содержание в природной смеси, %	26,72 22,71
Молекула	Sm
Плотность, кг/м ³	7540
Температура плавления, °C	1072
Температура кипения, °C	1900
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	5,7
Конфигурация внешних электронов	4f ⁶ 6s ²

Европий

Атомный номер	63
Атомная масса	151,96
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	23
массовые числа	138—160
Число природных изотопов	2
массовые числа	151 153
содержание в природной смеси, %	47,82 52,18
Молекула	Eu
Плотность, кг/м ³	5259
Температура плавления, °C	826
Температура кипения, °C	1439
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	5,68
Конфигурация внешних электронов	4f ⁷ 6s ²

Гадолиний

Атомный номер	64
Атомная масса	157,25

Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	20
массовые числа	143—162
Число природных изотопов	7
массовые числа	152p 154 155 156 157
содержание в природной смеси, %	0,20 2,15 14,73 20,47 15,68
массовые числа	158 160
содержание в природной смеси, %	24,87 21,9
Молекула	Gd
Плотность, кг/м ³	7895
Температура плавления, °C	1312
Температура кипения, °C	3000
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6,16
Конфигурация внешних электронов	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²

Тербий

Атомный номер	65
Атомная масса	158,9254
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	19
массовые числа	146—164
Число природных изотопов	1
массовое число	159
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Tb
Плотность, кг/м ³	8270
Температура плавления, °C	1356
Температура кипения, °C	2800
Степени окисления	+3, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,74
Конфигурация внешних электронов	4f ⁹ 6s ²

Диспрозий

Атомный номер	66
Атомная масса	162,50
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	21
массовые числа	147—167

Число природных изотопов	7
массовые числа	156 158 160 161 162
содержание в природной смеси, %	0,052 0,09 2,29 18,88 25,53
массовые числа	163 164
содержание в природной смеси, %	24,97 28,18
Молекула	Dy
Плотность, кг/м ³	8536
Температура плавления, °C	1407
Температура кипения, °C	2600
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,80
Конфигурация внешних электронов	4f ¹⁰ 6s ²

Гольмий

Атомный номер	67
Атомная масса	164,9303
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	21
массовые числа	150—170
Число природных изотопов	1
массовое число	165
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Ho
Плотность, кг/м ³	8800
Температура плавления, °C	1461
Температура кипения, °C	2600
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6, 19
Конфигурация внешних электронов	4f ¹¹ 6s ²

Эрбий

Атомный номер	68
Атомная масса	167,26
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	23
массовые числа	151—173
Число природных изотопов	6
массовые числа	162 164 166 167
содержание в природной смеси, %	0,136 1,56 33,41 22,94

массовые числа	168	170
содержание в природной смеси, %	27,07	14,88
Молекула	Er	
Плотность, кг/м ³	9050	
Температура плавления, °C	1497	
Температура кипения, °C	2900	
Степень окисления	+3	
Потенциал ионизации, эВ	6,3	
Конфигурация внешних электронов	4f ¹² 6s ²	

Тулий

Атомный номер	69	
Атомная масса	168,9342	
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл	
Число известных изотопов	25	
массовые числа	152—176	
Число природных изотопов	1	
массовое число	169	
содержание в природной смеси, %	100	
Молекула	Tm	
Плотность, кг/м ³	9330	
Температура плавления, °C	1545	
Температура кипения, °C	1727	
Степень окисления	+3	
Потенциал ионизации, эВ	5,81	
Конфигурация внешних электронов	4f ¹³ 6s ²	

Иттербий

Атомный номер	70				
Атомная масса	173,04				
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл				
Число известных изотопов	27				
массовые числа	152—178				
Число природных изотопов	7				
массовые числа	168	170	171	172	173
содержание в природной смеси, %	0,135	3,03	14,31	21,82	16,13
массовые числа	174	176			
содержание в природной смеси, %	31,84	12,73			

Молекула	Yb
Плотность, кг/м ³	6980
Температура плавления, °C	824
Температура кипения, °C	1427
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	6,12
Конфигурация внешних электронов	4f ¹⁴ 6s ²

Лютеций

Атомный номер	71
Атомная масса	174,967
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	23
массовые числа	151, 153—156, 162, 164—180
Число природных изотопов	2
массовые числа	175 176p
содержание в природной смеси, %	97,41 2,59

Молекула	Lu
Плотность, кг/м ³	9850
Температура плавления, °C	1652
Температура кипения, °C	3327
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,41
Конфигурация внешних электронов	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Гафний

Атомный номер	72
Атомная масса	178,49
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	27
массовые числа	154—161, 166—184
Число природных изотопов	6
массовые числа	174p 176 177 178
содержание в природной смеси, %	0,18 5,15 18,39 27,08
массовые числа	179 180
содержание в природной смеси, %	13,78 35,44

Молекула	Hf
Плотность, кг/м ³	13 200
Температура плавления, °C	2150

Температура кипения, °C	5400
Степени окисления	+2, +3, +4 (чаще всего)
Потенциал ионизации, эВ	7,003
Конфигурация внешних электро- нов	$5d^26s^2$

Тантал

Атомный номер	73
Атомная масса	180,9479
Органолептические свойства	Светло-серый тяжелый металл с синеватым отливом
Число известных изотопов	26
массовые числа	157—161, 166—186
Число природных изотопов	2
массовые числа	180p 181
содержание в природной смеси, %	0,0123 99,9877
Молекула	Ta
Плотность, кг/м ³	16 600
Температура плавления, °C	2997
Температура кипения, °C	5425
Степень окисления	+5
Потенциал ионизации, эВ	7,883
Конфигурация внешних электро- нов	$5d^36s^2$

Вольфрам

Атомный номер	74
Атомная масса	183,85
Органолептические свойства	Светло-серый тяжелый металл
Число известных изотопов	29
массовые числа	158—160, 162—166, 170—190
Число природных изотопов	5
массовые числа	180 182 183 184 186
содержание в природной смеси, %	0,14 26,41 14,40 30,64 28,41
Молекула	W
Плотность, кг/м ³	19 300
Температура плавления, °C	3400
Температура кипения, °C	5900
Степени окисления	+2, +3, +4, +5, +6 (чаще всего)

Потенциал ионизации, эВ	7,98
Конфигурация внешних электронов	$5d^46s^2$

Рений

Атомный номер	75
Атомная масса	186,2
Органолептические свойства	Светло-серый тяжелый металл
Число известных изотопов	26
массовые числа	161—165, 170, 172, 174—192
Число природных изотопов	2
массовые числа	185 187p
содержание в природной смеси, %	37,07 62,93
Молекула	Re
Плотность, кг/м ³	21 000
Температура плавления, °C	3180
Температура кипения, °C	5625
Степени окисления	от —1 до +7 (последняя самая характерная)
Потенциал ионизации, эВ	7,875
Конфигурация внешних электронов	$5d^56s^2$

Осмий

Атомный номер	76
Атомная масса	190,2
Органолептические свойства	Тяжелый серебристо-белый металл
Число известных изотопов	33
массовые числа	163—167, 169—196
Число природных изотопов	7
массовые числа	184 186 187 188 189
содержание в природной смеси, %	0,018 1,59 1,64 13,3 16,1
массовые числа	190 192
содержание в природной смеси, %	26,4 41,0
Молекула	Os
Плотность, кг/м ³	22 500
Температура плавления, °C	3000
Температура кипения, °C	5000
Степени окисления	+2, +3, +4, +6, +8

Потенциал ионизации, эВ	8,7
Конфигурация внешних электронов	$5d^46s^2$

Иридий

Атомный номер	77
Атомная масса	192,22
Органолептические свойства	Тяжелый серебристо-белый металл
Число известных изотопов	31
массовые числа	168—198
Число природных изотопов	2
массовые числа	191 193
содержание в природной смеси, %	37,3 62,7
Молекула	Ir
Плотность, кг/м ³	22 420
Температура плавления, °C	2410
Температура кипения, °C	4500
Степени окисления	+3, +4, +6, реже +1 и +2
Потенциал ионизации, эВ	9,0
Конфигурация внешних электронов	$5d^76s^2$

