Популярная библиотека химических элементов

Книга первая

ВОДОРОД—ПАЛЛАДИЙ

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

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1983

П 57

«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

П $\frac{1802000000\text{-}104}{054(02)\text{-}83}$ 40-82 НП

© Издательство «Наука», 1983 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

"Я знаю, люди состоят из атомов, частиц, как радуги из светящихся пылинок или фразы из букв. Стоит изменить порядок, и наш смысл меняется" (А. Вознесенский). С небольшой поправкой на поэтическую вольность этот тезис можно принять.

"Элементы химические — совокупности атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра; образуют все многообразие простых и сложных веществ". Таково строгое энциклопедическое определение элементов.

Вероятно, почти о каждом из 107 известных ныне элементов написаны научные монографии. Не раз предпринимались попытки рассказать популярно обо всех элементах сразу, в одной книге, адресованной массовому читателю. В результате получались "ножницы": с одной стороны — сугубо научные монографии, представляющие интерес и понятные лишь узкому кругу специалистов, а с другой — книги, построенные по принципу „путевых очерков". Авторы их, несомненно, руководствовались самыми добрыми намерениями, но физически не могли втиснуть в строго ограниченное издательствами количество печатных листов все самое интересное и самое важное обо всех химических элементах. К тому же, вряд ли есть на земле человек, который хорошо знал бы все элементы.

В настоящее издание "Популярной библиотеки химических элементов" вошли материалы обо всех химических элементах, открытых до 1 января 1983 г.; здесь читатель найдет сведения об истории открытия, физических и химических свойствах, важнейших соединениях, методах получения, областях применения и потенциальных возможностях каждого из элементов в эпоху научно-технической революции.

"Популярная библиотека химических элементов" предназначена прежде всего тем, кто учится, и тем, кто учит: школьникам-старшеклассникам и студентам, учителям, преподавателям вузов и техникумов. Это издание может

быть также полезно широкому кругу химиков и инженерно-технических работников как средство предварительного ознакомления с каждым конкретным элементом. Прежде всего это касается редких, рассеянных и искусственно полученных элементов.

В книге помимо основных сведений о каждом элементе содержится информация о неожиданных применениях элементов и соединений, минералах, изотопах, любопытных или курьезных фактах из истории элементов. В историческую часть многих разделов включены фрагменты документов, писем и высказываний выдающихся ученых о роли того или иного элемента в жизни человечества. Особенно широко, что естественно для такой книги, представлены работы первооткрывателя периодической системы элементов гениального русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева.

В основу "Популярной библиотеки химических элементов" — и первых изданий, и этого тоже — положены публикации научно-популярного журнала Академии наук СССР "Химия и жизнь".

Первое издание "Библиотеки" (1971—1974) было предпринято в связи со 100-летием периодического закона химических элементов.

Во втором (1977 г.) издании были обновлены практически все материалы. Включены были также материалы о вновь открытых элементах № 106 и 107.

Нынешнее — третье — издание в основном аналогично второму, внесены лишь частные уточнения и дополнения. Названия соединений, как и в предыдущих изданиях, даны в соответствии с русской номенклатурой неорганических соединений. Для молодых читателей, привыкших к оксидам, гидроксидам, пероксидам и прочим атрибутам международной номенклатуры, напомним, что закисью и окисью называются оксиды соответственно в низшей и высшей степенях окисления, а гидроокиси — то же самое, что гидроксиды, перекиси — пероксиды и т. д.

В издание впервые включен справочный аппарат: таблицы "Константы и свойства", таблицы перевода единиц измерения в интернациональную систему СИ, именной указатель. Эти материалы помещены в конце второй книги.

ЗАКОН МЕНДЕЛЕЕВА — ЗАКОН ПРИРОДЫ

1 марта 1969 г. исполнилось 100 лет со дня открытия одного из величайших законов современного естествознания — периодического закона химических элементов.

В этот день в 1869 г., молодой, тогда мало известный русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев разослал многим ученым-химикам разных стран небольшой печатный листок, скромно озаглавленный: «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве».

Современники еще не подозревали, что в науке совершилось великое историческое событие: в необозримый хаос разрозненных сведений о природе и свойствах химических элементов и их соединений вошли ясность и порядок, преобразовав древнюю химию из эмпирического искусства в строгую и точную науку.

История — сурова. Она придирчиво сортирует все, что найдено и создано человеком. Очень немногое она хранит в течение века. Удивительная и привычная простота и четкость менделеевской таблицы из школьного учебника наших дней скрывает теперь от нас ту непостижимую, гигантскую, кропотливую работу по освоению и переработке всего, что было найдено и познано до Менделеева, которую пришлось ему выполнить, чтобы стала возможной и осуществимой гениальная интуитивная догадка о существовании в мире закона периодичности свойств элементов.

Вопрос о методе работы гения, конечно, очень интересен и важен. Много серьезных научных исследований было посвящено истории открытия Менделеева. Если поверить ему самому, то все было очень просто: нужно было только расположить все элементы в ряд по возрастанию их атомных весов — и периодическая повторяемость их химических свойств сразу себя наглядно проявила. Для этого достаточно быть хорошим химиком, знать химию.

Так ли это было на самом деле? Вряд ли. Скромность великого ученого может ввести в заблуждение.

Мы теперь знаем 107 элементов — от водорода до 107-го, еще безымянного. В 1869 г. на своем первом листочке Менделеев разместил всего только 63 элемента, но уже и тогда оставил четыре пустых места. А из всех этих известных тогда элементов достаточно хорошо изученными, такими, у которых были надежно определены атомные веса (как мы их знаем теперь), можно считать всего только 48 элементов... Атомный вес всех остальных элементов был известен химикам времен Менделеева неточно или неверно. Совокупность всех знаний об элементах в то время не могла привести «хорошего химика» к периодичности.

Расположив элементы в ряд по возрастанию неверных (о чем тогда никто не знал) значений атомных весов, ни один химик в мире не мог бы обнаружить никакой общей закономерности в их свойствах, тем более что о существовании еще не известных элементов в те времена вообще никто не мог подозревать.

У Менделеева были предшественники. Много больших и славных ученых, заслуженно ставших известными за свои попытки установить закономерность в мире химических элементов, искали истину. Они много сделали для подготовки открытия великого закона природы, много важных отдельных закономерностей было ими подмечено. Но великая тайна осталась для них недоступной.

Все они хорошо знали химию, но этого было мало. Они не подозревали, что во всей необъятной сложности сведений, накопленных наукой, есть «пустые места» и грубые ошибки. Эти пустые места и грубые ошибки нельзя было преодолеть без периодического закона — а закон нельзя было вывести, пока были пустые места и грубые ошибки. Его нельзя было открыть, опираясь только на известное. Нужна была прозорливость гения, способного почувствовать великий порядок в видимом хаосе уже познанных свойств вещества. Нужна была непостижимая способность к обобщению, чтобы в бесконечном многообразии увидеть всеобъемлющую простоту закона. Нужна была могучая интуиция, продвигающая познание за пределы известного. Нужна и великая научная смелость. В науку должен был прийти Менделеев.



ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ
МЕНДЕЛЕЕВ

Фотография 1869 г.

Немало законов природы открыто человеком. Они различны и по объему познанного, и по тому, в каких областях познания мира они действенны. Их трудно сравнивать между собой. Но есть все же непреложный критерий сравнения: законы можно сравнивать по самому главному — по возможности предсказания нового, предвидения неизвестного.

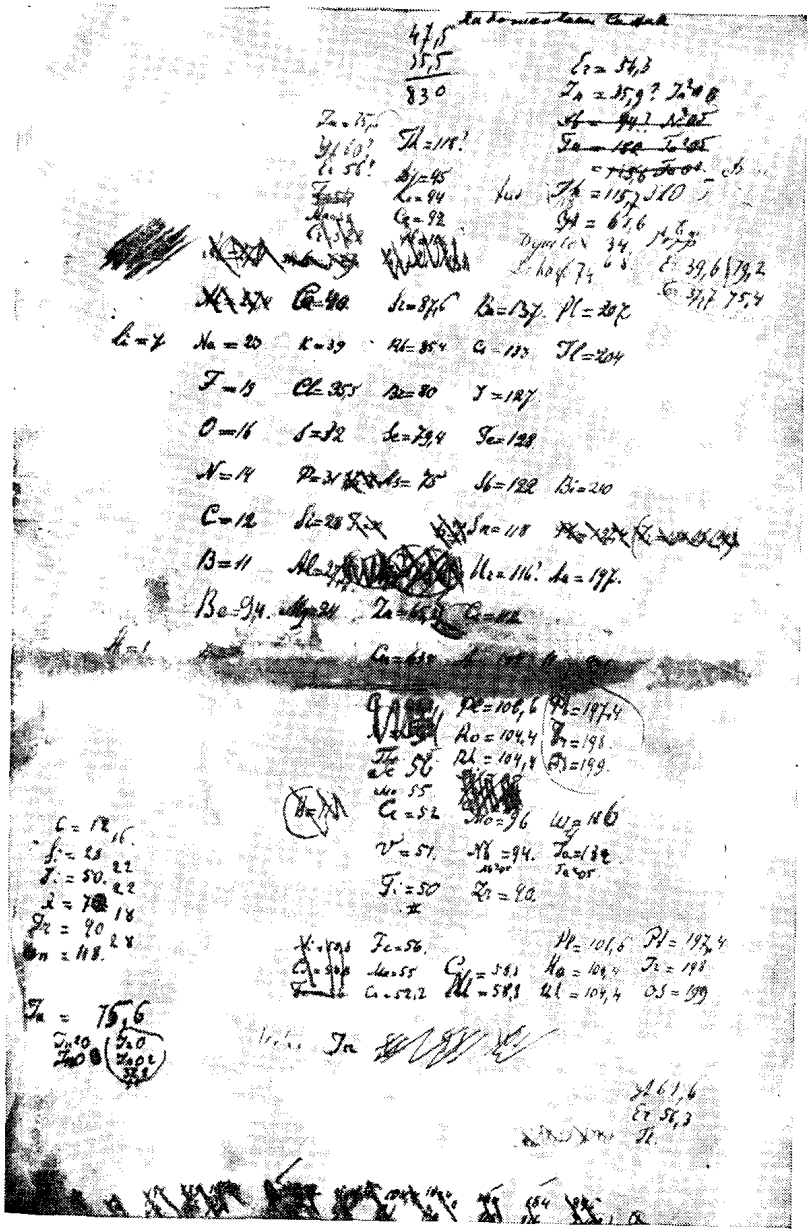
Закон Менделеева в этом не имеет равных себе. Даже при самой первой формулировке закона — при составлении первого варианта периодической таблицы — Менделеев должен был основывать размещение элементов в таблице на предсказаниях, вытекающих из самого периодического закона. Это — яркий пример диалектической логики познания.

Для того чтобы расположить химические элементы на самом первом листочке в соответствии с периодическим законом и построить свою первую периодическую таблицу, Менделеев оставил в ней **пустые** места и принял **новые** значения атомных весов для многих элементов. По существу уже это было предсказанием.

Эти пустые места и исправленные значения атомных весов, определяющие положение химических элементов в системе, были абсолютно недопустимы с точки зрения химика прошлого столетия и абсолютно необходимы для установления периодического закона.

Чтобы решиться на столь далеко идущие предсказания, каждое из которых должно быть доказано, нужна страстная вера в истинность, в свою правоту, нужны непревзойденная решимость и смелость. Это и отличает Менделеева от всех его предшественников, которые не соглашались с ним или оспаривали приоритет открытия. Никто из них не смог подняться до возможности предсказания. Лотар Мейер, видный немецкий исследователь, ближе других подошедший к обнаружению естественного закона химических элементов, критикуя взгляды Менделеева, считал, что вообще «было бы поспешно изменять доныне принятые атомные веса на основании столь непрочного исходного пункта», имея в виду периодический закон.

Почти 40 лет работал Менделеев над открытием периодического закона и над его развитием. Основываясь на своей уверенности в его истинности, в том, что это подлинный закон природы, Менделеев сам предсказал существование двенадцати новых неизвестных науке элементов,



Первый набросок таблицы Менделеева, 1869 г.

о которых никто в мире до него и подозревать не мог. Он не только подробно описал свойства некоторых элементов и свойства их соединений, но даже предсказал те способы, при помощи которых они впоследствии будут найдены. Интересно, что уже в первом издании «Основ химии» Менделеев предусмотрел пять свободных мест за ураном в конце таблицы, как будто почти за 100 лет предвидел открытие трансуранов.

Уже только предсказания Менделеева стали великой задачей для химии на будущее. Указан был путь направленного поиска. Химики после Менделеева знали, где и как искать неизвестное. Он научил химию предвидеть. Много больших ученых, пользуясь методом Менделеева, следовали его примеру и тоже предсказывали и описывали неизвестные, еще не найденные элементы. Все предсказанное на основе периодического закона самим Менделеевым и его последователями — все новые элементы, все подтвердилось. История науки не знает другого подобного триумфа.

Но не только в открытии нового заключался научный завет, оставленный Менделеевым науке. Он поставил перед наукой еще более грандиозную задачу.

Менделеев открыл новый закон природы. Вместо разрозненных, не связанных между собою веществ перед наукой встала единая стройная система, объединившая в единое целое все элементы Вселенной. Открытие взаимной связи между всеми элементами, между их физическими и химическими свойствами поставило научно-философскую проблему огромной важности: эта взаимная связь, это единство должны быть объяснены.

Исследования Менделеева дали прочный и надежный фундамент попыткам объяснить строение атома: после открытия периодического закона стало ясно, что атомы всех элементов должны быть построены «по единому плану», что в их устройстве должна быть отображена периодичность свойств элементов.

Только та модель атома могла иметь право на признание и развитие, которая приближала бы науку к пониманию загадки положения элемента в таблице Менделеева. Величайшие ученые нашего столетия, решая эту большую проблему, раскрыли строение атома — так закон Менделеева оказал огромное влияние на развитие всех современных знаний о природе вещества.

Все успехи химии наших дней, успехи атомной и ядерной физики, включая атомную энергетику и синтез искусственных элементов, стали возможными лишь благодаря периодическому закону. В свою очередь успехи атомной физики, появление новых методов исследования, развитие квантовой механики расширили и углубили сущность периодического закона.

За истекшее столетие закон Менделеева — подлинный закон природы — не только не устарел и не утратил своего значения. Наоборот, развитие науки показало, что его значение до конца еще не познано и не завершено, что оно много шире, чем мог предполагать его творец, чем думали до недавнего времени ученые. Недавно установлено, что закону периодичности подчиняется не только строение внешних электронных оболочек атома, но и тонкая структура атомных ядер. По-видимому, и те закономерности, которые управляют сложным и во многом непонятым миром элементарных частиц, также имеют в своей основе периодический характер.

И теперь, спустя долгие годы, по-прежнему справедливы полные достоинства слова самого Менделеева: «...вышеизложенное содержит далеко не все то, что увидели до сих пор через телескоп периодического закона в безграничной области химических эволюций, и тем паче не все то, что можно еще увидеть».

Столетие со дня открытия периодического закона наша страна и весь мир отмечали как торжественный научный праздник в честь Дмитрия Ивановича Менделеева, великого русского химика, гениального ученого и мыслителя, великого патриота, заслуги которого перед наукой, перед промышленностью, перед родиной и всем человечеством только в наше время могут быть осознаны во всем их величии.

И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ

1969 г.

ВОДОРОД



Обычно, чтобы подчеркнуть значение того или иного элемента, говорят: если бы его не было, то случилось бы то-то и то-то. Но, как правило, это не более чем риторический прием. А вот водорода может когда-нибудь действительно не стать, потому что он непрерывно сгорает в недрах звезд, превращаясь в инертный гелий. И когда запасы водорода иссякнут, жизнь во Вселенной станет невозможной — и потому, что погаснут солнца, и потому, что не станет воды...

Водород и Вселенная

Когда-то люди обожествляли Солнце. Но теперь оно стало объектом точных исследований, и мы редко задумываемся о том, что само наше существование целиком и полностью зависит от происходящих на нем процессов.

Каждую секунду Солнце излучает в космическое пространство энергию, эквивалентную примерно 4 млн. т массы. Эта энергия рождается в ходе слияния четырех ядер водорода, протонов, в ядро гелия; реакция идет в несколько стадий, а ее суммарный результат записывается вот таким уравнением

$$4\,{}^{1}_{1}H^{+} \rightarrow {}^{4}_{2}He^{2+} + 2e^{+} + 26{,}7\ \text{Мэв}.$$

Много это или мало — 26,7 Мэв на один элементарный акт? Очень много: при «сгорании» 1 г протонов выделяется в 20 млн. раз больше энергии, чем при сгорании 1 г каменного угля. На Земле такую реакцию еще никто не наблюдал: она идет при температуре и давлении, существующих лишь в недрах звезд и еще не освоенных человеком.

Мощность, эквивалентную ежесекундной убыли массы в 4 млн. т, невозможно представить: даже при мощнейшем термоядерном взрыве в энергию превращается всего около 1 кг вещества. Но если отнести всю излучаемую Солнцем энергию к его полной массе, то выяснится невероятное: удельная мощность Солнца окажется ничтожно малой — много меньше, чем мощность такого «тепловыделяющего

Генри Кавендиш (1731—1810) — английский химик и физик, один из основоположников химии газов. В 1766 г. он получил в чистом виде водород и углекислый газ и измерил их плотность; спустя 23 года определил точный состав воздуха и воды. Труды Кавендиша по электричеству не нашли признания при жизни ученого — лишь через 69 лет после смерти Кавендиша были опубликованы его интересные работы в этой области



устройства», как сам человек. И расчеты показывают, что Солнце будет светить, не ослабевая, еще по меньшей мере 30 млрд. лет.

Что и говорить, на наш век хватит.

Наше Солнце по меньшей мере наполовину состоит из водорода. Всего на Солнце обнаружено 69 химических элементов, но водород — преобладает. Его в 5,1 раза больше, чем гелия, и в 10 тыс. раз (не по весу, а по числу атомов) больше, чем всех металлов, вместе взятых. Этот водород расходуется не только на производство энергии. В ходе термоядерных процессов из него образуются новые химические элементы, а ускоренные протоны выбрасываются в околосолнечное пространство.

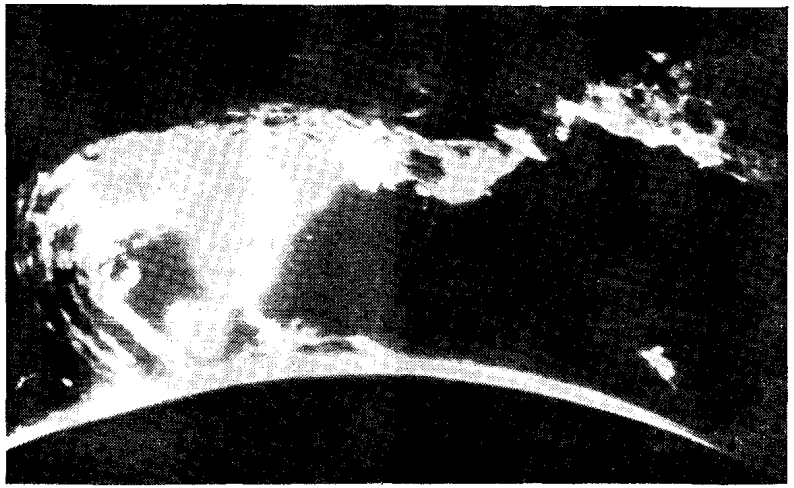
Последнее явление, получившее название «солнечного ветра», было открыто сравнительно недавно во время исследования космического пространства с помощью искусственных спутников. Оказалось, что особенно сильные порывы этого «ветра» возникают во время хромосферных вспышек. Достигнув Земли, поток протонов, захваченный ее магнитным полем, вызывает полярные сияния и нарушает радиосвязь, а для космонавтов «солнечный ветер» представляет серьезную опасность.

Но только ли этим ограничивается воздействие на Землю потока ядер солнечного водорода? По-видимому, нет. Во-первых, поток протонов рождает вторичное космическое излучение, достигающее поверхности Земли; во-вторых, магнитные бури могут влиять на процессы жизнедеятельности; в-третьих, захваченные магнитным полем Земли ядра водорода не могут не сказываться на ее массообмене с космосом.

Судите сами: сейчас в земной коре из каждых 100 атомов 17 — это атомы водорода. Но свободного водорода на Земле практически не существует: он входит в состав воды, минералов, угля, нефти, живых существ... Только вулканические газы иногда содержат немного водорода, который в результате диффузии рассеивается в атмосфере. А так как средняя скорость теплового движения молекул водорода из-за их малой массы очень велика — она близка ко второй космической скорости,— то из слоев атмосферы эти молекулы улетают в космическое пространство.

Но если Земля теряет водород, то почему она не может его получать от того же Солнца? Раз «солнечный ветер» — это ядра водорода, которые захватываются магнитным полем Земли, то почему бы им на ней не остаться?

Более половины массы Солнца состоит из водорода. Этот элемент служит топливом, позволяющим Солнцу светить миллиарды лет



Ведь в атмосфере Земли есть кислород; реагируя с залетевшими ядрами водорода, он свяжет их, и космический водород рано или поздно выпадет на поверхность планеты в виде обыкновенного дождя. Более того, расчет показывает, что масса водорода, содержащегося в воде всех земных океанов, морей, озер и рек, точно равна массе протонов, занесенных «солнечным ветром» за всю историю Земли. Что это — простое совпадение?

...Мы должны сознавать, что наше Солнце, наше водородное Солнце,— это лишь заурядная звезда во Вселенной, что существует неисчислимое множество подобных звезд, удаленных от Земли на сотни, тысячи и миллионы световых лет. И кто знает — может быть именно в диапазоне радиоизлучения межзвездного водорода (запомните — 21 сантиметр!) человечеству впервые удастся связаться с иноземными цивилизациями... Как говорится, поживем — увидим.

Водород и жизнь

Еще раз о том, что нелепо говорить: «Если бы в природе не было того-то, то не было бы того и этого». Дело в том, что картина мира, которую мы имеем возможность сейчас наблюдать, сложилась именно в результате того, что существует в действительности...

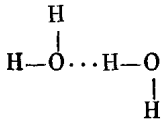
Скажем, писатели любят населять планеты, где вместо воды — фтористый водород или аммиак, а основой жизни служит не углерод, а кремний. Но почему же «кремниевая» жизнь не существует на нашей планете, где кремния хоть отбавляй? Не потому ли, что кремний — просто неподходящая основа для жизни?

Однако если и углероду, и кислороду изощренная человеческая фантазия иногда все же находит замену, то ничто не сможет заменить водород. Дело в том, что у всех элементов есть аналоги, а у водорода — нет. Ядро этого атома — элементарная частица, и это не может не сказываться на свойствах атома.

Любой атом, за исключением атома водорода, в обычных условиях не может лишиться всех электронов: у него остается хотя бы еще одна электронная оболочка, и эта оболочка, несущая отрицательные заряды, экранирует ядро. А вот ион водорода — это «голый», положительно заряженный протон, и он может притягиваться к электрон-

ным оболочкам других атомов, испытывая при этом не особенно сильное отталкивание от ядра.

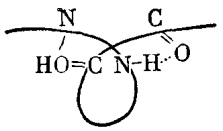
И вот что получается. Скажем, в молекуле воды обе валентности атома кислорода насыщены и, казалось бы, между двумя молекулами никакой дополнительной связи возникнуть не может. Но когда атом водорода одной молекулы воды приближается к атому кислорода другой молекулы, то между протоном и электронной оболочкой кислорода начинает действовать сила дополнительного притяжения, и образуется особая, так называемая водородная связь



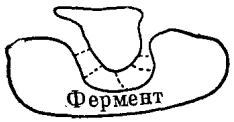
Такие связи раз в двадцать слабее обычных, но все же роль их огромна. Взять, к примеру, ту же самую воду: многие ее удивительные свойства определяются именно необычайно развитыми водородными связями. Попробуйте хотя бы предсказать ее температуру плавления, основываясь на константах соединений водорода с соседями кислорода по периодической системе — азотом и фтором или аналогами — серой и селеном.

Аммиак плавится при −77,7° С, фтористый водород при − 92,3° С; следовательно, вода, вроде бы, должна иметь промежуточную температуру плавления около −85° С. Селенистый водород плавится при −64° С, сероводород при −82,9° С; следовательно, точка плавления воды, как аналогичного производного с меньшим молекулярным весом, должна быть еще ниже... Но нет, ее действительная температура плавления оказывается почти на сотню градусов выше предсказанной теоретически, и виной тому — слабые, но многочисленные межмолекулярные водородные связи, которые кислород в силу специфического строения электронной оболочки способен образовывать в значительно большей мере, чем азот, фтор, сера или селен.

Водородные связи лежат в основе самых тонких явлений жизнедеятельности. Например, именно благодаря этим связям ферменты способны специфически распознавать вещества, реакции которых они ускоряют. Дело в том, что белковая цепь каждого фермента имеет строго определенную пространственную конфигурацию, закрепленную множеством внутримолекулярных водородных связей между группировками атомов C=O и N−H



В свою очередь молекула вещества имеет группировки, способные давать водородные связи с определенным участком молекулы фермента — так называемым активным центром



В результате внутримолекулярные связи в этом веществе ослабевают, и фермент буквально «раскусывает» молекулу



Но этим не ограничивается роль слабых водородных связей в процессах жизнедеятельности. Именно благодаря этим связям происходит точное копирование молекулы ДНК, передающей из поколения в поколение всю генетическую информацию; водородные связи определяют специфичность действия многих лекарственных препаратов; ответственны они за вкусовые ощущения, и за способность наших мышц сокращаться... Одним словом, в живой природе атом водорода действительно незаменим.

Водород и наука

В самом конце XVIII и начале XIX в. химия вступила в период установления количественных закономерностей: в 1803 г. Джон Дальтон сформулировал закон кратных отношений (вещества реагируют между собой в весовых отношениях, кратных их химическим эквивалентам). Тогда же им была составлена первая в истории химической нау-

ки таблица относительных атомных весов элементов. В этой таблице на первом месте оказался водород, а атомные веса других элементов выражались числами, близкими к целым.

Особое положение, которое с самого начала занял водород, не могло не привлечь внимания ученых, и в 1811 г. химики смогли ознакомиться с гипотезой Уильяма Праута, развившего идею философов древней Греции о единстве мира и предположившего, что все элементы образованы из водорода как из самого легкого элемента. Прауту возражал Йенс Якоб Берцелиус, как раз занимавшийся уточнением атомных весов: из его опытов следовало, что атомные веса элементов не находятся в целочисленных отношениях к атомному весу водорода. «Но,— возражали сторонники Праута,— атомные веса определены еще недостаточно точно» — и в качестве примера ссылались на эксперименты Жана Стаса, который в 1840 г. исправил атомный вес углерода с 11,26 (эта величина была установлена Берцелиусом) на 12,0.

И все же привлекательную гипотезу Праута пришлось на время оставить: вскоре тот же Стас тщательными и не подлежащими сомнению исследованиями установил, что, например, атомный вес хлора равен 35,45, т. е. никак не может быть выражен числом, кратным атомному весу водорода...

Но вот в 1869 г. Дмитрий Иванович Менделеев создал свою периодическую классификацию элементов, положив в ее основу атомные веса элементов как их наиболее фундаментальную характеристику. И на первом месте в системе элементов, естественно, оказался водород.

С открытием периодического закона стало ясно, что химические элементы образуют единый ряд, построение которого подчиняется какой-то внутренней закономерности. И это не могло вновь не вызвать к жизни гипотезу Праута — правда, в несколько измененной форме: в 1888 г. Уильям Крукс предположил, что все элементы, в том числе и водород, образованы путем уплотнения некоторой первичной материи, названной им протилом. А так как протил, рассуждал Крукс, по-видимому, имеет очень малый атомный вес, то отсюда понятно и возникновение дробных атомных весов.

Против этой гипотезы Менделеев возражал: «...дайте что-либо индивидуализированное и станет легко понять

возможность видимого многообразия. Иначе — единое как же даст множество?» То есть, по мнению создателя периодической системы, один сорт частиц не может служить основой для построения системы элементов, обладающих столь разнообразными свойствами.