Платина

Атомный номер	78
Атомная масса	195,09
Органолептические свойства	Тяжелый серебристо-белый металл
Число известных изотопов	33
массовые числа	168—171, 173—201
Число природных изотопов	6
массовые числа	190 192 194 195 196 198
содержание в природной смеси, %	0,0127 0,78 32,9 33,8 25,3 7,21
Молекула	Pt
Плотность, кг/м ³	21450
Температура плавления, °C	1769
Температура кипения, °C	3800
Степени окисления	+2, +4, реже +3
Потенциал ионизации, эВ	8,962
Конфигурация внешних электронов	$5d^96s^1$

Золото

Атомный номер	79
Атомная масса	196,9665
Органолептические свойства	Тяжелый желтый блестящий металл
Число известных изотопов	29
массовые числа	175—179, 181—204
Число природных изотопов	1
массовое число	197
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Au
Плотность, кг/м ³	19 320
Температура плавления, °C	1063
Температура кипения, °C	2966
Степени окисления	+1, +3
Потенциал ионизации, эВ	9,223
Конфигурация внешних электронов	5d ¹⁰ 6s ¹

Ртуть

Атомный номер	80
Атомная масса	200,59
Органолептические свойства	Тяжелая серебристо-белая жидкость с металлическим блеском
Число известных изотопов	30
массовые числа	177—206
Число природных изотопов	7
массовые числа	196 198 199 200 201
содержание в природной смеси, %	0,146 10,02 16,84 23,13 13,22
массовые числа	202 204
содержание в природной смеси, %	29,80 6,85
Молекула	Hg
Плотность, кг/м ³	13 546
Температура плавления, °C	—38,87
Температура кипения, °C	356,9
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	10,44
Конфигурация внешних электронов	5d ¹⁰ 6s ²

Таллий

Атомный номер	81	
Атомная масса	204,37	
Органолептические свойства	Серебристо-белый	металл
Число известных изотопов	18	
массовые числа	184—201	
Число природных изотопов	2	
массовые числа	203	205
содержание в природной смеси, %	29,50	70,50
Молекула	Tl	
Плотность, кг/м ³	11 850	
Температура плавления, °C	304	
Температура кипения, °C	1457	
Степени окисления	+1, +3	
Потенциал ионизации, эВ	6,103	
Конфигурация внешних электронов	6s ² 6p ¹	

Свинец

Атомный номер	82	
Атомная масса	207,2	
Органолептические свойства	Тяжелый мягкий металл темно-серого цвета с синеватым оттенком	
Число известных изотопов	30	
массовые числа	185—214	
Число природных изотопов	4	
массовые числа	204	206 207 208
содержание в природной смеси, %	1,48	23,6 22,6 52,3
Молекула	Pb	
Плотность, кг/м ³	11 340	
Температура плавления, °C	327,4	
Температура кипения, °C	1744	
Степени окисления	+2, +4	
Потенциал ионизации, эВ	7,417	
Конфигурация внешних электронов	6s ² 6p ²	

Висмут

Атомный номер	83	
Атомная масса	208,9806	
Органолептические свойства	Тяжелый металл белого цвета с розоватым оттенком	

Число известных изотопов	27
массовые числа	189—215
Число природных изотопов	1
массовое число	209
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	Bi
Плотность, кг/м³	9800
Температура плавления, °C	271,3
Температура кипения, °C	1560
Степени окисления	+3, +5 (чаще всего), +2, +4 (реже)
Потенциал ионизации, эВ	7,289
Конфигурация внешних электронов	6s ² 6p ³
Полоний	
Атомный номер	84
Органолептические свойства	Мягкий серебристо-белый металл
Число известных изотопов	26
Массовые числа	
изотопов	193—218
изомеров	195, 199, 201, 203, 207, 211, 212
Самый стабильный изотоп	
массовое число	210
период полураспада, дни	138,39
Плотность, кг/м³	9300
Температура плавления, °C	254
Температура кипения, °C	962
Степени окисления	—2, +2, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	8,42
Конфигурация внешних электронов	6s ² 6p ⁴
Астат	
Атомный номер	85
Органолептические свойства	Металл, очевидно, серебристо-белый (в видимых количествах не получен)
Число известных изотопов	24
Массовые числа	
изотопов	196—219
изомеров	198, 200, 212, 216

Самый стабильный изотоп	
массовое число	210
период полураспада, часы	8,3
виды распада	(α . з. + β^+) > 99%; $\alpha \sim$ $\sim 0,17\%$
Плотность, кг/м ³	7000
Температура плавления, °C	299
Температура кипения, °C	411
Степени окисления	—1, +1, +3, +5, +7
Потенциал ионизации, эВ	9,2
Конфигурация внешних электронов	6s ² 6p ⁵

Радон

Атомный номер	86
Органолептические свойства	Газ без цвета, запаха и вкуса
Число известных изотопов	27
Массовые числа	
изотопов	200—226
изомеров	201, 203
Самый стабильный изотоп	
массовое число	222
период полураспада, дни	3,824
Плотность, кг/м ³	9,73
Температура плавления, °C	—71
Температура кипения, °C	—61,8
Степени окисления	Экспериментально не определены, предположительно +4, +6, +8
Потенциал ионизации, эВ	10,75
Конфигурация внешних электронов	6s ² 6p ⁶

Франций

Атомный номер	87
Органолептические свойства	Не установлены
Число известных изотопов	27
Массовые числа	
изотопов	203—229
изомеров	214
Самый стабильный изотоп	
массовое число	223
период полураспада, мин	2,18
виды распада	$\beta^- < 99\%$, $\alpha \sim 0,005\%$

Плотность, кг/м ³	2480	} расчетные величины
Температура плавления, °С	8	
Температура кипения, °С	620	
Степень окисления	+1	
Потенциал ионизации, эВ	3,98	
Конфигурация внешних электронов	7s ¹	

Радий

Атомный номер	88
Органолептические свойства	Серебристо-белый блестящий металл
Число известных изотопов	25
Массовые числа	
изотопов	206—230
изомеров	213
Самый стабильный изотоп	
массовое число	226
период полураспада, годы	1600
вид распада	α
Плотность, кг/м ³	5500
Температура плавления, °С	700
Температура кипения, °С	1529
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	5,279
Конфигурация внешних электронов	7s ²

Актиний

Атомный номер	89
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	24
Массовые числа	
изотопов	209—232
изомеров	216, 222
Самый стабильный изотоп	
массовое число	225
период полураспада, дни	10
вид распада	α
Плотность, кг/м ³	10 070
Температура плавления, °С	1040 $\pm$ 50
Температура кипения, °С	3200 (расчетная)
Степени окисления	—1, +1, +5

Потенциал ионизации, эВ	5,2
Конфигурация внешних электронов	$6d^17s^2$
Торий	
Атомный номер	90
Органолептические свойства	Серебристо-белый металл
Число известных изотопов	24
массовые числа	213—236
Самый стабильный изотоп	
массовое число	232
периоды полураспада, годы	
α-распад	$1,41 \cdot 10^{10}$
спонтанное деление	10^{21}
эффективное сечение захвата	
тепловых нейтронов, барн	7,4
Плотность, кг/м ³	11 720
Температура плавления, °C	1696
Температура кипения, °C	3862
Степени окисления	+2, +3, +4 (чаще всего)
Потенциал ионизации, эВ	6,08
Конфигурация внешних электронов	$6d^27s^2$

Протактиний	
Атомный номер	91
Органолептические свойства	Блестящий светло-серый металл
Число известных изотопов	19
Массовые числа	
изотопов	216, 217, 222—238
изомеров	234
Самый стабильный изотоп	
массовое число	231
период полураспада, годы	$3,28 \cdot 10^4$
эффективное сечение захвата	
тепловых нейтронов, барн	200
Плотность, кг/м ³	15 400
Температура плавления, °C	1500
Температура кипения, °C	3327
Степени окисления	от +2 до +5
Потенциал ионизации, эВ	5,89
Конфигурация внешних электронов	$5f^26d^17s^2$