Но вот что любопытно. Самого Менделеева необычайно занимал вопрос: а почему периодическая система должна начинаться именно с водорода? Что мешает существованию элементов с атомным весом, меньше единицы? И в качестве такого элемента в 1905 г. Менделеев называет... «мировой эфир». Более того, он помещает его в нулевую группу над гелием и рассчитывает его атомный вес — 0,000001! Инертный газ со столь малым атомным весом должен быть, по мнению Менделеева, всепроникающим, а его упругие колебания могли бы объяснить световые явления...

Увы, этому предвидению великого ученого не было суждено сбыться. Но Менделеев был прав в том отношении, что элементы не построены из тождественных частиц: мы знаем теперь, что они построены из протонов, нейтронов и электронов.

Но позвольте, воскликнете вы, ведь протон — это ядро атома водорода. Значит Праут был все-таки прав?

Да, он действительно был по-своему прав. Но это была, если можно так выразиться, преждевременная правота, потому что в то время ее нельзя было ни по-настоящему подтвердить, ни по-настоящему опровергнуть...

Впрочем, сам водород сыграл в истории развития научной мысли еще немалую роль. В 1913 г. Нильс Бор сформулировал свои знаменитые постулаты, объяснившие на основе квантовой механики особенности строения атома и внутреннюю сущность закона периодичности. И теория Бора была признана потому, что рассчитанный на ее основе спектр водорода полностью совпал с наблюдаемым.

И все же история идеи, высказанной более 150 лет назад, еще не окончена. Одна из головоломнейших задач, стоящих перед сегодняшней наукой, заключается в том, чтобы найти закономерность в свойствах так называемых элементарных частиц, которых сейчас насчитывается уже много десятков. Ученые делают попытки свести их в своеобразную периодическую систему, но разве это не указывает на то, что все-таки существуют какие-то «кирпичи мироздания», из которых и построены все элементарные

частицы,— и атомы, и молекулы, и мы с вами, в конце концов?

Физики предположили, что такие частицы существуют, и назвали их кварками. Правда, кварки оказались довольно своеобразными кирпичами мироздания: в свободном виде их получить нельзя. Почему — это уже другой разговор. Для нас сейчас важно, что мысль о частицах, из которых построено все, осталась такой же привлекательной, как и два тысячелетия, и полтора века назад.

Идея единства мира живет и развивается, и наступит время, когда она получит свое логическое завершение.

Водород и практика

Сразу же оговоримся: в отличие от «науки», как области чистых идей, «практикой» мы назовем все, что служит практической деятельности человека — пусть это даже будет деятельность ученого-экспериментатора.

Химик имеет дело с водородом прежде всего как с веществом, обладающим свойствами идеального восстановителя.

Но откуда взять водород? Конечно, проще всего из баллона. Из зеленого баллона с красной надписью «Водород» и с вентилем с «левой» резьбой (горючий газ!). Но если баллона под руками нет?

Водород можно получать взаимодействием металлов с кислотами:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Но этот водород не может быть идеально чистым, потому что нужны идеально чистые металл и кислота. Чистый водород получал еще Лавуазье, пропуская пары воды через раскаленный на жаровне ружейный ствол:

$$4H_2O + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow.$$

Но и этот способ не слишком удобен, хотя в современной лаборатории можно обойтись кварцевой трубкой, наполненной железными стружками и нагреваемой в электропечи.

Электролиз! Дистиллированная вода, в которую для повышения электропроводности добавлено немного серной кислоты, разлагается при прохождении постоянного тока:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

К вашим услугам — водород почти идеальной чистоты, его нужно только освободить от мельчайших капелек воды. (В промышленности в воду добавляют щелочь, а не кислоту — чтобы не разрушалась металлическая аппаратура.)

А теперь будем медленно пропускать этот водород через воду, в которой взмучен хлористый палладий. Почти сразу начнется восстановление, и осадок почернеет — получится палладиевая чернь

$$PdCl_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2HCl.$$

Палладиевая чернь — прекрасный катализатор для гидрирования разнообразных органических соединений. А катализатор тут нужен потому, что молекулярный водород весьма инертен: даже с кислородом при обычных условиях он реагирует необычайно медленно. Ведь сначала молекула водорода должна диссоциировать на атомы, а для этого на каждый моль водорода (т. е. всего на 2 г!) нужно затратить 104 ккал. А вот на поверхности катализатора этот процесс идет с гораздо меньшими затратами энергии, водород резко активизируется.

Пожалуй, не стоит много говорить о роли катализаторов в современной химической технологии: в их присутствии проводится подавляющее большинство процессов. И важнейший среди них — синтез аммиака из водорода и атмосферного азота:

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3.$$

При этом водород добывают или из воды и метана по так называемой реакции конверсии

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2,$$

или расщепляя природные углеводороды по реакции, обратной реакции гидрирования:

$$CH_3{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2.$$

Синтетический аммиак незаменим в производстве азотных удобрений. Но водород нужен не только для получения аммиака. Превращение жидких растительных жиров в твердые заменители животного масла, преобразование твердых низкокачественных углей в жидкое топливо и многие другие процессы происходят с участием элементного водорода. Выходит, что водород — это пища и для человека, и для растений, и для машин...

Но вернемся в лабораторию. Здесь водород применяют не только в чистом виде, но и в виде его соединений с металлами — например алюмогидрида лития $LiAlH_4$, боргидрида натрия $NaBH_4$. Эти соединения легко и специфически восстанавливают определенные группировки атомов в органических веществах:



Изотопы водорода — дейтерий (^2H или D) и тритий (^3H или T) — позволяют изучать тончайшие механизмы химических и биохимических процессов. Эти изотопы используют как «метки», потому что атомы дейтерия и трития сохраняют все химические свойства обычного легкого изотопа — протия — и способны подменять его в органических соединениях. Но дейтерий можно отличить от протия по массе, а тритий — и по радиоактивности. Это позволяет проследить судьбу каждого фрагмента меченой молекулы.

Водород и будущее

Слова «дейтерий» и «тритий» напоминают нам о том, что сегодня человек располагает мощнейшим источником энергии, высвобождающейся при реакции

$$^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n + 17{,}6 \text{ Мэв}.$$

Эта реакция начинается при 10 млн. градусов и протекает за ничтожные доли секунды при взрыве термоядерной бомбы, причем выделяется гигантское по масштабам Земли количество энергии.

Водородные бомбы иногда сравнивают с Солнцем. Однако мы уже видели, что на Солнце идут медленные и стабильные термоядерные процессы. Солнце дарует нам жизнь, а водородная бомба — сулит смерть...

Но когда-нибудь настанет время — и это время не за горами,— когда мерилом ценности станет не золото, а энергия. И тогда изотопы водорода спасут человечество от надвигающегося энергетического голода: в управляемых термоядерных процессах каждый литр природной воды будет давать столько же энергии, сколько ее дают сейчас 300 л бензина. И человечество будет с недоумением вспоминать, что было время, когда люди угрожали друг другу животворным источником тепла и света...

ПРОТИЙ, ДЕЙТЕРИЙ, ТРИТИЙ... Физические и химические свойства изотопов всех элементов, кроме водорода, практически одинаковы: ведь для атомов, ядра которых состоят из нескольких протонов и нейтронов, не так уж и важно — одним нейтроном меньше или одним нейтроном больше. А вот ядро атома водорода — это один-единственный протон, и если к нему присовокупить нейтрон, масса ядра возрастет почти вдвое, а если два нейтрона — втрое. Поэтому легкий водород (протий) кипит при минус 252,6° С, а температура кипения его изотопов отличается от этой величины на 3,2° (дейтерий) и 4,5° (тритий). Для изотопов это очень большое различие!

Удивительные изотопы распространены в природе неодинаково: один атом дейтерия приходится примерно на 7000, а один атом бета-радиоактивного трития — на миллиард миллиардов атомов протия. Искусственным путем получен еще один, крайне неустойчивый изотоп водорода — ^4H.

ТОЧНОСТЬ — ПРЕЖДЕ ВСЕГО. Относительная масса легкого изотопа водорода определена прямо-таки с фантастической точностью: 1,007276470 (если принять массу изотопа углерода ^{12}C равной 12,0000000). Если бы с такой точностью была измерена, к примеру, длина экватора, то ошибка не превысила бы 4 см!

Но зачем нужна такая точность? Ведь каждая новая цифра требует от экспериментаторов все больших и больших усилий... Секрет раскрывается просто: ядра протия, протоны, принимают участие во многих ядерных реакциях. А если известны массы реагирующих ядер и массы продуктов реакции, то, пользуясь формулой $E=mC^2$, можно рассчитать ее энергетический эффект. А так как энергетические эффекты даже ядерных реакций сопровождаются лишь незначительным изменением массы, то и приходится эти массы измерять как можно точнее.

ПЕРВАЯ ИЛИ СЕДЬМАЯ? Какое место должен занимать водород в периодической системе? Казалось бы, нелепый вопрос: конечно, первое! Да, но в какую группу его поместить? Долгое время водород располагали над литием, поскольку у него один валентный электрон, как и у всех одновалентных металлов. (Кстати, и теплопроводность водорода для газа необычайно велика — молекулы водорода движутся значительно быстрее молекул других газов и поэтому интенсивнее переносят тепло.)

В современной таблице элементов водород помещают в VII группу, над фтором. Дело в том, что логика закона периодичности требует, чтобы заряд ядер элементов-аналогов первых трех периодов различался на восемь единиц; поэтому водород (порядковый

номер 1) нужно рассматривать как аналог фтора (порядковый номер 9), а не как аналог лития (порядковый номер 3). И все же нужно помнить, что аналогия тут не полная: хотя водород, как и фтор, способен давать соединения с металлами (гидриды), ион водорода — это протон, голая элементарная частица, и его вообще нельзя сравнивать ни с какими другими ионами.

ЩЕЛОЧЬ ИЛИ КИСЛОТА? Вещества, отщепляющие в растворах ион водорода, протон, называются кислотами, а присоединяющие этот ион — щелочами. Концентрация протонов характеризует реакцию среды: в 1 л нейтрального водного раствора, как и в 1 л чистой воды, содержится 10^{-7} грамм-ионов водорода; если концентрация протонов выше, среда приобретает кислую реакцию, а если ниже — щелочную. (Логарифм этой концентрации, взятый с противоположным знаком,— «водородный показатель», или pH.)

Однако следует помнить, что свободных протонов в водных растворах нет и не может быть: ядро атома водорода настолько мало, что оно как бы внедряется в электронную оболочку воды и образует особое соединение — ион оксония:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+.$$

Впрочем, дело тут обстоит скорее наоборот — не ион оксония образуется потому, что протон отщепляется от кислоты, а кислота диссоциирует потому, что образуется ион оксония. Поэтому схему диссоциации, скажем, хлористого водорода, следует записать так:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-.$$

Это значит, что вода при растворении в ней хлористого водорода ведет себя как щелочь (она присоединяет протон); если же в ней растворяется, например, аммиак, то вода выступает уже в роли кислоты:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

Одним словом — все в мире относительно...

ЧУДЕСА ОККЛЮЗИИ. Представьте себе такой опыт. В приборе для электролиза воды катод изготовлен в виде пластинки. Вы включаете ток, и... пластинка сама собой начинает изгибаться! Секрет этого фокуса заключается в том, что пластинка изготовлена из палладия и с одной стороны покрыта слоем лака. При электролизе на нелакированной стороне пластинки выделяется водород и тотчас же растворяется в металле; а так как при этом объем палладия увеличивается, то возникает усилие, изгибающее пластинку.

Но подождите,— скажете вы,— разве газы растворяются в металлах? Вообще говоря, в этом явлении, называемом окклюзией, нет ничего удивительного. Удивительно другое: в одном объеме палладия растворяется до 850 объемов водорода! Это немногим меньше того количества аммиака, какое может раствориться в одном объеме воды,— а уж какой газ растворяется в воде лучше! Водород же растворяется в воде очень слабо — около 0,02 объема на объем воды.

IN STATU NASCENDI. При сгорании водорода в чистом кислороде развивается температура до 2800° С — такое пламя легко плавит кварц и большинство металлов. Но с помощью водорода можно достичь и еще более высокой температуры, если использовать его не как источник, а как переносчик и концентратор энергии.

Вот как это делается. Струю водорода пропускают через пламя вольтовой дуги. Под действием высокой температуры его молекулы распадаются, диссоциируют на атомы, поглощая большое количество энергии. Образовавшийся атомарный водород соединяется в молекулы не мгновенно: ведь атомы должны прежде отдать запасенную энергию. И если струя атомарного водорода направлена на какую-нибудь твердую поверхность, то именно на ней и происходит соединение атомов в молекулы: выделяется энергия диссоциации, и температура поверхности повышается до 3500—4000° С. С помощью такой атомарно-водородной горелки можно обрабатывать даже самые тугоплавкие металлы.

Атомарный водород рождается не только в пламени дуги: он образуется даже при реакции кислот с металлами. В момент своего выделения (по-латыни — in statu nascendi) водород обладает повышенной активностью, и химики используют его для восстановления органических веществ.

СКОЛЬКО ВСЕГО ВОДОРОДОВ? Мы уже говорили о четырех разновидностях водорода — его изотопах. И все же в природе существует гораздо больше разных «водородов», если говорить не только об атомах этого элемента, но и о его молекулах. Дело в том, что при нормальных условиях молекулярный водород представляет собой смесь двух необычных изомеров — так называемых орто- и параводорода, которые отличаются ориентацией магнитных моментов ядер составляющих их атомов. У ортоводорода эти моменты имеют одинаковую ориентацию, а у параводорода — противоположную; орто- и параизомеры отличаются и своими физическими свойствами. А так как подобные же изомеры есть и у дейтерия, и у трития и так как могут существовать молекулы HD, HT и DT, каждая из которых тоже, по-видимому, может существовать

в виде орто- и параизомеров, то это значит, что существует двенадцать разновидностей молекулярного водорода.

Но и это еще не все. Не так давно ученым удалось получить антиводород — атом, построенный из антипротона и позитрона, а вслед за ним в ускорителях высоких энергий были получены ядра антидейтерия и антитрития. А еще есть мезоатомы, в которых протон или электрон заменены тем или иным мезоном. Их тоже можно рассматривать как своеобразные изотопы водорода...

ПЕРВЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ВОДОРОД. С водородом, как мы знаем, сегодня связаны по меньшей мере три надежды: на термоядерную энергию, на передачу энергии почти без потерь (в сверхпроводящих устройствах при температуре жидкого водорода, а не жидкого гелия) и — как на горючее, безвредное для окружающей среды. И все эти надежды связывают прежде всего с металлическим водородом, т. е. таким водородом, который представляет собой твердое тело, обладающее высокой электропроводностью и другими свойствами металла. Компактный металлический водород должен быть наиболее удобным водородом-топливом. Кроме того, есть теоретические предпосылки, согласно которым металлический водород может существовать и при обычной температуре, оставаясь при этом сверхпроводником.

Металлический водород пытались (и продолжают пытаться) получить разными способами, подвергая обыкновенный твердый водород статическим или динамическим нагрузкам. Первое сообщение о возможном успехе при решении этой важной и сложной проблемы было опубликовано в феврале 1975 г. группой ученых Института физики высоких давлений АН СССР (во главе с академиком Л. Ф. Верещагиным). Осадив на охлажденные до 4,2 К алмазные наковальни тонкий слой водорода и воздействовав на него очень высоким давлением, наблюдали необычное явление.

Электрическое сопротивление водорода уменьшилось в миллионы раз — он перешел в металлическое состояние. Это произошло под статическим давлением порядка 3 млн. атм. Когда же давление начали снижать, то уже примерно при троекратном уменьшении давления (1 млн. атм) происходил обратный переход водорода из металлического состояния в обычное, диэлектрическое. Впрочем, этот факт исследователи не воспринимали как фатальную неудачу, означающую невозможность существования металлического водорода при нормальном давлении. Они надеются, что металлический водород как-то удастся «закалить» и со временем сделать доступным для ученых разных специальностей. И для техники, видимо, тоже.

ГЕЛИЙ



Гелий — подлинно благородный газ. Заставить его вступить в какие-либо реакции пока не удалось. Молекула гелия одноатомна.

По легкости этот газ уступает только водороду, воздух в 7,25 раза тяжелее гелия.

Гелий почти нерастворим в воде и других жидкостях. И точно так же в жидком гелии заметно не растворяется ни одно вещество.

Твердый гелий нельзя получить ни при каких температурах, если не повышать давление.

В истории открытия, исследования и применения этого элемента встречаются имена многих крупных физиков и химиков разных стран. Гелием интересовались, с гелием работали: Жансен (Франция), Локьер, Рамзай, Крукс, Резерфорд (Англия), Пальмиери (Италия), Кеезом, Камерлинг-Оннес (Голландия), Фейнман, Онсагер (США), Капица, Кикоин, Ландау (Советский Союз) и многие другие крупные ученые.

Неповторимость облика атома гелия определяется сочетанием в нем двух удивительных природных конструкций — абсолютных чемпионов по компактности и прочности. В ядре гелия, гелия-4, насыщены обе внутриядерные оболочки — и протонная, и нейтронная. Электронный дублет, обрамляющий это ядро, тоже насыщенный. В этих конструкциях — ключ к пониманию свойств гелия. Отсюда проистекают и его феноменальная химическая инертность и рекордно малые размеры его атома.

Огромна роль ядра атома гелия — альфа-частицы в истории становления и развития ядерной физики. Если помните, именно изучение рассеяния альфа-частиц привело Резерфорда к открытию атомного ядра. При бомбардировке азота альфа-частицами было впервые осуществлено взаимопревращение элементов — то, о чем веками мечтали многие поколения алхимиков. Правда, в этой реакции не ртуть превратилась в золото, а азот в кислород, но это сделать почти так же трудно. Те же альфа-частицы оказались причастны к открытию нейтрона и получению первого искусственного изотопа. Позже с помощью альфа-частиц

были синтезированы кюрий, берклий, калифорний, менделевий.

Мы перечислили эти факты лишь с одной целью — показать, что элемент № 2 — элемент весьма необычный.

Земной гелий

Гелий — элемент необычный, и история его необычна. Он был открыт в атмосфере Солнца на 13 лет раньше, чем на Земле*. Точнее говоря, в спектре солнечной короны была открыта ярко-желтая линия D, а что за ней скрывалось, стало достоверно известно лишь после того, как гелий извлекли из земных минералов, содержащих радиоактивные элементы.

В земной коре насчитывается 29 изотопов, при радиоактивном распаде которых образуются альфа-частицы — высокоактивные, обладающие большой энергией ядра атомов гелия.

В основном земной гелий образуется при радиоактивном распаде урана-238, урана-235, тория и нестабильных продуктов их распада. Несравнимо меньшие количества гелия дает медленный распад самария-147 и висмута. Все эти элементы порождают только тяжелый изотоп гелия — ^{4}He, чьи атомы можно рассматривать как останки альфа-частиц, захороненные в оболочке из двух спаренных электронов — в электронном дублете. В ранние геологические периоды, вероятно, существовали и другие, уже исчезнувшие с лица Земли естественно радиоактивные ряды элементов, насыщавшие планету гелием. Одним из них был ныне искусственно воссозданный нептуниевый ряд.

По количеству гелия, замкнутого в горной породе или минерале, можно судить об их абсолютном возрасте. В основе этих измерений лежат законы радиоактивного распада: так, половина урана-238 за 4,52 млрд. лет превращается в гелий и свинец.

Гелий в земной коре накапливается медленно. Одна тонна гранита, содержащая 2 г урана и 10 г тория, за миллион лет продуцирует всего 0,09 мг гелия — половину кубического сантиметра. В очень немногих богатых ураном

* В 1881 г. об открытии гелия в вулканических газах сообщил итальянский ученый Пальмиери. Однако его сообщение (впоследствии подтвержденное) мало кто из ученых принял всерьез. Вторично земной гелий был открыт Рамзаем в 1895 г.



Гелий на Солнце открыли француз Ж. Жансен, проводивший свои наблюдения в Индии 19 августа 1868 г. и англичанин Дж. Локьер — 20 октября того же года. Письма обоих ученых пришли в Париж в один день и были зачитаны на заседании Парижской Академии наук 26 октября с интервалом в несколько минут. Академики, пораженные столь странным совпадением, приняли постановление выбить в честь этого события золотую медаль

и торием минералах содержание гелия довольно велико — несколько кубических сантиметров гелия на грамм. Однако доля этих минералов в естественном производстве гелия близка к нулю, так как они очень редки.

Природные соединения, в составе которых есть альфа-активные изотопы, — это только первоисточник, но не сырье для промышленного получения гелия. Правда, некоторые минералы, обладающие плотной структурой — самородные металлы, магнетит, гранат, апатит, циркон и другие, — прочно удерживают заключенный в них гелий. Однако большинство минералов с течением времени подвергаются процессам выветривания, перекристаллизации и т. д., и гелий из них уходит.

Высвободившиеся из кристаллических структур гелиевые пузырьки отправляются в путешествие по земной коре. Очень незначительная часть их растворяется в подземных водах. Для образования более или менее концентрированных растворов гелия нужны особые условия, прежде всего большие давления. Другая часть кочующего гелия через поры и трещины минералов выходит в атмосферу. Остальные молекулы газа попадают в подземные

ловушки, в которых скапливаются в течение десятков, сотен миллионов лет. Ловушками служат пласты рыхлых пород, пустоты которых заполняются газом. Ложем для таких газовых коллекторов обычно служат вода и нефть, а сверху их перекрывают газонепроницаемые толщи плотных пород.

Так как в земной коре странствуют и другие газы (главным образом метан, азот, углекислота), и притом в гораздо больших количествах, то чисто гелиевых скоплений не существует. Гелий в природных газах присутствует как незначительная примесь. Содержание его не превышает тысячных, сотых, редко — десятых долей процента. Большая (1,5—10%) гелиеносность метано-азотных месторождений — явление крайне редкое.

Природные газы оказались практически единственным источником сырья для промышленного получения гелия. Для отделения от прочих газов используют исключительную летучесть гелия, связанную с его низкой температурой сжижения. После того как все прочие компоненты природного газа сконденсируются при глубоком охлаждении, газообразный гелий откачивают. Затем его очищают от примесей. Чистота заводского гелия достигает 99,995%.

Запасы гелия на Земле оцениваются в $5 \cdot 10^{14}$ м^3; судя же по вычислениям, его образовалось в земной коре за 2 млрд. лет в десятки раз больше. Такое расхождение теории с практикой вполне объяснимо. Гелий — легкий газ и, подобно водороду (хотя и медленнее), он улетучивается из атмосферы в мировое пространство. Вероятно, за время существования Земли гелий нашей планеты неоднократно обновлялся — старый улетучивался в космос, а вместо него в атмосферу поступал свежий — «выдыхаемый» Землей.

В литосфере гелия по меньшей мере в 200 тыс. раз больше, чем в атмосфере; еще больше потенциального гелия хранится в «утробе» Земли — в альфа-активных элементах. Но общее содержание этого элемента в Земле и атмосфере невелико. Гелий — редкий и рассеянный газ. На 1 кг земного материала приходится всего 0,003 мг гелия, а содержание его в воздухе — 0,00052 объемного процента. Столь малая концентрация не позволяет пока экономично извлекать гелий из воздуха.

Гелий во Вселенной

Недра и атмосфера нашей планеты бедны гелием. Но это не значит, что его мало повсюду во Вселенной. По современным подсчетам 76% космической массы приходится на водород и 23% на гелий; на все прочие элементы остается только 1%! Таким образом, мировую материю можно назвать водородно-гелиевой. Эти два элемента главенствуют в звездах, планетарных туманностях и межзвездном газе.

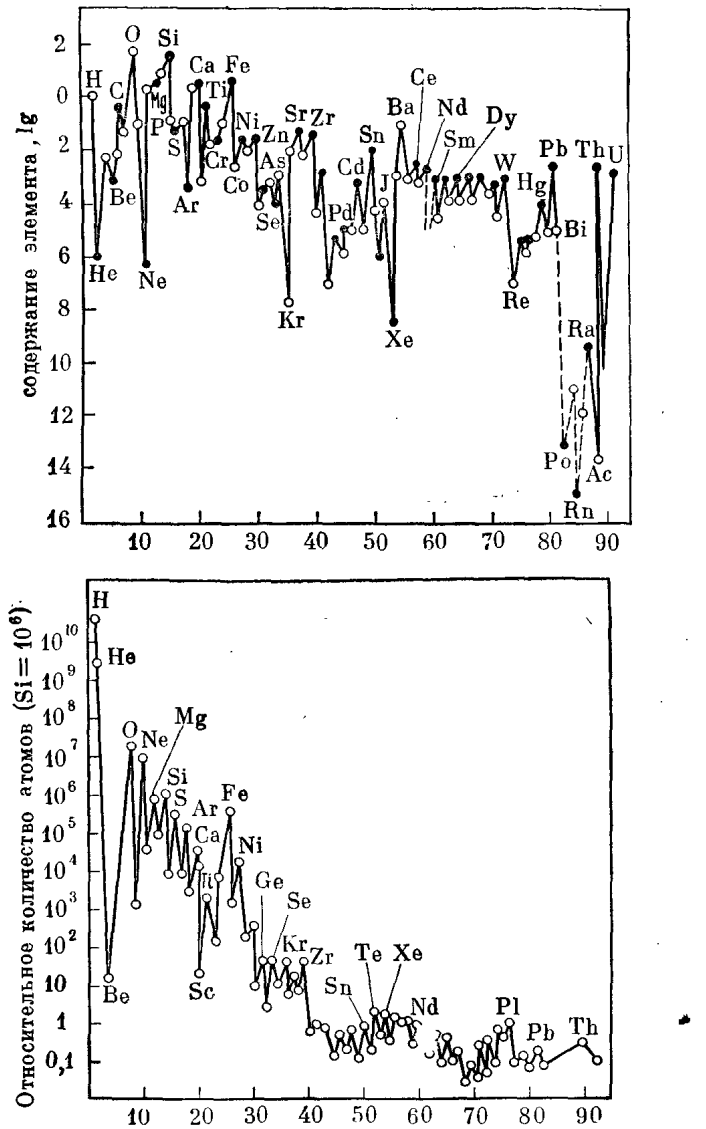
Вероятно, все планеты солнечной системы содержат радиогенный (образовавшийся при альфа-распаде) гелий, а крупные — и реликтовый гелий из космоса. Гелий обильно представлен в атмосфере Юпитера: по одним данным его там 33%, по другим — 17%. Это открытие легло в основу сюжета одного из рассказов известного ученого и писателя-фантаста А. Азимова. В центре повествования — план (возможно, осуществимый в будущем) доставки гелия с Юпитера, а то и заброски на ближайший спутник этой планеты — Юпитер V — армады кибернетических машин на криотронах (о них — ниже). Погрузившись в жидкий гелий атмосферы Юпитера (сверхнизкие температуры и сверхпроводимость — необходимые условия для работы криотронов), эти машины превратят Юпитер V в мозговой центр солнечной системы...

Происхождение звездного гелия было объяснено в 1938 г. немецкими физиками Бете и Вейцзекером. Позже их теория получила экспериментальное подтверждение и уточнение с помощью ускорителей элементарных частиц. Суть ее в следующем.

Ядра гелия синтезируются при звездных температурах из протонов в результате термоядерных процессов, высвобождающих 175 млн. киловатт-часов энергии на каждый килограмм гелия.

Разные циклы реакций могут привести к синтезу гелия.

В условиях не очень горячих звезд, таких, как наше Солнце, преобладает, по-видимому, протонно-протонный цикл. Он складывается из трех последовательно сменяющихся превращений. Вначале соединяются на огромных скоростях два протона с образованием дейтрона — конструкции из протона и нейтрона; при этом отделяются позитрон и нейтрино. Далее соединяются дейтрон с протоном



Кривые распространенности элементов на Земле (вверху) и в космосе. «Космическая» кривая отражает исключительную роль водорода и гелия в мироздании и особое значение гелиевой группировки в строении атомного ядра. Наибольшую относительную распространенность имеют те элементы и те их изотопы, массовое число которых делится на четыре: ^{16}O, ^{20}Ne, ^{24}Mg и т. д.

в легкий гелий с испусканием гамма-кванта. Наконец, реагируют два ядра ^{3}He, преобразуясь в альфа-частицу и два протона. Альфа-частица, обзаведясь двумя электронами, станет потом атомом гелия.

Тот же конечный результат дает более быстрый углеродно-азотный цикл, значение которого в условиях Солнца не очень велико, но на более горячих, чем Солнце, звездах роль этого цикла усиливается. Он складывается из шести ступеней — реакций.