Уран

Атомный номер	92		
Органолептические свойства	Белый тяжелый металл		
Число известных изотопов	15		
Массовые числа			
изотопов	226—240		
изомеров	235		
делящихся изомеров	235, 236, 238		
Самый стабильный изотоп			
массовое число	238		
Важнейшие изотопы			
массовые числа	233	235	238
периоды полураспада, годы			
α -распад	$1,59 \cdot 10^5$	$7,04 \cdot 10^8$	$4,47 \cdot 10^9$
спонтанное деление	$1,2 \cdot 10^{17}$	$3,5 \cdot 10^{17}$	$8,19 \cdot 10^{16}$
эффективные сечения захвата			
тепловых нейтронов, барн	46	98	2,7
Плотность, кг/м ³	19 050		
Температура плавления, °C	1132		
Температура кипения, °C	3818		
Степени окисления	+3, +4, +5, +6 (иногда +2)		
Потенциал ионизации, эВ	6,05		
Конфигурация внешних электронов	$4f^3 6d^1 7s^2$		

Нептуний

Атомный номер	93		
Органолептические свойства	Тяжелый мягкий металл с серебристым блеском		
Число известных изотопов	14		
Массовые числа			
изотопов	228—241		
изомеров	240		
делящихся изомеров	237, 238		
Самый стабильный изотоп			
массовое число	237		
периоды полураспада, годы			
α -распад	$2,14 \cdot 10^6$		
спонтанное деление	$> 10^{13}$		
эффективное сечение захвата	180		
тепловых нейтронов, барн			
Плотность, кг/м ³	20 000		
Температура плавления, °C	640		

Температура кипения, °C	3727
Степени окисления	от +2 до +7
Потенциал ионизации, эВ	6,19
Конфигурация внешних электронов	$5f^{14}6d^17s^2$

Плутоний

Атомный номер	94
Органолептические свойства	Тяжелый блестящий белый металл
Число известных изотопов	15
Массовые числа	
изотопов	232—246
изомеров	237
делящихся изомеров	237—244
Самый стабильный изотоп	
массовое число	244
период полураспада, годы	$8,05 \cdot 10^7$
Важнейшие изотопы	
массовые числа	238 239 242
периоды полураспада, годы	
α -распад	87,74 $92,41 \cdot 10^4$ $3,76 \cdot 10^5$
спонтанное деление	$4,77 \cdot 10^{10}$ $95,50 \cdot 10^{15}$ $6,75 \cdot 10^{10}$
эффективное сечение захвата	500 271 19
тепловых нейтронов, барн	
Плотность, кг/м ³	19 816
Температура плавления, °C	640
Температура кипения, °C	3230
Степени окисления	от +2 до +7
Потенциал ионизации, эВ	6,06
Конфигурация внешних электронов	$5f^6 7s^2$

Америций

Атомный номер	95
Органолептические свойства	Серебристо-белый ковкий металл
Число известных изотопов	15
Массовые числа	
изотопов	232, 234—247
изомеров	242, 244
делящихся изомеров	235, 236
Самый стабильный изотоп	
массовое число	243

период полураспада, годы	$7,37 \cdot 10^3$
Важнейший изотоп	
массовое число	241
периоды полураспада, годы	
α -распад	433
спонтанное деление	$1,147 \cdot 10^{14}$
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	86
Плотность, кг/м ³	13 670
Температура плавления, °C	995
Температура кипения, °C	2607
Степени окисления	от +2 до +7
Потенциал ионизации, эВ	5,99
Конфигурация внешних электро- нов	$5f^7 7s^2$

Кюрий

Атомный номер	96
Органолептические свойства	Блестящий серебристый ме- талл
Число известных изотопов	15
Массовые числа	
изотопов	238—252
делящихся изомеров	240—245
Самый стабильный изотоп	
массовое число	247
период полураспада, годы	$1,6 \cdot 10^7$
Важнейшие изотопы	
массовые числа	244 245 248
периоды полураспада, годы	
α -распад	18,11 $8,5 \cdot 10^3$ $3,5 \cdot 10^3$
спонтанное деление	$1,345 \cdot 10^7$ — $3,9 \cdot 10^6$
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	14,0 350 —
Плотность, кг/м ³	13 000
Температура плавления, °C	1340
Степени окисления	+3, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	6,02
Конфигурация внешних электро- нов	$5f^7 6d^1 7s^2$

Берклий

Атомный номер	97
Органолептические свойства	Серебристый металл

Число известных изотопов	11
Массовые числа	
изотопов	240, 242—251
делящихся изомеров	242—245
Самый стабильный изотоп	
массовое число	247
период полураспада, годы	$1,4 \cdot 10^3$
Важнейший изотоп	
массовое число	249
период α -распада, дни	321
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	1000
Температура плавления, °C	986
Степени окисления	+3, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,23
Конфигурация внешних электро- нов	$5f^8 6d^1 7s^2$

Калифорний

Атомный номер	98
Органолептические свойства	Белый металл
Число известных изотопов	17
Массовые числа	
изотопов	240—256
делящихся изомеров	246
Самый стабильный изотоп	
массовое число	251
период полураспада, годы	900
Важнейшие изотопы	
массовые числа	249 252 254
период полураспада, годы	
α -распад	351 2,64 —
спонтанное деление	— 60 0,17
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	480 20 —
Степени окисления	+2, +3, +4, +5, +6
Потенциал ионизации, эВ	6,3
Конфигурация внешних электро- нов	$5f^{10} 7s^2$

Эйнштейний

Атомный номер	99
Число известных изотопов	14
Массовые числа	

изотопов	243—256
изомеров	254
Самый стабильный изотоп	
массовое число	252
период полураспада, дни	472
виды распада	α 78%, β з. 22%
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6,42
Конфигурация внешних электронов	$5f^{11}7s^2$

Фермий

Атомный номер	100
Число известных изотопов	17
Массовые числа	
изотопов	242, 244—259
изомеров	250
Самый стабильный изотоп	
массовое число	257
период полураспада, дни	100,5
виды распада	α 99%, с. д. 0,21%
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	6,5
Конфигурация внешних электронов	$5f^{12}7s^2$

Менделевий

Атомный номер	101
Число известных изотопов	11
массовые числа	248—252, 254—259
Самый стабильный изотоп	
массовое число	258
период полураспада, дни	56
Степени окисления	+1, +2, +3
Потенциал ионизации, эВ	6,5
Конфигурация внешних электронов	$5f^{13}7s^2$

Нобелий

Атомный номер	102
Число известных изотопов	10
Массовые числа	
изотопов	250—259
изомеров	254

Самый стабильный изотоп	
массовое число	259
период полураспада, мин	58
виды распада	α 78%, э. з. 22%
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	6,65
Конфигурация внешних электронов	$5f^{14}7s^2$

Лоуренсий

Атомный номер	103
Число известных изотопов	9
массовые числа	252—260
Самый стабильный изотоп	
массовое число	260
период полураспада, мин	3
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,83
Конфигурация внешних электронов	$5f^{14}6d^{17}s^2$

Курчатовий

Атомный номер	104
Число известных изотопов	9
массовые числа	253—261
Самый стабильный изотоп	
массовое число	261
период полураспада, мин	1,1
Плотность, кг/м ³	17 000 (расчетная)
Степени окисления	+4, возможны +2, +3
Потенциал ионизации атома, эВ	5,1
Конфигурация внешних электронов	$6d^27s^2$

Нильсборий

Атомный номер	105
Число известных изотопов	6
массовые числа	255, 257, 258, 260—262
Самый стабильный изотоп	
массовое число	262
период полураспада, сек	40
Плотность, кг/м ³	21,600 (расчетная)
Степени окисления	+3, +4, +5