Углерод играет здесь роль катализатора процесса слияния протонов. Энергия, выделяемая в ходе этих превращений, такая же, как и при протонно-протонном цикле — 26,7 Мэв на один атом гелия.

Реакция синтеза гелия — основа энергетической деятельности звезд, их свечения. Следовательно, синтез гелия можно считать праотцом всех реакций в природе, первопричиной жизни, света, тепла и метеорологических явлений на Земле.

Гелий не всегда бывает конечным продуктом звездных синтезов. По теории профессора Д. А. Франк-Каменецкого, при последовательном слиянии ядер гелия образуются ^{8}Be, ^{12}C, ^{16}O, ^{20}Ne, ^{24}Mg, а захват этими ядрами протонов приводит к возникновению других ядер. Для синтеза ядер тяжелых элементов вплоть до трансурановых требуются исключительные сверхвысокие температуры, которые развиваются на неустойчивых «новых» и «сверхновых» звездах.

Известный советский химик А. Ф. Капустинский называл водород и гелий протоэлементами — элементами первичной материи. Не в этой ли первичности скрыто объяснение особого положения водорода и гелия в периодической системе элементов, в частности того факта, что первый период по существу лишен периодичности, характерной для прочих периодов?

Самый, самый...

Атом гелия (он же молекула) — прочнейшая из молекулярных конструкций. Орбиты двух его электронов совершенно одинаковы и проходят предельно близко от ядра. Чтобы оголить ядро гелия, нужно затратить рекордно большую энергию — 78,61 эв. Отсюда — феноменальная химическая пассивность гелия, истинно инертного газа.

За последние 20 лет химикам удалось получить сотни химических соединений тяжелых благородных газов. Однако инертность гелия остается, как и прежде, вне подозрений.

Вычисления показывают, что если бы и был найден путь получения, скажем фторида или окисла гелия, то при образовании они поглотили бы так много энергии, что получившиеся молекулы были бы «взорваны» этой энергией изнутри.

Молекулы гелия неполярны. Силы межмолекулярного взаимодействия между ними крайне невелики — меньше, чем в любом другом веществе. Отсюда — самые низкие значения критических величин, наинизшая температура кипения, наименьшие теплоты испарения и плавления. Что касается температуры плавления гелия, то при нормальном давлении ее вообще нет. Жидкий гелий при сколь угодно близкой к абсолютному нулю температуре не затвердевает, если, помимо температуры, на него не действует давление в 25 или больше атмосфер. Второго такого вещества в природе нет.

Нет также другого газа, столь ничтожно растворимого в жидкостях, особенно полярных, и так мало склонного к адсорбции, как гелий. Это наилучший среди газов проводник электричества и второй, после водорода, проводник тепла. Его теплоемкость очень велика, а вязкость мала.

Поразительно быстро проникает гелий сквозь тонкие перегородки из некоторых органических полимеров, фарфора, кварцевого и боросиликатного стекла. Любопытно, что сквозь мягкое стекло гелий диффундирует в 100 раз медленнее, чем сквозь боросиликатное. Гелий может проникать и через многие металлы. Полностью непроницаемы для него лишь железо и металлы платиновой группы, даже раскаленные.

На принципе избирательной проницаемости основан один из методов извлечения гелия из природного газа.

Исключительный интерес проявляют ученые к жидкому гелию. Во-первых, это самая холодная жидкость, в которой к тому же не растворяется заметно ни одно вещество. Во-вторых, это самая легкая из жидкостей с минимальной величиной поверхностного натяжения.

При температуре 2,172 К происходит скачкообразное изменение свойств жидкого гелия. Образующаяся разновидность условно названа гелием II. Гелий II кипит совсем не так, как прочие жидкости, он не бурлит при кипении, поверхность его остается совершенно спокойной. Гелий II проводит тепло в 300 млн. раз лучше, чем обычный жидкий гелий (гелий I). Вязкость гелия II практически равна нулю, она в тысячу раз меньше вязкости жидкого водорода. Поэтому гелий II обладает сверхтекучестью — способностью вытекать без трения через капилляры сколь угодно малого диаметра.

Другой стабильный изотоп гелия ^{3}He переходит в сверхтекучее состояние при температуре, отстоящей от абсолютного нуля всего на сотые доли градусов. Сверхтекучие гелий-4 и гелий-3 называют квантовыми жидкостями: в них проявляются квантовомеханические эффекты еще до их отвердевания. Этим объясняется весьма детальная изученность жидкого гелия. Да и производят его ныне немало — сотни тысяч литров в год. А вот твердый гелий почти не изучен: велики экспериментальные трудности исследования этого самого холодного тела. Бесспорно, пробел этот будет заполнен, так как физики ждут много нового от познания свойств твердого гелия: ведь он тоже квантовое тело.

Инертный, но очень нужный

В конце прошлого века английский журнал «Панч» поместил карикатуру, на которой гелий был изображен хитро подмигивающим человечком — жителем Солнца. Текст под рисунком гласил: «Наконец-то меня изловили и на Земле! Это длилось достаточно долго! Интересно знать, сколько времени пройдет, пока они догадаются, что делать со мной?»

Действительно, прошло 34 года со дня открытия земного гелия (первое сообщение об этом было опубликовано в 1881 г.), прежде чем он нашел практическое применение. Определенную роль здесь сыграли оригинальные физико-технические, электрические и в меньшей мере химические свойства гелия, потребовавшие длительного изучения. Главными же препятствиями были рассеянность и высокая стоимость элемента № 2. Оттого практике гелий был недоступен.

Первыми гелий применили немцы. В 1915 г. они стали наполнять им свои дирижабли, бомбившие Лондон. Вскоре легкий, но негорючий гелий стал незаменимым наполни-

телем воздухоплавательных аппаратов. Начавшийся в середине 30-х годов упадок дирижаблестроения повлек некоторый спад в производстве гелия, но лишь на короткое время. Этот газ все больше привлекал к себе внимание химиков, металлургов и машиностроителей.

Многие технологические процессы и операции нельзя вести в воздушной среде. Чтобы избежать взаимодействия получаемого вещества (или исходного сырья) с газами воздуха, создают специальные защитные среды; и нет для этих целей более подходящего газа, чем гелий.

Инертный, легкий, подвижный, хорошо проводящий тепло гелий — идеальное средство для передавливания из одной емкости в другую легковоспламеняемых жидкостей и порошков; именно эти функции выполняет он в ракетах и управляемых снарядах. В гелиевой защитной среде проходят отдельные стадии получения ядерного горючего. В контейнерах, заполненных гелием, хранят и транспортируют тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. С помощью особых течеискателей, действие которых основано на исключительной диффузионной способности гелия, выявляют малейшие возможности утечки в атомных

Аэростаты, защищавшие в годы войны небо наших городов, обычно заполняли водородом, реже — гелием



реакторах и других системах, находящихся под давлением или вакуумом.

Последние годы ознаменованы повторным подъемом дирижаблестроения, теперь на более высокой научно-технической основе. В ряде стран построены и строятся дирижабли с гелиевым наполнением грузоподъемностью от 100 до 3000 т. Они экономичны, надежны и удобны для транспортировки крупногабаритных грузов, таких, как плети газопроводов, нефтеочистительные установки, опоры линий электропередач и т. п. Наполнение из 85% гелия и 15% водорода огнебезопасно и только на 7% снижает подъемную силу в сравнении с водородным наполнением.

Начали действовать высокотемпературные ядерные реакторы нового типа, в которых теплоносителем служит гелий.

В научных исследованиях и в технике широко применяется жидкий гелий. Сверхнизкие температуры благоприятствуют углубленному познанию вещества и его строения — при более высоких температурах тонкие детали энергетических спектров маскируются тепловым движением атомов.

Уже существуют сверхпроводящие соленоиды из особых сплавов, создающие при температуре жидкого гелия сильные магнитные поля (до 300 тыс. эрстед) при ничтожных затратах энергии.

При температуре жидкого гелия многие металлы и сплавы становятся сверхпроводниками. Сверхпроводниковые реле — криотроны все шире применяются в конструкциях электронно-вычислительных машин. Они просты, надежны, очень компактны. Сверхпроводники, а с ними и жидкий гелий становятся необходимыми для электроники. Они входят в конструкции детекторов инфракрасного излучения, молекулярных усилителей (мазеров), оптических квантовых генераторов (лазеров), приборов для измерения сверхвысоких частот.

Конечно, этими примерами не исчерпывается роль гелия в современной технике. Но если бы не ограниченность природных ресурсов, не крайняя рассеянность гелия, он нашел бы еще множество применений. Известно, например, что при консервировании в среде гелия пищевые продукты сохраняют свой первоначальный вкус и аромат. Но «гелиевые» консервы пока остаются «вещью в себе»,

потому что гелия не хватает и применяют его лишь в самых важных отраслях промышленности и там, где без него никак не обойтись. Поэтому особенно обидно сознавать, что с горючим природным газом через аппараты химического синтеза, топки и печи проходят и уходят в атмосферу намного бо́льшие количества гелия, чем те, что добываются из гелиеносных источников.

Сейчас считается выгодным выделять гелий только в тех случаях, если его содержание в природном газе не меньше 0,05%. Запасы такого газа все время убывают, и не исключено, что они будут исчерпаны еще до конца нашего века. Однако проблема «гелиевой недостаточности» к этому времени, вероятно, будет решена — частично за счет создания новых, более совершенных методов разделения газов, извлечения из них наиболее ценных, хотя и незначительных по объему фракций, и частично благодаря управляемому термоядерному синтезу. Гелий станет важным, хотя и побочным, продуктом деятельности «искусственных солнц».

ИЗОТОПЫ ГЕЛИЯ. В природе существуют два стабильных изотопа гелия: гелий-3 и гелий-4. Легкий изотоп распространен на Земле в миллион раз меньше, чем тяжелый. Это самый редкий из стабильных изотопов, существующих на нашей планете. Искусственным путем получены еще три изотопа гелия. Все они радиоактивны. Период полураспада гелия-5 — $2{,}4 \cdot 10^{-21}$ секунды, гелия-6 — 0,83 секунды, гелия-8 — 0,18 секунды. Самый тяжелый изотоп, интересный тем, что в его ядрах на один протон приходится три нейтрона, впервые получен в Дубне в 60-х годах. Попытки получить гелий-10 пока были неудачны.

ПОСЛЕДНИЙ ТВЕРДЫЙ ГАЗ. В жидкое и твердое состояние гелий был переведен самым последним из всех газов. Особые сложности сжижения и отверждения гелия объясняются строением его атома и некоторыми особенностями физических свойств. В частности, гелий, как и водород, при температуре выше — 250° С, расширяясь, не охлаждается, а нагревается. С другой стороны, критическая температура гелия крайне низка. Именно поэтому жидкий гелий впервые удалось получить лишь в 1908, а твердый — в 1926 г.

ГЕЛИЕВЫЙ ВОЗДУХ. Воздух, в котором весь азот или большая его часть заменена гелием, сегодня уже не новость. Его широко используют на земле, под землей и под водой.

Гелиевый воздух втрое легче и намного подвижнее обычного воздуха. Он активнее ведет себя в легких — быстро подводит кислород и быстро эвакуирует углекислый газ. Вот почему гелиевый воздух дают больным при расстройствах дыхания и некоторых операциях. Он снимает удушья, лечит бронхиальную астму и заболевания гортани.

Дыхание гелиевым воздухом практически исключает азотную эмболию (кессонную болезнь), которой при переходе от повышенного давления к нормальному подвержены водолазы и специалисты других профессий, работа которых проходит в условиях повышенного давления. Причина этой болезни — довольно значительная, особенно при повышенном давлении, растворимость азота в крови. По мере уменьшения давления он выделяется в виде газовых пузырьков, которые могут закупорить кровеносные сосуды, повредить нервные узлы... В отличие от азота, гелий практически нерастворим в жидкостях организма, поэтому он не может быть причиной кессонной болезни. К тому же гелиевый воздух исключает возникновение «азотного наркоза», внешне сходного с алкогольным опьянением.

Рано или поздно человечеству придется научиться подолгу жить и работать на морском дне, чтобы всерьез воспользоваться минеральными и пищевыми ресурсами шельфа. А на больших глубинах, как показали опыты советских, французских и американских исследователей, гелиевый воздух пока незаменим. Биологи доказали, что длительное дыхание гелиевым воздухом не вызывает отрицательных сдвигов в человеческом организме и не грозит изменениями в генетическом аппарате: гелиевая атмосфера не влияет на развитие клеток и частоту мутаций. Известны работы, авторы которых считают гелиевый воздух оптимальной воздушной средой для космических кораблей, совершающих длительные полеты во Вселенную.

НАШ ГЕЛИЙ. В 1980 г. группа ученых и специалистов во главе с И. Л. Андреевым была удостоена Государственной премии за создание и внедрение технологии получения гелиевых концентратов из сравнительно бедных гелиеносных газов. На Оренбургском газовом месторождении построен гелиевый завод, ставший главным нашим поставщиком «солнечного газа» для нужд разных отраслей.

ГЕЛИЕВЫЙ КОМПЛЕКС. В 1978 г. академику В. А. Легасову с сотрудниками при распаде ядер трития, включенных в молекулу аминокислоты глицина, удалось зарегистрировать парамагнитный гелийсодержащий комплекс, в котором наблюдалось сверхтонкое взаимодействие ядра гелия-3 с неспаренным электроном. Это пока наибольшее достижение в химии гелия.

ЛИТИЙ



Элемент № 3, названный литием (от греческого λιτος — камень), открыт в 1817 г.

Шведский химик И. А. Арфведсон, ученик знаменитого Берцелиуса, анализировал минерал, найденный в железном руднике Уто. Он быстро установил, что этот минерал — типичный алюмосиликат, и выяснил, сколько в нем кремния, алюминия и кислорода — на долю этих трех распространеннейших элементов приходилось 96% веса минерала.

Теперь оставалось выяснить химическую природу веществ, составляющих оставшиеся 4%. Эти вещества, будучи отделенными от Si, Al и O_2 и растворенными в воде, придавали раствору щелочные свойства. На этом основании Арфведсон предположил, что в минерале есть некий щелочной металл. Одна из солей этого металла растворялась в воде в шесть раз лучше, чем аналогичные соли калия и натрия. А поскольку в то время были известны лишь два щелочных металла, Арфведсон решил, что открыл новый элемент, подобный натрию и калию.

С виду минерал, в котором нашли новый элемент, был камень как камень, и потому Берцелиус предложил Арфведсону назвать новый элемент литием. Тот, видимо, не стал спорить, ибо это название сохранилось до наших дней. В большинстве европейских языков, как и в латыни, элемент № 3 называется Lithium.

На этом история элемента № 3 не заканчивается. Это очень своеобразный элемент, и не только потому, что литий — первый среди металлов по легкости и удельной теплоемкости, а также по положению в ряду напряжений металлов. Говорить о том, что история лития продолжается, можно хотя бы потому, что некоторые соединения лития, да и сам металл в последнее время приобрели исключительную важность для судеб всего мира.

Поэтому слово «история» в подзаголовках этой статьи нам кажется оправданным.

Иоганн Август Арфведсон (1792—1841) — шведский химик, первооткрыватель лития. В 1817 г., занимаясь анализом минерала петалита $LiAl[Si_4O_{10}]$, ученый обнаружил присутствие в минерале «огнепостоянной щелочи до сих пор неизвестной природы». Берцелиус предложил назвать ее литионом, поскольку это была первая щелочь, найденная в «царстве минералов». Отсюда и произошло название литий



Древнейшая история

Когда-то давным-давно, в доисторические времена, происходил синтез элементов Вселенной. Несколько позже, но тоже в неопределенно далеком прошлом шли процессы формирования нашей планеты. На этой стадии литий проник более чем в 150 минералов, из них около 30 стали собственными минералами лития. Промышленное значение приобрели только пять: сподумен $LiAl[Si_2O_6]$, лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}]$ $(F, OH)_2$, петалит — минерал, в котором литий обнаружен впервые, $LiAl[Si_4O_{10}]$, амблигонит $LiAl[PO_4]$ (F, OH) и циннвальдит $KLi(Fe, Mg)Al \cdot [Si_3AlO_{10}]$ $(F, OH)_2$.

Географически промышленные запасы элемента № 3 распределились довольно равномерно: промышленные месторождения минералов лития есть на всех континентах. Важнейшие из них находятся в Канаде, США, СССР, Испании, Швеции, Бразилии, Австралии, а также в странах Южной Африки.

Древняя история

Слово «древняя» здесь употребляется весьма условно — речь пойдет о временах, не столь отдаленных.

Человечество знакомо с литием чуть больше полутора веков, и этот раздел нашего рассказа охватит годы с 1817

по 1920. Это время познания лития как химического индивидуума, время получения и исследования его многих соединений и не очень широкого применения некоторых из них.

Вскоре после открытия Арфведсона новым элементом заинтересовались многие химики. В 1818 г. немецкий химик Л. Гмелин установил, что соли лития окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет. Вскоре сам Арфведсон обнаружил литий в сподумене, позже ставшем важнейшим минералом элемента № 3, и в лепидолите. В 1825 г. Йенс Якоб Берцелиус нашел литий в водах германских минеральных источников. Вскоре выяснилось, что этот элемент есть и в морской воде ($7 \cdot 10^{-6}$ %).

Металлический литий впервые получил выдающийся английский ученый Хэмфри Дэви в 1818 г. Тогда и выяснилось, что литий очень легок, почти вдвое легче воды, и что он обладает ярким металлическим блеском. Но этот блеск серебристо-белого лития можно увидеть только в том случае, если металл получают в вакууме: как и все щелочные металлы, литий быстро окисляется кислородом воздуха и превращается в окись — бесцветные кристаллы кубической формы. Li_2O легко, но менее энергично, чем окислы других щелочных металлов, соединяется с водой, превращаясь в щелочь — LiOH. И эти кристаллы бесцветны. В воде гидроокись лития растворяется хуже, чем гидроокиси калия и натрия. Как бесцветные кристаллы, выглядят и литиевые соли галогеноводородных кислот.

Иодид, бромид и хлорид лития весьма гигроскопичны, расплываются на воздухе и очень хорошо растворяются в воде. Фторид лития, в отличие от них, в воде растворяется очень слабо и практически совсем не растворяется в органических растворителях. Еще в прошлом веке это вещество начали применять в металлургии как компонент многих флюсов.

В значительных количествах металлический литий первыми получили в 1855 г. (независимо друг от друга) немецкий химик Р. Бунзен и англичанин О. Матиссен. Как и Дэви, они получали литий электролизом, только электролитом в их опытах служил расплав не гидроокиси, а хлорида лития. Этот способ до сих пор остается главным промышленным способом получения элемента № 3. Правда, теперь в электролитическую ванну помещают смесь LiCl и KCl и подбирают такие характеристики тока, чтобы на

катоде осаждался только литий. Выделяющийся на аноде хлор — ценный побочный продукт.

Есть и другие способы получения металлического лития, но всерьез конкурировать с электролитическим они пока не могут.

Еще в XIX в. были получены соединения лития с почти всеми элементами периодической системы и с некоторыми органическими веществами. Но практическое применение нашли лишь немногие из них. В 1912—1913 гг. мировое производство лития и его соединений не превышало 40—50 т.

В 1919 г. вышла брошюра В. С. Сырокомского «Применение редких элементов в промышленности». Есть в ней, в частности, и такие строки: «Главнейшее применение литий находит в данный момент в медицине, где углекислый и салициловокислый литий служат средством для растворения мочевой кислоты, выделяющейся в организме человека при подагре и некоторых других болезнях...»

История средних веков

«Средние века» истории лития — это всего три десятилетия, 20, 30, 40-е годы нашего века. В эти годы литий и его соединения пришли во многие отрасли промышленности, в первую очередь в металлургию, в органический синтез, в производство силикатов и аккумуляторов.

Литий имеет сродство к кислороду, водороду, азоту. Последнее особенно важно, так как ни один элемент не реагирует с азотом так активно, как литий. Эта реакция, хотя и медленно, идет уже при комнатной температуре, а при 250° С ход ее значительно ускоряется. Литий стал эффективным средством для удаления из расплавленных металлов растворенных в них газов. Небольшими добавками лития легируют чугун, бронзы, монель-металл*, а также сплавы на основе магния, алюминия, цинка, свинца и некоторых других металлов.

Установлено, что литий в принципе улучшает и свойства сталей — уменьшает размеры «зерен», повышает прочность, но трудности введения этой добавки (литий практически нерастворим в железе и к тому же он закипает

* Монель-металл — «природный» сплав, выплавляемый из медно-никелевых руд.

при температуре 1317° С) помешали широкому внедрению лития в производство легированных сталей.

Соединения лития нужны и в силикатной промышленности. Они делают стеклянную массу более вязкой, что упрощает технологию, и, кроме того, придают стеклу бо́льшую прочность и сопротивляемость атмосферной коррозии. Такие стекла, в отличие от обычных, частично пропускают ультрафиолетовые лучи, поэтому их применяют в телевизионной технике. А в производстве оптических приборов довольно широко стали использовать кристаллы фтористого лития, прозрачные для ультракоротких волн длиной до 1000 Å.

В химической промышленности стали применять металлический литий и литийорганические соединения. В частности, мелкодисперсный элементный литий намного ускоряет реакцию полимеризации изопрена, а бутиллитий — дивинила.

По химическим свойствам литий напоминает не только (и не столько) другие щелочные металлы, но и магний. Литийорганические соединения применяют там же, где и магнийорганические (в реакциях Гриньяра), но соединения элемента № 3 — более активные реагенты, чем соответствующие гриньяровские реактивы.

В годы второй мировой войны стало стратегическим материалом одно соединение лития, известное еще в прошлом веке. Речь идет о гидриде лития — бесцветных кристаллах, приобретающих при хранении голубоватую окраску.

Из всех гидридов щелочных и щелочноземельных металлов гидрид лития — самое устойчивое соединение. Однако, как и прочие гидриды, LiH бурно реагирует с водой. При этом образуются гидроокись лития и газообразный водород. Это соединение стало служить легким (оно действительно очень легкое — плотность 0,776) и портативным источником водорода — для заполнения аэростатов и спасательного снаряжения при авариях самолетов и судов в открытом море. Из килограмма гидрида лития получается 2,8 м³ водорода...

Примерно в то же время стал быстро расти спрос еще на одно соединение элемента № 3 — его гидроокись. Как оказалось, добавка этого вещества к электролиту щелочных аккумуляторов примерно на одну пятую увеличивает их емкость и в 2—3 раза — срок службы.

К началу второй мировой войны производство литиевых концентратов в капиталистических странах достигло 3 тыс. т. Для такого рассеянного элемента, как литий, это много. Но эта же цифра покажется весьма скромной, если сравнить ее с данными 1978 года: более 25 000 т в пересчете на Li_2CO_3. Этот бурный рост объясняется прежде всего тем, что во второй половине XX века литий стал «атомным» металлом и, если можно так выразиться, разносторонне атомным.

Новая история

К этому времени уже во многих странах работали ядерные реакторы или, как их тогда называли, атомные котлы. Конструкторов этих котлов по многим причинам не устраивала вода, которую приходилось применять в качестве теплоносителя.

Появились реакторы, в которых избыточное тепло отводилось расплавленными металлами, в первую очередь натрием и калием.

Но по сравнению с этими металлами у лития много преимуществ. Во-первых, он легче. Во-вторых, у него больше теплоемкость. В-третьих, меньше вязкость. В-четвертых, диапазон жидкого состояния — разница между температурами плавления и кипения — у лития значительно шире. Наконец, в-пятых, коррозионная активность лития намного меньше, чем натрия и калия.

Одних этих преимуществ было бы вполне достаточно для того, чтобы сделать литий «атомным» элементом. Но оказалось, что ему суждено стать одним из незаменимых участников реакции термоядерного синтеза.

...Пожалуй, строительство завода по разделению изотопов лития — единственный в своем роде факт из истории американского предпринимательства. Контракт на строительство этого завода заключил банкрот, и тем не менее строительство велось буквально в бешеном темпе. Банкротом был не кто иной, как Комиссия по атомной энергии. Средства, отпущенные на создание «сверхбомбы», были израсходованы полностью, но ничего реального у физиков не получалось. Было это в июле 1951 г. А о том, что при реакции соединения ядер тяжелых изотопов водорода — дейтерия и трития — должна высвободиться энергия, во много раз бо́льшая, чем при распаде ядер урана, знали на-

много раньше. Но на пути этого превращения лежало одно неразрешимое, казалось, противоречие.

Для того чтобы смогли слиться ядра дейтерия и трития, нужна температура порядка 50 млн. градусов. Но для того чтобы реакция пошла, нужно еще, чтобы атомы столкнулись. Вероятность такого столкновения (и последующего слияния) тем больше, чем плотнее «упакованы» атомы в веществе. Расчеты показали, что это возможно только в том случае, если вещество находится хотя бы в жидком состоянии. А изотопы водорода становятся жидкостями лишь при температурах, близких к абсолютному нулю.

Итак, с одной стороны, необходимы сверхвысокие температуры, а с другой — сверхнизкие. И это — в одном и том же веществе, в одном и том же физическом теле!

Водородная бомба стала возможной только благодаря разновидности гидрида лития — дейтериду лития-6. Это соединение тяжелого изотопа водорода — дейтерия и изотопа лития с массовым числом 6.

Дейтерид лития-6 важен по двум причинам: он — твердое вещество и позволяет хранить «сконцентрированный» дейтерий при плюсовых температурах, и, кроме того, второй его компонент — литий-6 — это сырье для получения самого дефицитного изотопа водорода — трития. Собственно, ^{6}Li — единственный промышленный источник получения трития:

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He.$$

Нейтроны, необходимые для этой ядерной реакции, дает взрыв атомного «капсюля» водородной бомбы, он же создает условия (температуру порядка 50 млн. градусов) для реакции термоядерного синтеза.

В США идею использовать дейтерид лития-6 первым предложил доктор Э. Теллер. Но, по-видимому, советские ученые пришли к этой идее раньше: ведь не случайно первая термоядерная бомба в Советском Союзе была взорвана почти на полгода раньше, чем в США, и тем самым был положен конец американской политике ядерного и термоядерного шантажа.

Для атомной техники важно еще одно моноизотопное соединение лития — ^{7}LiF. Оно применяется для растворения соединений урана и тория непосредственно в реакторах.

Кстати, как теплоноситель в реакторах применяется именно литий-7, имеющий малое сечение захвата тепловых нейтронов, а не природная смесь изотопов элемента № 3.

Вот уже много лет ученые во всем мире работают над проблемой управляемого, мирного термоядерного синтеза, и рано или поздно эта проблема будет решена. Тогда «демилитаризуется» и литий. (Этот странный оборот — производное заголовка зарубежной статьи, попавшейся несколько лет назад на глаза одному из авторов этого рассказа: статья называлась «Литий милитаризуется».) Но независимо от того, как скоро это произойдет, бесспорна справедливость другого высказывания. Оно заимствовано нами из «Краткой химической энциклопедии»:

«По значимости в современной технике литий является одним из важнейших редких элементов».

Надеемся, что в справедливости этого высказывания у вас нет сомнений.

ИЗОТОПЫ ЛИТИЯ. Природный литий состоит из двух изотопов с массовыми числами 6 и 7. По способности захватывать тепловые нейтроны (поперечное сечение захвата) ядра этих изотопов отличаются очень сильно. Тяжелый изотоп ^{7}Li имеет сечение захвата 0,033 барна, он практически прозрачен для нейтронов. Зато литий-6 активно поглощает тепловые нейтроны, его сечение захвата — около тысячи (точнее, 912) барн. Несмотря на то что в природе легкого лития в 12 раз меньше, чем тяжелого, сечение захвата природного лития довольно велико — 71 барн. Понятно, что «виновник» этого — изотоп ^{6}Li. Интересная деталь: стоимость изотопов лития совсем не пропорциональна их распространенности. В начале этого десятилетия в США относительно чистый литий-7 стоил почти в 10 раз дороже лития-6 очень высокой чистоты.

Искусственным путем получены еще два изотопа лития. Время их жизни крайне невелико: у лития-8 период полураспада равен 0,841 секунды, а у лития-9 — 0,168 секунды.