Потенциал ионизации, эВ	6,2
Конфигурация внешних электронов	$6d^37s^2$

Экавольфрам

Атомный номер	106
Число известных изотопов	2
массовые числа	259, 263
Самый стабильный изотоп	
массовое число	263
период полураспада, сек	0,9
Плотность, кг/м ³	23 200 (расчетная)
Степени окисления	+3, +4, +6
Потенциал ионизации атома, эВ	7,1
Конфигурация внешних электронов	$6d^47s^2$

Экарений

Атомный номер	107
Число известных изотопов	2
массовые числа	261, 262
Самый стабильный изотоп	
массовое число	262
период полураспада, мсек	около 4,2
Плотность, кг/м ³	27 200 (расчетная)
Степени окисления	+5, +6, +7
Потенциал ионизации, эВ	6,9 (расчетный)
Конфигурация внешних электронов	$6d^57s^2$

ЧТО ЕСТЬ ЧТО

Международная система единиц (СИ) с 1 января 1980 г. стала обязательной во всех изданиях, посвященных науке и технике. Однако есть целый ряд терминов и названий единиц физических измерений, применение которых допустимо наряду с единицами СИ: тонна, минута, градус (единица измерения углов) и градус Цельсия, литр, диоптрия, парсек, электронвольт и т. д. К тому же все разделы «Популярной библиотеки химических элементов» пи-

сались до принятия СТАНДАРТА СЭВ 1052—78 «Метрология. Единицы физических величин». Поэтому для удобства пересчета, для удобства читателей — как тех, кто уже привык к единицам СИ, так и тех, для кого привычнее атмосферы, барны и другие единицы применявшихся прежде систем, — в табл. 1 даны соотношения соответствующих единиц измерения в разных системах. Печатаем также таблицу множителей и приставок, рекомендуемых СИ для образования кратных и дольных десятичных единиц (табл. 2). В табл. 3 даны названия некоторых неорганических соединений в соответствии с международной и русской номенклатурой.

Таблица 1

Единицы измерения физических величин

Физическая величина	Единицы СИ		Единицы других систем *
	название	обозначение	
Время	секунда	с	час (3600), сутки (86 400) год ($3,1557 \cdot 10^7$)
Длина	метр	м	ангстрем (10^{-10}), микрон (10^{-6})
Площадь	квадратный метр	м ²	барн (10^{-28}), гектар (10^4)
Масса	килограмм	кг	тонна (10^3), атомная ед. массы ($1,6603 \cdot 10^{-27}$), карат ($2 \cdot 10^{-4}$)
Сила	ньютон	Н	дина (10^{-5})
Давление	паскаль	Па	миллиметр ртутного столба (133,322), атмосфера техническая ($9,80665 \cdot 10^4$), атмосфера физическая ($1,01325 \cdot 10^5$)
Работа, энергия	джоуль	Дж	электронвольт ($1,60207 \cdot 10^{-19}$), калория (4,1868)
Мощность	ватт	Вт	лошадиная сила (735,499), эрг в секунду (10^{-7})
Динамическая вязкость	паскаль × секунда	Па·с	пуаз (0,1)
Температура	кельвин**	К	градус Цельсия (прибавить 273,15)

* В скобках даны коэффициенты, с помощью которых встречающиеся в книге единицы измерения простым умножением переводятся в единицы СИ.

** Знак ° при обозначении температуры в кельвинах не ставится.

Таблица 2

Принятые в СИ приставки для обозначения десятичных кратных и дольных единиц

Приставка	Символ	Множитель	Приставка	Символ	Множитель
тера	Т	10^{12}	пико	п	10^{-12}
гига	Г	10^9	нано	н	10^{-9}
мега	М	10^6	микро	мк	10^{-6}
кило	к	10^3	милли	м	10^{-3}

Таблица 3

Названия неорганических соединений в соответствии с международной и русской номенклатурой

Международная	Русская
оксид (в скобках римскими цифрами указывается степень окисления электроположительного элемента)	закись (низший оксид) окись (высший)
гидрид	используются также приставки, указывающие на число атомов кислорода в молекуле: двуокись, трехокись и т. п.
пероксид	гидрид, . . . -истый водород
гидроксид	перекись
	гидроокись, гидрат окиси (закиси)
Названия солей составляются из названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном падеже	

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдуллаев Г. Б. I: 447
Авдеев И. В. I: 52
Авиценна (Абу Али ибн Сина).
I: 345; II: 249, 260
Агладзе Р. И. I: 322
Агрикола Г. I: 233, 332, 345, 400;
II: 52, 274
Агресс М. II: 345
Адлов Ж. II: 313, 468
Азимов А. I: 31
Аксиль. II: 93, 94
Аллен А. I: 107
Аллисон Ф. II: 294, 310
Альберт Великий. I: 317
Альтман М. Б. I: 193
Амальди Э. II: 378–380
Ампер А. I: 133
Андерсон. II: 104
Андреев И. А. I: 39
Андреанов К. А. I: 208
Аносов П. П. I: 329, 330
Антипов И. А. II: 255, 326
Антонов О. К. I: 189
Антропофф. I: 147
Аппер Ф. II: 50
Аристотель. I: 162, 329, 397;
II: 249
Аркадьев В. К. II: 265
Аркель ван. I: 288, 290, 498
Аррениус К. I: 487
Арсланова Н. К. II: 223
Артоваара. II: 201
Арфведсон И. А. I: 40, 41, 42
Архимед. II: 234
Астон Ф. II: 366
Аткинс Г. I: 106
Баббит Н. II: 50
Бакуль В. Н. I: 89
Баладин А. А. I: 547
Балар А. Ж. I: 304, 450, 451, 452
Балахонцев Г. А. I: 194
Бардин Дж. II: 439
Бартлетт Н. I: 147, II: 83
Бауман Э. II: 76
Башилов Н. Я. II: 223, 326
Бекетов Н. Н. I: 198, 205, 276,
308; II: 8, 93
Беккер Г. I: 55
Беккерель А. А. II: 320, 321, 351,
353
Белов А. Ф. I: 194
Берг. II: 191
Бергман Т. I: 365; II: 61
Бернерт Т. II: 295
Берсенева А. Г. I: 345
Берсенева И. С. II: 223
Бертолле К. I: 106, 240
Бессемер Г. I: 323, 335
Берцелнус Й. Я. I: 18, 40, 42,
202, 205, 246, 283, 286, 297, 304,
442, 451, 497, 498, 516, 543;
II: 101, 109, 125, 169, 170, 209,
251, 274, 333, 334
Бете Г. I: 31
Биркеланд Х. I: 105
Блинова Е. А. II: 223
Бломстранд К. I: 506
Блэк Д. I: 97, 98
Богоявленский Л. Н. II: 326
Богусский И. II: 284
Бойль Р. I: 213; II: 4
Болтон. II: 171

- Большедт А. I: 429
 Бор Н. I: 19; II: 162, 373, 374, 387, 407, 485, 486, 494
 Боте В. I: 55
 Бош К. I: 107
 Бранд Г. I: 212, 213, 216, 221
 Брандт Г. I: 347, 348, 361, 362
 Браун И. А. II: 252
 Браунер Б. Ф. I: 61; II: 69, 115, 132, 161
 Брейтхаупт. II: 161
 Бриджмен П. I: 214, 217
 Бринель Ю. II: 177
 Буабодран Л. П. Э. I: 153, 283, 407, 408, 409, 413, 414; II: 3, 114, 138, 139, 143, 144, 149, 150, 160
 Буанэ. II: 77
 Бунзен Р. В. I: 42, 164, 300, 470, 471, 472, 474, 476, 477; II: 8, 32, 33, 40, 93, 99, 149
 Бурде. I: 288, 290, 498
 Бургаве Г. I: 361
 Буссенго Ж. I: 102
 Буталов В. А. I: 186
 Бутлеров А. М. I: 94
 Быкова А. В. I: 495
 Бюсси А. I: 51, 170
 Бюффон Ж. II: 216
 Вагнер Э. II: 293
 Вайнер Э. II: 310
 Вайнсток. I: 149
 Вайола В. II: 485
 Вайяр. II: 89
 Василий Валентин. II: 52.
 Вейденхаммер. I: 348
 Вейнтрауб Э. I: 67
 Вейцекер. I: 31
 Вельсбах А. К. II: 114, 126, 132, 158, 160, 335
 Вернер. I: 543, 546; II: 162
 Верещагин Л. Ф. I: 26, 76, 89
 Вернадский В. И. I: 100; II: 80, 281, 321, 325
 Вестон. II: 31
 Вёлер Ф. I: 51, 66, 67, 94, 179, 246, 286, 295, 296, 304, 488; II: 169, 170
 Видманштеттен А. I: 371
 Вийяр П. I: 249; II: 354
 Вильм А. I: 184, 187
 Винклер К. I: 283, 416, 417, 418, 423, 426, 427; II: 40, 387
 Виноградов А. П. I: 129, 485; II: 155, 192
 Виноградский С. Н. I: 111
 Витеринг У. II: 101
 Воинов С. Г. I: 340
 Воклен Л. Н. I: 50, 51, 305, 306, 451; II: 10, 63, 203
 Волластон У. Г. I: 286, 550, 551, 560, 561–563, 567, 568; II: 202, 208, 217
 Вольпин М. Е. I: 107
 Вольфович С. И. I: 219, 221
 Воронков А. А. I: 495
 Воронков М. Г. I: 209
 Воронов С. М. I: 194
 Вул Б. М. II: 104
 Габер Ф. I: 107
 Гадолин Ю. I: 487, 488; II: 109, 139, 144, 145, 418
 Гадфилд. I: 323
 Гайсинский М. И. II: 330, 389, 390, 418, 468
 Гален К. I: 345
 Галилей Г. II: 377
 Гампе В. I: 66, 67
 Ган О. I: 458; II: 65, 295, 311, 343, 344, 345, 355, 373, 381, 382, 485
 Ган Ю. Г. I: 213, 214, 317, 318, 442; II: 101
 Ганквич А. I: 213
 Гарней Б. II: 446, 450, 451

- Гебер (Джабир ибн Хайяна).
I: 239, 428
- Гейгер Г. I: 437; II: 377, 379
- Гей-Люссак Ж. Л. I: 65, 66, 134,
164, 240, 451; II: 72
- Гейровский Я. II: 192
- Гейслер О. I: 326
- Гексли Т. I: 104
- Гельман А. Д. II: 388—391
- Гельмонт ван. I: 239
- Генсинг. I: 213, 214
- Гешперт-Майер М. II: 507
- Герлинг Э. К. I: 252
- Герман Р. И. II: 138
- Геродот. I: 233
- Гесс В. Ф. II: 311
- Гесс Г. И. I: 266
- Гецелев З. Н. I: 194
- Гёрлинг О. II: 344, 345
- Гизе Ф. И. I: 51
- Гизель Ф. II: 329
- Гиллебранд У. Ф. II: 125, 127
- Гиорсо А. II: 296, 406, 418, 423,
428, 446, 450, 451—453, 460, 480,
481, 507—509
- Глаубер И. Р. I: 103, 111, 235
- Глебова В. И. I: 523
- Гленденин Л. II: 137
- Гмелин Л. I: 42
- Голованов Ю. Н. II: 223
- Головкин В. Г. I: 194
- Гольданский В. И. II: 480, 506
- Гольдшмидт В. М. I: 506; II: 118
- Гомберг М. I: 81
- Гофман Ф. II: 161
- Грегор У. I: 285; II: 63
- Грей. II: 303
- Григорович В. К. II: 389, 390
- Гриньяр В. I: 44; II: 46
- Гро Н. I: 170
- Гроссе А. II: 345
- Гумбольдт А. I: 295
- Гунстман. I: 334
- Густавсон Г. Г. I: 456
- Гуттенберг И. II: 269
- Гьельм. I: 515, 516
- Даапе. А. Н. II: 150
- Дадли Д. I: 333
- Дагер Л. Ж. II: 19
- Д'Агостино О. II: 378—380
- Дальтон Д. I: 17, 202
- Дарвин Ч. I: 567
- Даунс Г. I: 165
- Дебре. I: 543; II: 219, 220
- Дебьерн А. II: 299, 300, 305, 319,
323, 328, 329
- Делафонтен. II: 139
- Демарсэ. II: 143, 160
- Денисович В. П. II: 78
- Дерби А. I: 332, 333
- Дерягин Б. В. I: 95
- Джеймс Р. II: 406, 418
- Джилль Д. I: 228
- Джонс П. I: 72
- Джоуль Д. П. I: 367
- Диоскорид. I: 162, 274, 428
- Добаткин В. И. I: 194
- Добросердов Д. II: 311
- Довилье. II: 162
- Дол М. I: 128, 129
- Долейжек В. II: 192
- Дондональд. I: 214
- Дорн А. II: 299, 300, 305, 319
- Дреббель К. I: 114
- Дробков А. А. II: 121
- Друин В. II: 477
- Друце И. II: 192
- Дрюс Д. II: 310
- Дэви Х. I: 42, 65, 110, 111, 133,
134—136, 144, 163, 164, 170, 179,
240, 257, 266, 275, 318, 479,
485; II: 72, 101, 251
- Дьюар Дж. I: 177, 254
- Дюлонг П. Л. I: 61, 452
- Дюма Ж. Б. А. I: 246; II: 259,
261

- Ерофеев М. В. I: 89, 90
Жаннети. II: 217
Жансен Ж. I: 27, 29
Жоли К. I: 66, 67
Жолио-Кюри И. I: 220; II: 377, 378
Жолио-Кюри Ф. I: 220; II: 355, 377, 378, 457, 467
Захаров Я. Д. I: 110
Звара И. II: 475, 476, 477, 480
Зеноф К. I: 107
Звягинцев О. Е. II: 215, 223
Зеебек Т. И. II: 64
Зинин Н. Н. I: 297
Зискинд Б. Г. I: 152
Зосимос. I: 428
Иенсен. II: 507
Ильинов А. И. II: 498
Илющенко В. И. II: 437
Иностранцев А. А. I: 344
Иоффе А. Ф. II: 64, 372, 374, 375
Каблуков И. А. I: 523
Кавендиш Г. I: 13, 98, 105, 248; II: 4
Каде Л. К. I: 429
Камерлинг-Оннес Г. I: 27, 509; II: 251
Каннингем Б. II: 410, 425
Капица П. Л. I: 27, 124, 125, 126
Капустинский А. Ф. I: 33
Каргин В. А. I: 95
Карлик Б. II: 295
Карлсон. I: 445
Каро Н. I: 105
Касаточкин В. И. I: 80, 92
Квасов Ф. И. I: 194
Квинк. I: 375
Кеезом. I: 27
Кейс. II: 258
Кельвин. I: 377
Керн С. II: 191
Керстен. II: 25
Киккоин И. И. I: 27
Киренко Ф. Т. II: 223
Кириллов Д. К. I: 286
Кирхгоф Г. Р. I: 300, 470, 471, 474, 476, 477; II: 8, 32, 33, 99
Кирхмейер К. I: 213
Клапрот М. Г. I: 51, 213, 215, 285, 442, 478, 479, 497; II: 25, 63, 109, 125, 350, 351
Клаус К. К. I: 538, 542, 543, 551; II: 208, 209
Клеве П.-Т. II: 149, 152, 153, 155, 160
Клемм В. II: 117
Кнунияц И. Л. I: 83
Колле-Дескотти II: 202
Комптон. II: 268
Копьева И. М. I: 394
Кораблев Л. Н. I: 161
Корбино О. М. II: 377
Кориэлл Ч. II: 137
Корнилов И. И. I: 381
Корсон Д. II: 295
Корт Г. I: 334
Коршак В. В. I: 80, 92, 440
Коссович П. I: 111
Костер Д. II: 116, 162, 163
Крафт И. I: 213
Крафт М. Я. I: 432
Кроль В. I: 66, 290, 499
Кронстедт А. Ф. I: 362, 364, 365, 373, 515
Крот Н. Н. II: 388–391
Кротов Б. П. I: 225
Кроуфорд. I: 478
Крукс У. I: 18, 27, 104, 460; II: 33, 114, 143, 255, 256, 257, 259, 260
Кранстон Дж. II: 310, 343
Крюкшенк. I: 478
Кудрявцев Ю. П. I: 80
Кужель Н. Д. II: 223
Куллидж Дж. I: 524