ПОХОЖ И НЕ ПОХОЖ. Как и прочие щелочные металлы, литий активен, мягок (режется ножом), всегда и во всех случаях проявляет строго постоянную валентность 1+. А отличается он тем, что значительно легче остальных щелочных металлов реагирует с азотом, углеродом, водородом; зато с водой он взаимодействует менее активно: хотя и вытесняет из нее водород, но не воспламеняет его. Не только фторид, о котором рассказано в основной статье, но и карбонат, и ортофосфат лития плохо растворяются в воде — соответствующие соединения прочих щелочных металлов

очень хорошо растворимы. И еще: литий — единственный щелочной металл, способный к образованию комплексных соединений.

ОКИСЬ И ПЕРЕКИСЬ. С кислородом литий соединяется даже при обычной температуре, а при нагревании он воспламеняется и горит голубоватым пламенем. И в том и в другом случае образуется окись лития Li_2O — тугоплавкое вещество, малорастворимое в воде. Другое соединение лития с кислородом — перекись лития Li_2O_2 — в реакции между этими элементами никогда не образуется, его получают иным способом — при взаимодействии перекиси водорода с насыщенным спиртовым раствором гидрата окиси лития. При этом из раствора выпадает вещество такого состава: $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$. Если этот кристаллогидрат перекисей водорода и лития выдержать в вакууме над фосфорным ангидридом, то образуется свободная перекись лития.

Тот факт, что это соединение получается только «окольными путями», свидетельствует, что образование перекисных соединений для лития нехарактерно.

ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА. Литиевые соли галогеноводородных кислот (кроме LiF) очень хорошо растворяются в воде. Но не это их главное достоинство. Растворы этих солей способны поглощать из воздуха аммиак, амины и другие примеси и, кроме того, при изменении температуры они обратимо поглощают пары воды. Это свойство позволило применить хлорид и бромид лития в установках для кондиционирования воздуха.

КАК ПОЛУЧАЮТ ЛИТИЙ. Сказать, что литий получают электролизом — значит, почти ничего не сказать. Электролиз — лишь последняя стадия производства этого рассеянного элемента. Даже в сподумене и амблигоните — самых богатых литием минералах — содержание окиси элемента № 3 редко превышает 7%.

Один из распространенных методов извлечения лития из сподумена — обработка раздробленного минерала серной кислотой. При этом образуются окиси кремния и алюминия и растворимый в воде сульфат лития. Его выщелачивают водой и превращают сначала в карбонат, а затем в хлорид, который идет на электролиз.

ЛИТИЙ И КРЕМНИЙ. Силицид лития — соединение, полученное еще в прошлом веке, но его формула, а следовательно, и состав до сих пор не считаются окончательно установленными. Первым получил это вещество известный французский ученый Анри Муассан. Он нагревал в вакууме до 400—500° С смесь лития и кремния и получал легкие (чуть тяжелее воды) голубоватые кристаллы. Согласно Муассану, формула этого соединения Li_6Si_2. Эта формула и вызывает сомнения. Абсолютно достоверного ответа на вопрос, прав Муассан или нет, не получено не только оттого, что силицид лития не нашел пока практического применения, но и потому, что это соединение сложно получать, а исследовать еще сложнее. На воздухе силицид лития быстро разлагается.

ЛИТИЙ В ПСИХОТЕРАПИИ. Медики не раз наблюдали, что некоторые соединения лития (в соответствующих дозах, разумеется) оказывают положительное влияние на больных, страдающих маниакальной депрессией. Объясняют этот эффект двояко. С одной стороны, установлено, что литий способен регулировать активность некоторых ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов натрия и калия. С другой стороны, замечено, что ионы лития непосредственно воздействуют на ионный баланс клетки. А от баланса натрия и калия зависит в значительной мере состояние больного: избыток натрия в клетках характерен для депрессивных пациентов, недостаток — для страдающих маниями. Выравнивая натрий-калиевый баланс, соли лития оказывают положительное влияние и на тех, и на других.

В КАРДИОСТИМУЛЯТОРЕ. В последние годы появилась серия публикаций о чрезвычайно миниатюрных электрохимических источниках тока (батареях, аккумуляторах) с различными соединениями лития. Такие батареи работают, в частности, и новых стимуляторах сердечной деятельности.

ИОДИД ЛИТИЯ — КАТАЛИЗАТОР. Как недавно установили химики иркутского Института органической химии, реакцию ацетиленовых углеводородов с некоторыми кремнийорганическими соединениями хорошо ускоряет катализатор, в состав которого, наряду с соединением платины, входит иодид лития.

БЕРИЛЛИЙ



Прежде всего несколько (их может быть гораздо больше!) ответов на вопрос: «Что может нам дать бериллий?» ...Самолет, вес которого вдвое меньше обычного; ...ракетное топливо с наивысшим удельным импульсом; ...пружины, способные выдержать до 20 миллиардов (!) циклов нагрузки — пружины, не знающие усталости, практически вечные.

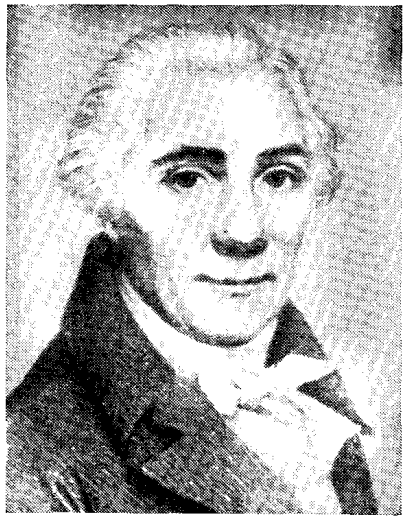
А в начале нашего века в справочниках и энциклопедиях о бериллии говорилось: «Практического применения не имеет». Открытый еще в конце XVIII в. бериллий 100 с лишним лет оставался «безработным» элементом, хотя химикам уже были известны его уникальные и очень полезные свойства. Для того чтобы эти свойства перестали быть «вещью в себе», требовался определенный уровень развития науки и техники. В 30-х годах академик А. Е. Ферсман называл бериллий металлом будущего. Сейчас о бериллии можно и должно говорить как о металле настоящего.

Недоразумение с периодической системой

История элемента № 4 началась с того, что его долго не могли открыть. Многие химики XVIII в. анализировали берилл (основной минерал бериллия), но никто из них не смог обнаружить в этом минерале нового элемента.

Даже современному химику, вооруженному фотометрическим, полярографическим, радиохимическим, спектральным, радиоактивационным и флуориметрическим методами анализа, нелегко выявить этот элемент, словно прячущийся за спину алюминия и его соединений,— настолько похожи их признаки. Первым исследователям бериллия приходилось, разумеется, гораздо труднее.

Но вот в 1798 г. французский химик Луи Никола Воклен, занимаясь сравнительным анализом берилла и изумруда, открыл в них неизвестный окисел — «землю». Она была очень похожа на окись алюминия (глинозем), однако Воклен заметил и отличия. Окисел растворялся в углекислом аммонии (а окись алюминия не растворяется);



Луи Никола Воклен (1763—1829) — французский химик, член Парижской академии наук. В 1797 г. в сибирской красной свинцовой руде он открыл новый элемент — хром и выделил его в свободном состоянии. Спустя год (в 1798 г.) в драгоценном минерале берилле Воклен обнаружил окисел еще одного нового элемента, названного бериллием

сернокислая соль нового элемента не образовывала квасцов с сернокислым калием (а сернокислая соль алюминия такие квасцы образует). Именно этой разницей в свойствах Воклен и воспользовался для разделения окислов алюминия и неизвестного элемента. Редакция журнала «Annales de chimie», опубликовавшего работу Воклена, предложила для открытой им «земли» название «глицина» (от греческого γλυκυς — сладкий) из-за сладкого вкуса ее солей. Однако известные химики М. Клапрот и А. Экеберг сочли это название неудачным, так как соли иттрия также имеют сладковатый вкус. В их работах «земля», открытая Вокленом, называется берилловой. Тем не менее в научной литературе XIX в., вплоть до 60-х годов, элемент № 4 сплошь и рядом называется «глицием», «глицинием» или «глюцинием». Ныне это название сохранилось только во Франции.

Интересно отметить, что с предложением называть элемент № 4 бериллием еще в 1814 г. выступал харьковский профессор Ф. И. Гизе.

Окисел был получен, но еще долгое время никому не удавалось выделить бериллий в чистом виде. Только через 30 лет Ф. Вёлер и А. Бюсси получили немного порошкообразного металла действием металлического калия на хлористый бериллий, но металл этот содержал много примесей.

Прошло еще почти 70 лет, прежде чем П. Лебо смог получить (в 1898 г.) чистый бериллий электролизом бериллиевофтористого натрия.

Сходство бериллия с алюминием принесло немало хлопот и автору периодического закона Д. И. Менделееву. Именно из-за этого сходства в середине прошлого века бериллий считали трехвалентным элементом с атомным весом 13,8. Но, будучи помещен в таблице между углеродом и азотом, как того требовал его атомный вес, бериллий вносил полную путаницу в закономерное изменение свойств элементов. Это было серьезной угрозой периодическому закону. Однако Менделеев был уверен в правильности открытой им закономерности и доказывал, что атомный вес бериллия определен неверно, что бериллий должен быть не трехвалентным, а двухвалентным элементом «с магнезиальными свойствами». Исходя из этого, Менделеев поместил бериллий во вторую группу периодической системы вместе с двухвалентными щелочноземельными металлами, исправив его атомный вес на 9.

Первое подтверждение своих взглядов Менделеев нашел в одной из малоизвестных работ русского химика И. В. Авдеева, который считал, что окись бериллия химически подобна окиси магния. А в конце 70-х годов прошлого века шведские химики Ларс Фредерик Нильсон и Отто Петерсон (некогда бывшие самыми ярыми сторонниками мнения о трехвалентном бериллии), повторно определив атомный вес бериллия, нашли его равным 9,1.

Так бериллий, бывший первым камнем преткновения на пути периодического закона, только подтвердил его всеобщность. Благодаря периодическому закону стало более четким понятие о физической и химической сущности бериллия. Образно говоря, бериллий получил, наконец, свой «паспорт».

Сейчас бериллием интересуются люди многих профессий. В каждой из них — свой подход к элементу № 4, своя «бериллиевая» проблематика.

Бериллий с точки зрения геолога

Типично редкий элемент. На тонну земного вещества в среднем приходится лишь 4,2 г бериллия. Это, конечно, очень немного, но и не так уж мало, если вспомнить, например, что такого известного элемента как свинец, на

Земле вдвое меньше, чем бериллия. Обычно бериллий встречается как незначительная примесь в различных минералах земной коры. И лишь ничтожная часть земного бериллия сконцентрирована в собственных бериллиевых минералах. Их известно более 30, но только шесть из них считаются более или менее распространенными (берилл, хризоберилл, бертрандит, фенакит, гельвин, даналит). А серьезное промышленное значение приобрел пока только один берилл, известный человеку с доисторических времен.

Бериллы встречаются в гранитных пегматитах, имеющихся почти во всех странах земного шара. Это красивые зеленоватые кристаллы, достигающие иногда очень больших размеров; известны бериллы-гиганты весом до тонны и длиной до 9 м.

К сожалению, пегматитовые месторождения очень малы, и добывать там берилл в широких промышленных масштабах не удается. Однако есть и другие источники бериллия, в которых его концентрация гораздо выше. Это так называемые пневмато-гидротермальные месторождения (т. е. месторождения, образовавшиеся в результате взаимодействия высокотемпературных паров и растворов с определенными типами горных пород).

Природный бериллий состоит из единственного устойчивого изотопа ^{9}Be. Интересно, что бериллий — единственный элемент периодической системы, имеющий при четном номере всего один стабильный изотоп. Известны еще несколько нестабильных, радиоактивных изотопов бериллия. (О двух из них — ^{10}Be и ^{7}Be — будет сказано ниже.)

Бериллий с точки зрения металлурга

Свойства бериллия чаще всего именуются «удивительными», «чудесными» и т. п. Отчасти это справедливо, причем главная «удивительность» заключается в сочетании противоположных, иногда, казалось бы, взаимоисключающих свойств. Бериллий обладает одновременно и легкостью, и прочностью, и теплостойкостью. Этот металл серебристо-серого цвета в полтора раза легче алюминия и в то же время прочнее специальных сталей. Особенно важно, что бериллий и многие его сплавы не утрачивают полезных свойств при температуре 700—800° С и могут работать в таких условиях.

Чистый бериллий очень тверд — им можно резать стекло. К сожалению, твердости сопутствует хрупкость.

Бериллий очень устойчив против коррозии. Как и алюминий, он покрывается при взаимодействии с воздухом тонкой окисной пленкой, защищающей металл от действия кислорода даже при высоких температурах. Лишь за порогом 800° С идет окисление бериллия в массе, а при температуре 1200° С металлический бериллий сгорает, превращаясь в белый порошок BeO.

Бериллий легко образует сплавы со многими металлами, придавая им бóльшую твердость, прочность, жаростойкость и коррозионную стойкость. Один из его сплавов — бериллиевая бронза — это материал, позволивший решить многие сложные технические задачи.

Бериллиевыми бронзами называют сплавы меди с 1—3% бериллия. В отличие от чистого бериллия они хорошо поддаются механической обработке, из них можно, например, изготовить ленты толщиной всего 0,1 мм. Разрывная прочность этих бронз больше, чем у многих легированных сталей. Еще одна примечательная деталь: с течением времени большинство материалов, в том числе и металлы, «устают» и теряют прочность. Бериллиевые бронзы — наоборот. При старении их прочность возрастает! Они немагнитны. Кроме того, они не искрят при ударе. Из них делают пружины, рессоры, амортизаторы, подшипники, шестерни и многие другие изделия, от которых требуются большая прочность, хорошая сопротивляемость усталости и коррозии, сохранение упругости в широком интервале температур, высокие электро- и теплопроводные характеристики. Одним из потребителей этого сплава стала авиационная промышленность: утверждают, что в современном тяжелом самолете насчитывается больше тысячи деталей из бериллиевой бронзы.

Добавки бериллия облагораживают сплавы на основе алюминия и магния. Это понятно: плотность бериллия всего 1,82 г/см^3, а температура плавления — вдвое выше, чем у этих металлов. Самые небольшие количества бериллия (достаточно 0,005%) намного уменьшают потери магниевых сплавов от горения и окисления при плавке и литье. Одновременно улучшается качество отливок, значительно упрощается технология.