- Купкель И. I: 213, 348; II: 235
 Курваков Н. С. II: 220
 Куртуа Б. II: 70–72
 Курчатов Б. В. I: 458
 Курчатов И. В. I: 458; II: 356, 360, 361, 370, 372–375, 474, 480
 Кутюрин В. М. I: 129
 Кучеров М. Г. II: 247
 Кюри Ж. II: 285
 Кюри М. II: 283–286, 287, 288, 299, 308, 316–326, 328–330, 334, 353, 417, 418, 439, 504
 Кюри П. II: 283–285, 286, 288, 299, 316–325, 328–330, 338, 353, 417, 418
 Лаборд А. II: 321
 Лаврухина А. К. II: 314
 Лавуазье А. Л. I: 20, 96–98, 114–116, 117, 127, 128, 134, 202, 213, 214, 216, 229, 240, 429; II: 3, 53, 249–251
 Лайет П. I: 134
 Лами. II: 259, 260
 Лангер. I: 375, 376
 Ландау Л. Д. I: 27, 293
 Лапин Ю. Д. II: 223
 Латаш Ю. В. I: 340
 Лауз. I: 214, 218
 Лачинов П. А. I: 89, 90
 Ле Шателье А. I: 106
 Лебедев С. В. I: 165
 Лебединский В. В. I: 552, 553; II: 223
 Лебо П. I: 52
 Легасов В. А. I: 39; II: 87
 Леманн И. Г. I: 305
 Ленгмюр И. II: 245
 Либби Ф. У. I: 93; II: 373
 Либих Ю. I: 220, 304, 406, 451, 517, 561; II: 14, 225
 Ливанов В. А. I: 194
 Линней К. I: 362
 Ловиц Т. Е. I: 478, 479
 Локьер Д. И. I: 27, 29
 Ломоносов М. В. I: 202, 391; II: 15, 241
 Лоран О. I: 246
 Лоринг Ф. II: 192, 310
 Лосев О. В. I: 403
 Лоуренс Э. II: 445, 469, 496
 Лукреций К. I: 385, 386
 Лундبلاد Г. Э. I: 88
 Любарский В. В. II: 217, 218
 Ляликова Н. Н. II: 60
 Майтнер Л. I: 458; II: 343–345, 355, 382
 Мак-Кензи К. II: 295
 Маке. I: 363
 Макмиллан М. Э. II: 379, 381–383
 Мальцева Н. II: 314
 Маринский Дж. II: 137
 Маришьяк Ж. Ш. Г. I: 510; II: 139, 144, 145, 157, 158, 160, 172
 Маркграф А. I: 213
 Марковников В. В. II: 48
 Мартен П. I: 336
 Мартен Э. I: 336
 Матиссен О. I: 42
 Маттаух Г. I: 528, 529
 Медан. I: 248
 Медовар Б. И. I: 340
 Мейер. II: 311
 Мельников С. М. II: 51
 Менделеев Д. И. I: 4–7, 8–11, 18, 19, 52, 60, 61, 77, 78, 109, 124, 153, 163, 166, 184, 203, 256, 265, 277, 278, 282, 283, 375, 381, 407–409, 413, 416, 417, 426, 427, 488, 528, 535, 537; II: 34, 39, 68, 69, 91, 110, 114, 115, 122, 161, 191, 293, 327, 343, 344, 351, 387, 438, 446, 448, 504
 Мефодьева М. П. II: 388
 Миллер М. Б. II: 437
 Миропольский Л. М. I: 225
 Михайлов К. Н. I: 193

- Михеев В. Л. II: 437
 Михеев Н. Б. II: 430, 443
 Мозандер К. Г. I: 487; II: 109, 110, 114, 125, 132, 133, 149, 153, 154, 158
 Мюнд Л. I: 375–377
 Монель А. I: 370
 Морган Л. II: 406, 418
 Морозов Н. I: 256
 Муассан А. I: 48, 49, 66, 70, 91, 92, 134, 135, 136, 286, 506; II: 3, 171
 Мусин-Пушкин А. А. I: 221
 Мысовский Л. В. I: 458
 Мюллер Ф. И. II: 61, 62
 Назаренко В. А. I: 422
 Натта Д. I: 198
 Некрасов Б. В. I: 67, 74, 492; II: 206
 Немилов В. А. II: 223
 Ненадкевич К. А. II: 279, 281, 321, 326
 Нерст В. Г. I: 499
 Несмеянов А. Н. II: 475
 Никитин Б. А. I: 249, 463; II: 89, 304
 Никифоровский П. М. I: 457
 Никлес Д. I: 134
 Никольсон У. I: 381
 Нилсон Дж. I: 333
 Нильсон Л. Ф. I: 52, 60, 61, 278, 282, 283, 286; II: 334
 Нобель А. II: 320, 462
 Новиков Н. Н. II: 215
 Ноддак В. I: 528, 532; II: 152, 191, 192
 Ноддак И. I: 528, 532; II: 191, 192, 308, 354, 355
 Нокс Г. I: 134
 Нокс Т. I: 134
 Нортон II: 125
 Оганесян Ю. Ц. II: 497
 Оддо Дж. II: 82
 Одинг И. А. I: 394
 Окерман Р. I: 336
 Олимпиадор. I: 428
 Онсагер. I: 27
 Орфил. I: 431
 Оствальд В. II: 76
 Осипов А. И. I: 340
 Остин У. I: 106
 Оуэнс Р. Б. II: 299, 300, 305, 337
 Павлов И. П. I: 457
 Пальмиери. I: 27, 28
 Панет Ф. I: 569; II: 311
 Парацельс. I: 345, 349, 400, 404; II: 236
 Патканов К. Г. I: 228
 Пелиго Э. II: 351
 Пельтье П. Ж. II: 64
 Пеннеман Р. II: 412
 Пере М. II: 308, 311–313
 Перепелкин К. Е. I: 92
 Перман Э. I: 106
 Перрен Ж. II: 328
 Перье К. I: 532
 Петерс К. I: 569
 Петерсон О. I: 52, 60, 61, 283, 286
 Петржак К. А. I: 460; II: 356, 370, 371–376
 Петрянов И. В. I: 152
 Пизани. II: 99
 Пиккар О. II: 271, 272
 Пирогов Н. И. II: 77
 Плантэ Г. II: 264
 Платтнер. II: 99
 Плиний Старший. I: 162, 198, 233, 234, 239, 275, 317, 343, 397; II: 52, 248
 Погодин С. А. II: 138
 Поздняков А. А. II: 314
 Полинг Л. I: 147, 463; II: 82, 439
 Понтекорво Б. М. II: 439
 Попов С. К. I: 196
 Порошин К. Т. I: 63

- Потылицин А. Л. II: 78
 Прандтль. II: 161
 Праут У. I: 18–20
 Пристли Д. I: 98, 105, 114, 115,
 122, 130; II: 250, 251
 Пруст Ж. Л. I: 213, 245, 365, 379
 Приишников Д. Н. I: 111, 220
 Птижан. II: 14
 Пуанкаре А. II: 351
 Пшеницын Н. К. I: 552; II: 223
 Пэпиш Дж. II: 310
 Пятенко Ю. А. I: 495
 Резетти Ф. II: 378, 379
 Рамзай У. I: 27, 28, 153, 154, 248,
 249, 256, 460; II: 81, 82, 299,
 300, 302, 303, 320
 Рамон. I: 418
 Рашиг. I: 243
 Рего К. II: 325
 Резерфорд Д. I: 97, 98
 Резерфорд Э. I: 27, 404, 569; II:
 299–305, 320, 337, 338, 353, 368,
 445, 469
 Рейх Ф. II: 33
 Реми Г. I: 543
 Рентген В. II: 351, 353
 Рио дель А. М. I: 295, 296
 Рихтер И. I: 365, 366; II: 33
 Родин С. С. II: 314
 Рожков П. И. II: 223
 Розе Генрих. I: 506, 508; II: 138,
 139, 170
 Розе Густав. II: 138
 Роско Г. I: 295, 300, 304
 Рубинштейн А. М. II: 223
 Русиянов Л. И. I: 458
 Рэлей Дж. (Джон Уильям
 Стратт). I: 125, 153, 248, 249,
 256
 Сажин Н. П. I: 422; II: 51
 Самарский В. Е. II: 138, 139
 Сванберг Л. I: 517; II: 161
 Севергин В. М. I: 65
 Северов Э. А. I: 495
 Сегре Э. I: 526, 527, 529–532,
 534–537; II: 295, 378, 379, 381,
 383
 Селиванов Л. С. I: 456
 Селиверстов Н. С. II: 223
 Семенов Н. Н. I: 120; II: 267
 Сент-Клер Девиль А. Э. I: 66,
 67, 164, 178, 543; II: 219, 220
 Сеттерберг. II: 93
 Сефстрем Н. I: 295, 297
 Сиборг Г. Т. II: 322, 346, 347,
 383, 388, 390, 392, 406, 407–
 410, 415, 418, 423, 428, 435, 441,
 446, 453, 475, 481, 485
 Сименс В. I: 336, 392; II: 240
 Сладков А. М. I: 80
 Соболевский П. Г. II: 218, 221
 Содди Ф. II: 299–301, 303, 320,
 327, 338, 343
 Соколик А. С. II: 267
 Соколов А. П. II: 321
 Сорби Г. К. II: 161
 Сорэ II: 152
 Спендинг Ф. II: 150
 Спицын В. И. I: 523; II: 391,
 430, 455
 Старик И. Е. II: 289
 Старостин С. М. I: 544
 Стас Ж. I: 18
 Степанов А. В. I: 493, 495
 Степанов А. И. II: 223
 Стодард. I: 379
 Страбон. I: 343, 400
 Стрит Г. II: 428
 Струве Г. В. I: 517
 Сырокомский В. С. I: 43
 Тейлер Р. Дж. I: 99
 Тейлор Л. I: 72
 Тейс Р. В. I: 129
 Теллер Э. I: 46
 Тенар Л. Ж. I: 65, 66, 134, 164,
 365, 451

- Теннант С. II: 202, 203, 208
Тимирязев К. А. I: 117
Томас С. Д. I: 335, 336
Томпсон С. II: 423, 425, 428, 446, 450, 451
Томсон Дж. Дж. I: 161
Траверс М. У. II: 81, 82
Тропш. I: 474
Туполев А. Н. I: 186
Ульоа А. II: 215, 216
Уолмен Дж. II: 425
Уотсон. II: 217
Урбен Ж. II: 3, 114, 126, 149, 150, 158, 159, 160, 162, 163
Урванцев Н. Н. I: 392
Фарадей М. I: 134, 136, 379
Фаулер У. I: 98
Фаянс К. II: 344, 345
Федосеев Д. В. I: 95
Федотьев. I: 359
Фейнман Дж. I: 27
Ферми Э. I: 458, 526, 534; II: 19, 28, 352, 354, 377, 378–380, 382, 383, 386, 387, 439, 440, 441
Ферсман А. Е. I: 50, 201, 202, 204, 214, 220, 258, 263, 480, 485, 523, 543, 567; II: 13
Фигуровский Н. А. II: 114
Филлипс Л. II: 453
Филончиков Н. П. II: 77
Фишер. I: 474
Флеров Г. Н. I: 460; II: 356, 370, 371–376, 472, 475, 477, 485, 487, 504
Флинт. I: 487
Форкан. II: 89
Форд Г. I: 299
Франк А. I: 105
Франкран Р. А. I: 250
Франк-Каменецкий Д. А. I: 33
Фраш Г. I: 226–228
Фреми Э. I: 134
Фриенд Н. II: 294, 309
Фриш О. II: 355
Фрумкин А. Н. I: 560
Фуркруа. II: 71, 202, 228
Хайд Э. II: 296, 314
Халкин В. А. II: 297
Хансен. II: 162
Хантер М. I: 286, 288
Харт М. I: 157
Хатчет Ч. I: 506, 507; II: 170
Хевеши Д. II: 116, 162, 163, 311
Хизингер. II: 109, 125
Хилл. I: 482
Хлопин В. Г. II: 90, 326, 372, 375
Ходаков Ю. В. I: 79
Холл Ч. М. I: 164, 181, 200
Хоп. I: 478
Хофер П. II: 413
Хрущов К. Д. I: 91
Хулубей Г. II: 310
Хуторецкий В. М. II: 84
Хьюлет К. II: 454
Цандер Ф. А. I: 200
Циглер К. I: 198
Циммерман К. II: 351
Чарч Дж. II: 161
Чатт В. А. II: 224
Чедвик Дж. II: 324, 354
Чемпион Дж. I: 405
Черник М. II: 83
Чернов Д. К. I: 332, 336, 345
Черняев И. И. I: 552; II: 220, 222, 223
Чоппин Г. II: 446, 450, 451
Чугаев Л. А. I: 552, 568; II: 220, 223, 225, 301, 302, 414
Шалаевский М. II: 314
Шалимов А. Г. I: 340
Шапталь Ж. I: 97
Шатен. II: 76
Шванхард А. II: 3
Швейгер. I: 240

- Шееле К. В. I: 98, 105, 114, 115,
122, 124, 133, 213, 240, 243, 317,
318, 325, 429, 478, 515, 516; II:
3, 101, 188, 189, 250
- Шерер А. И. I: 318
- Шеффер Т. II: 217
- Шилов А. Е. I: 107, 108
- Шмидт Г. II: 334
- Шорлсмер К. I: 83
- Шпанский В. А. II: 84
- Шреттер. I: 214
- Шрёдингер Э. I: 537
- Штрассман Ф. II: 355, 373, 381,
382
- Штрмейер Ф. II: 24, 25
- Шумяцкая Н. Г. I: 495
- Шур В. Б. I: 107
- Щербаков Д. И. II: 51
- Щербина В. В. I: 522
- Щукарев С. А. I: 528, 529
- Эдисон Т. А. I: 380
- Эйбельсон Ф. II: 382, 383, 393
- Эйде С. I: 105
- Эйнштейн А. I: 248; II: 434, 437,
441
- Экеберг А. Г. I: 51, 487, 506; II:
158, 169, 170
- Элюар Ч. II: 188, 189
- Эммет Р. II: 245
- Энгельс Ф. I: 114, 213, 409, 494
- Эрдманн. II: 109
- Эрлих П. I: 432
- Эрстед Г. Х. I: 179, 180
- Эру П. I: 164, 182
- Эспири Л. II: 410, 412
- Якоби Б. С. I: 406; II: 234
- Янтсен Г. II: 163

Выделены номера страниц, на которых помещены портреты

СОДЕРЖАНИЕ

Грамматика	открытый	<i>В. И. Рич</i>	3
СЕРЕБРО		<i>Б. И. Казаков</i>	12
КАДМИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	23
ИНДИЙ		<i>Т. И. Молдавер, И. С. Левин</i>	32
ОЛОВО		<i>Б. И. Скирстымонская</i>	42
СУРЬМА		<i>В. С. Шеститко</i>	51
ТЕЛЛУР		<i>Т. И. Молдавер</i>	61
ИОД		<i>Е. В. Казаков, Ж. И. Казакова</i>	70
КСЕНОН		<i>А. О. Сафронов</i>	81
ЦЕЗИЙ		<i>Ф. М. Перельман</i>	91
БАРИЙ		<i>А. А. Гусовский</i>	101
ЛАНТАН		<i>В. В. Станцо</i>	107
ЦЕРИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	125
ПРАЗЕОДИМ		<i>В. В. Станцо</i>	132
НЕОДИМ		<i>В. В. Станцо</i>	134
ПРОМЕТИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	137
САМАРИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	138
ЕВРОПИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	142
ГАДОЛИНИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	144
ТЕРБИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	148
ДИСПРОЗИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	150
ГОЛЬМИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	152
ЭРБИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	154
ТУЛИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	155
ИТТЕРБИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	157
ЛЮТЕЦИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	158
ГАФНИЙ		<i>Ю. М. Полежаев</i>	161
ТАНТАЛ		<i>С. И. Венецкий</i>	163
ВОЛЬФРАМ		<i>Ф. М. Перельман</i>	179
РЕНИЙ		<i>В. Л. Покровская</i>	191
ОСМИЙ		<i>В. В. Станцо</i>	202
ИРИДИЙ		<i>А. А. Гусовский</i>	203
ПЛАТИНА		<i>В. Н. Пичков</i>	215
ЗОЛОТО		<i>Б. И. Казаков</i>	230

РТУТЬ	<i>Б. И. Казаков</i>	241
ТАЛЛИЙ	<i>В. И. Корнев, М. Н. Конюхов</i>	255
СВИНЕЦ	<i>В. И. Казаков</i>	261
ВИСМУТ	<i>Н. Н. Попова</i>	273
ПОЛОНИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	283
АСТАТ	<i>В. И. Кузин</i>	293
РАДОН	<i>В. В. Станцо</i>	299
ФРАНЦИЙ	<i>В. И. Кузин</i>	308
РАДИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	316
АКТИНИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	327
ТОРИЙ	<i>И. Г. Минеева, Д. А. Минеев</i>	333
ПРОТАКТИНИЙ	<i>Р. А. Дьячкова</i>	343
УРАН	<i>В. И. Кузнецов</i>	350
НЕПТУНИЙ	<i>В. И. Кузнецов</i>	377
ПЛУТОНИЙ	<i>В. И. Кузнецов</i>	392
АМЕРИЦИЙ	<i>В. Н. Косяков</i>	406
КЮРИЙ	<i>В. Н. Косяков</i>	415
БЕРКЛИЙ	<i>В. Н. Косяков</i>	423
КАЛИФОРНИЙ	<i>В. И. Кузнецов</i>	427
ЭЙНШТЕЙНИЙ	<i>В. Л. Минеев</i>	433
ФЕРМИЙ	<i>В. Л. Минеев</i>	439
МЕНДЕЛЕВИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	446
НОБЕЛИЙ	<i>В. А. Друин</i>	456
ЛОУРЕНСИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	468
КУРЧАТОВИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	472
НИЛЬСБОРИЙ	<i>Ю. А. Лазарев</i>	485
ЭКАВОЛЬФРАМ	<i>В. В. Станцо</i>	495
ЭКАРЕНИЙ	<i>В. В. Станцо</i>	502
А ПОСЛЕ 107-го?	<i>Г. Н. Флеров</i>	504
ВОСЬМОЙ ПЕРИОД:	<i>В. И. Гольданский</i>	
КАКИМ ОН БУДЕТ?		506
Приложение		
Константы и свойства		510
Что есть что		559
Именной указатель		562

**Популярная
библиотека
химических
элементов**

Издание 3-е

Книга вторая

СЕРЕБРО — НИЛЬСБОРИЙ

Утверждено к печати
редколлекцией серии
научно-популярных изданий
Академии наук СССР

Редакторы издательства
Н. Б. Прокофьева, М. С. Бучаченко

Переплет и титул художника
Н. И. Шевцова

Заставки художников
Е. С. Скрынникова, И. П. Захаровой

Художественный редактор
Н. А. Фильчагина

Технический редактор
В. В. Тарасова

Корректоры
Н. Г. Васильева, Н. И. Казарина

ИБ № 24625

Сдано в набор 26.08.82.

Подписано к печати 02.02.83.

Т-05525. Формат 84×108¹/₂.

Бумага книжно-журнальная

Гарнитура обыкновенная

Печать высокая

Усл. печ. л. 30,2. Усл. кр.-отт. 30,2

Уч.-изд. л. 31,1. Тираж 50 000 экз. Тип. зак. 2137

Цена 2 р. 10 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»

ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ:

Копылов В. В.

ШТУРМ ТЕПЛОВОГО БАРЬЕРА. 1983 (II кв.). 10 л. 70 к.

В книге рассказывается о роли новых полимерных материалов, и прежде всего термостойких в техническом прогрессе, о том, как они создаются, каково состояние данной области науки в наши дни и о путях ее дальнейшего развития. Книга существенно переработана и дополнена по сравнению с первым изданием.

Для читателей, интересующихся вопросами научно-технического прогресса.

Зимон А. Д.

ЧТО ТАКОЕ АДГЕЗИЯ. 1983 (II кв.). 10 л. 70 к.

Явление адгезии, в обиходе называемое прилипанием, встречается всюду: на земле и в космосе, в атмосферных и русловых процессах, в различных отраслях промышленного и сельскохозяйственного производства. Книга повествует об адгезии, раскрывая ее причины и следствия, положительные и отрицательные качества, многочисленные аспекты практического применения. Автор впервые комплексно рассматривает три формы адгезии: частиц, жидкости и пленок.

Для широкого круга читателей, интересующихся современными проблемами естествознания.

Шубин В. Н., Брусенцова С. А.

РАДИАЦИЯ ПРОТИВ ЗАГРЯЗНЕНИЙ. 1984 г. 10 л. 70 к.

В книге впервые популярно освещается одна из важнейших проблем современной науки — очистка воды радиационными методами. Описываются существующие методы радиационной очистки вод, их преимущества и недостатки.

Для широкого круга читателей, интересующихся вопросами охраны окружающей среды.

Бочков А. Ф., Смит В. А.

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. 1984 г. 10 л. 70 к.

Книга посвящена описанию основ современного тонкого органического синтеза, его стратегии и тактике. Большое внимание уделено анализу задач синтетической органической химии, представляющей сейчас чрезвычайно эффективный путь познания глубинных свойств органических соединений, включая их функцию в живых организмах. Значительный акцент сделан на тех качественно новых элементах, которые появились в последние 10—20 лет в планировании и реализации сложных синтезов. Рассмотрено значение низкомолекулярных регуляторов биологических процессов на всех уровнях биологической организации.

Для широкого круга читателей, интересующихся проблемами современной органической и биоорганической химии, а также методологическими проблемами современной науки.

КНИГИ МОЖНО ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАКАЗАТЬ В МАГАЗИНАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ КОНТОРЫ «АКАДЕМКНИГА» В МЕСТНЫХ МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГОВ ИЛИ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу: 117192 Москва, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига», имеющий отдел «Книга — почтой».

480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»);

370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13 («Книга — почтой»);

320093 Днепропетровск, проспект Гагарина, 24 («Книга — почтой»);

734001 Душамбе, проспект Ленина, 95 («Книга — почтой»);

375002 Ереван, ул. Туманяна, 31;

664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289;

252030 Киев, ул. Ленина, 42;

252030 Киев, ул. Пирогова, 2;

252142 Киев, проспект Вернадского, 79;

252030 Киев, ул. Пирогова, («Книга — почтой»);

277012 Кишинев, проспект Ленина, 148 («Книга — почтой»);

343900 Краматорск Донецкой обл., ул. Марата, 1;

660049 Красноярск, проспект Мира, 84;

443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2 («Книга — почтой»);

191104 Ленинград, Литейный проспект, 57;

- 199164 Ленинград, Таможенный пер., 2;
196034 Ленинград, В/О, 9 линия, 16;
220012 Минск, Ленинский проспект, 72 («Книга — почтой»);
103009 Москва, ул. Горького, 19а;
117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7;
630076 Новосибирск, Красный проспект, 51;
630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22 («Книга — почтой»);
142292 Пушкино, Московская обл., МР, «В», 1;
620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»);
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;
700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;
700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 («Книга — почтой»);
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»);
450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49;
720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 («Книга — почтой»);
310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 («Книга — почтой»).
-