Выяснилось, что с помощью бериллия можно увеличивать прочность, жесткость и жаростойкость других металлов, не только вводя его в те или иные сплавы. Чтобы предотвратить быстрый износ стальных деталей, их иногда бериллизуют — насыщают их поверхность бериллием путем диффузии. Делается это так: стальную деталь опускают в бериллиевый порошок и выдерживают в нем при 900—1100° С в течение 10—15 часов. Поверхность детали покрывается твердым химическим соединением бериллия с железом и углеродом. Этот прочный панцирь толщиной всего 0,15—0,4 мм придает деталям жаростойкость и устойчивость к морской воде и азотной кислоте.

Интересными свойствами отличаются и бериллиды — интерметаллические соединения бериллия с танталом, ниобием, цирконием и другими тугоплавкими металлами. Бериллиды обладают исключительной твердостью и стойкостью против окисления. Лучшей технической характеристикой бериллидов служит тот факт, что они могут проработать более 10 часов при температуре 1650° С.

Бериллий с точки зрения физика

В истории многих элементов есть особые вехи — открытия, после которых значение этих элементов неизмеримо возрастает. В истории бериллия таким событием стало открытие нейтрона.

В начале 30-х годов немецкие физики В. Боте и Г. Беккер, бомбардируя бериллий альфа-частицами, заметили так называемое бериллиевое излучение — очень слабое, но чрезвычайно проникающее. Оно, как было доказано позже, оказалось потоком нейтронов. А еще позже это свойство бериллия легло в основу «нейтронных пушек» — источников нейтронов, применяемых в разных областях науки и техники.

Так было положено начало изучению атомной структуры бериллия. Выяснилось, что его отличают малое сечение захвата нейтронов и большое сечение их рассеяния. Иными словами, бериллий (а также его окись) рассеивает нейтроны, изменяет направление их движения и замедляет их скорость до таких величин, при которых цепная реакция может протекать более эффективно. Из всех твердых материалов бериллий считается лучшим замедлителем нейтронов.

Кроме того, бериллий может выполнять роль отражателя нейтронов: менять их направление, возвращать нейт-

ропы в активную зону реактора, противодействовать их утечке. Бериллию свойственна также значительная радиационная стойкость, сохраняющаяся и при очень высокой температуре.

На всех этих свойствах основано применение бериллия в атомной технике — он один из самых необходимых ей элементов.

Замедлители и отражатели из бериллия и его окиси позволяют намного уменьшить размеры активной зоны реакторов, увеличить рабочую температуру и эффективнее использовать ядерное топливо. Поэтому, несмотря на высокую стоимость бериллия, его использование считают экономически оправданным, особенно в небольших энергетических реакторах для самолетов и морских судов.

Окись бериллия стала важным материалом для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (твэлов) атомных реакторов. В твэлах особенно велика плотность нейтронного потока; в них — самая высокая температура, самые большие напряжения и все условия для коррозии. Поскольку уран коррозионно неустойчив и недостаточно прочен, его приходится защищать специальными оболочками, как правило, из BeO.

Большая теплопроводность (в 4 раза выше, чем у стали), большая теплоемкость и жаропрочность позволяют использовать бериллий и его соединения в теплозащитных конструкциях космических кораблей. Из бериллия была сделана внешняя тепловая защита капсулы космического корабля «Фрэндшип-7», на котором Джон Гленн первым из американских космонавтов совершил (после Юрия Гагарина и Германа Титова) орбитальный полет.

В еще большей мере космическую технику привлекают в бериллии легкость, прочность, жесткость, и особенно — необыкновенно высокое отношение прочности к весу. Поэтому бериллий и его сплавы все шире используются в космической, ракетной и авиационной технике.

В частности, благодаря способности сохранять высокую точность и стабильность размеров бериллиевые детали используют в гироскопах — приборах, входящих в систему ориентации и стабилизации ракет, космических кораблей и искусственных спутников Земли.

Элемент № 4 применяется и в других областях современной техники, в том числе в радиоэлектронике. В частности, керамика на основе окиси бериллия стала материалом корпусов так называемых ламп бегущей волны — очень эффективных радиоламп, не утративших своего значения под натиском полупроводников.

Рентгенотехнике металлический бериллий дал прекрасные окна для рентгеновских трубок: благодаря малому атомному весу он пропускает в 17 раз больше мягких рентгеновских лучей, чем алюминий такой же толщины.

Бериллий с точки зрения химика

Типично амфотерен, т. е. обладает свойствами и металла, и неметалла. Однако металлические свойства все же преобладают.

С водородом бериллий не реагирует даже при нагревании до 1000° С, зато он легко соединяется с галогенами, серой и углеродом. Из галогенидов бериллия наибольшее значение имеют его фторид и хлорид, используемые в процессе переработки бериллиевых руд.

Бериллий хорошо растворяется во всех минеральных кислотах, кроме, как это ни странно, азотной. От нее, как и от кислорода, бериллий защищен окисной пленкой.

Окись бериллия (BeO) обладает ценными свойствами и в некоторых случаях конкурирует с самим бериллием. Высокая тугоплавкость (температура плавления 2570° С), значительная химическая стойкость и большая теплопроводность позволяют применять окись бериллия во многих отраслях техники, в частности для футеровки бессердечниковых индукционных печей и тиглей для плавки различных металлов и сплавов. Интересно, что окись бериллия совершенно инертна по отношению к металлическому бериллию. Это единственный материал, из которого изготовляют тигли для плавки бериллия в вакууме.

Сравнительно давно используют окись бериллия в производстве стекла. Добавки ее увеличивают плотность, твердость, показатель преломления и химическую стойкость стекол. С помощью окиси бериллия создают специальные стекла, обладающие большой прозрачностью для ультрафиолетовых и инфракрасных лучей.

Стекловолокно, в состав которого входит окись бериллия, может найти применение в конструкциях ракет и подводных лодок.

При горении бериллия выделяется много тепла — 15 тыс. ккал/кг. Поэтому бериллий может быть компонентом высокоэнергетического ракетного горючего.

Некоторые соединения бериллия служат катализаторами химических процессов. С щелочами бериллий реагирует, образуя соли-бериллаты, подобные алюминатам. Многие из них имеют сладковатый вкус, но пробовать на язык их нельзя — почти все бериллаты ядовиты.

Многие ученые считают, что изотопы бериллия ^{10}Be и ^{7}Be образуются не в недрах земли, а в атмосфере — в результате воздействия космических лучей на ядра азота и кислорода. Незначительные примеси этих изотопов обнаружены в дожде, снеге, воздухе, в метеоритах и морских отложениях.

Однако если собрать воедино весь ^{10}Be, находящийся в атмосфере, водных бассейнах, почве и на дне океана, то получится довольно внушительная цифра — около 800 т.

Изотоп ^{10}Be (период полураспада $2{,}5 \cdot 10^6$ лет) представляет исключительный интерес для геохимии и ядерной метеорологии. Рождаясь в атмосфере, на высоте примерно 25 км, атомы ^{10}Be вместе с осадками попадают в океан и оседают на дне. Зная концентрацию ^{10}Be во взятой со дна пробе и период полураспада этого изотопа, можно вычислить возраст любого слоя на дне океана.

Бериллий-10 аккумулируется также в морских илах и ископаемых костях (кости сорбируют бериллий из природных вод). В связи с этим возникло предположение о возможности определения возраста органических остатков по ^{10}Be. Дело в том, что довольно широко освоенный радиоуглеродный метод непригоден для определения возраста образцов в интервале 10^5—10^8 лет (из-за большой разницы между периодами полураспада ^{14}C и долгоживущих изотопов ^{40}K, ^{82}Rb, ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U). Изотоп ^{10}Be как раз «заполняет» этот разрыв.

Жизнь другого радиоизотопа — бериллия-7 — значительно короче: период его полураспада равен всего 53 дням. Поэтому не удивительно, что количество его на Земле измеряется граммами. Изотоп ^{7}Be может быть получен и в циклотроне, но это дорого обойдется. Поэтому широкого применения этот изотоп не получил. Его используют иногда для прогнозирования погоды. Он выполняет роль своеобразной «метки» воздушных слоев: наблюдая изменение концентрации ^{7}Be, можно определить промежуток времени

от начала движения воздушных масс. Еще реже применяют ^{7}Be в других исследованиях: химики — в качестве радиоактивного индикатора, биологи — для изучения возможностей борьбы с токсичностью самого бериллия.

Бериллий с точки зрения биолога и медика

Бериллий обнаружен в растениях, произрастающих на бериллийсодержащих почвах, а также в тканях и костях животных. Но если для растения бериллий безвреден, то у животных он вызывает так называемый бериллиевый рахит. Повышенное содержание солей бериллия в пище способствует образованию в организме растворимого фосфата бериллия. Постоянно «похищая» фосфаты, бериллий тем самым способствует ослаблению костной ткани — это и есть причина болезни.

Многие соединения бериллия ядовиты. Они могут стать причиной воспалительных процессов на коже и бериллиоза — специфического заболевания, вызываемого вдыханием бериллия и его соединений. При кратковременном вдыхании больших концентраций растворимых соединений бериллия возникает острый бериллиоз, представляющий собой раздражение дыхательных путей, иногда сопровождающееся отеком легких и удушьем. Есть и хроническая разновидность бериллиоза. Для нее характерны менее резкие симптомы, но бóльшие нарушения в функциях всего организма.

Допустимые пределы содержания бериллия в воздухе очень малы — всего 0,001 мг/м^3. Это значительно меньше допустимых норм для большинства металлов, даже таких токсичных, как свинец.

Для лечения бериллиоза применяют чаще всего химические соединения, связывающие ионы бериллия и способствующие их выведению из организма.

Три «но» бериллия

Эта глава не означает, что все предыдущее — только «теория». Но, к сожалению, факторы, ограничивающие применение бериллия, вполне реальны, и не учитывать их нельзя.

Это прежде всего хрупкость металла. Она намного усложняет процесс его механической обработки, затрудняет получение больших листов бериллия и сложных профи-

лей, необходимых в тех или иных конструкциях. Предпринимаются упорные попытки устранить этот недостаток. Но, несмотря на некоторые успехи (изготовление металла высокой чистоты, различные технологические усовершенствования), получение пластичного бериллия продолжает оставаться трудной проблемой.

Второе — токсичность бериллия.

Тщательный контроль за чистотой воздуха, особые системы вентиляции, возможно бо́льшая автоматизация производства — все это позволяет успешно бороться с токсичностью элемента № 4 и его соединений.

И наконец, третье и очень важное «но» бериллия — его высокая стоимость. Цена 1 кг бериллия в США сейчас более 300 долларов, т. е. бериллий в несколько раз дороже титана.

Однако рост потребления всегда приводит к технологическим усовершенствованиям, которые в свою очередь способствуют уменьшению издержек производства и цены. В будущем спрос на бериллий возрастет еще больше: ведь этот металл человечество начало применять всего несколько десятилетий. И, конечно, достоинства элемента № 4 возьмут верх над его недостатками.

ИЗ ДОКУМЕНТОВ ПРОШЛОГО. Восьмидесятые годы прошлого века — время оживленных научных споров об атомном весе бериллия.

Д. И. Менделеев писал по этому поводу:

«Недоразумение длилось несколько лет. Не раз мне приходилось слышать о том, что вопрос об атомном весе бериллия грозит поколебать общность периодического закона, может потребовать глубоких в нем преобразований. В научном разноречии, касающемся бериллия, приняли участие многие силы, конечно, потому именно, что дело шло о предмете более многозначительном, чем атомность сравнительно редкого элемента; периодический закон разъяснялся в этих разноречиях, и взаимная связь элементов разных групп стала более очевидной, чем было когда-либо».

Долгое время главными противниками двухвалентности бериллия были шведские химики профессора Л. Ф. Нильсон и О. Петерсон. В 1878 г. они опубликовали статью «О получении и валентности бериллия», в конце которой были такие слова: *«...наше мнение об истинном атомном весе и химической природе этого металла противоречит так называемому периодическому закону, который Менделеев предначертал для всех элементов, а именно не только потому, что при Be=13,8 металл этот едва ли может быть помещен в менделеевскую систему, но и потому, что тогда элемент с атомным весом 9,2, как это требует периодический закон, в системе отсутствовал бы и, по-видимому, еще должен быть открыт».*

В защиту периодического закона выступил чешский химик Богуслав Браунер, считавший, что известный закон Дюлонга и Пти, которым пользовались шведские химики, имеет некоторые отступления в области малых атомных весов, к которой собственно и относится бериллий. Кроме того, Браунер советовал Нильсону и Петерсону определить плотность паров хлористого бериллия, считая, что количественное определение этой характеристики поможет точно установить принадлежность элемента к той или иной группе периодической системы. Когда шведские химики повторили свои опыты и проделали то, что советовал им Браунер, они убедились в правоте Менделеева. В статье, отражавшей результаты этой работы, Нильсон и Петерсон написали: *«мы должны отказаться от ранее защищавшегося нами мнения о том, что бериллий трехвалентный элемент... Одновременно мы признаем правильность периодического закона и в этом важном случае».*

В 1884 г. Нильсон писал Менделееву: *«...не могу не выразить Вам моего сердечного поздравления по поводу того, что и в этом случае, как и во многих других, система оправдала себя».*

Позднее в одном из изданий «Основ химии» Д. И. Менделеев отметил, что *«Нильсон и Петерсон — одни из главных защитников трехатомности бериллия... доставили опытные доказательства в пользу двухатомности бериллия и, громко высказав это, показали, что в науке истина, даже при разноречиях, одинаково дорога всем, хотя бы сперва и отрицалась теми, кто ее утвердил».*

ДРАГОЦЕННЫЕ БЕРИЛЛЫ. Основной минерал бериллия — берилл относится, как известно, к полудрагоценным камням. Но когда говорят о четырех его разновидностях — изумруде, аквамарине, воробьевите и гелиодоре, то приставку «полу» отбрасывают. Изумруды, особенно весом больше 5 каратов, ценятся не меньше бриллиантов.

Чем отличаются эти камни от обычного берилла? Ведь формула их та же — $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$. Но эта формула не учитывает примесей, которые, собственно, и превращают полудрагоценные камни в драгоценные. Аквамарин окрашен ионами двухвалентного железа, в изумруде (он же смарагд) кроме Fe^{2+} есть незначительная примесь окиси хрома. Розовый цвет воробьевита объясня-

ется примесью соединений цезия, рубидия и двухвалентного марганца, а золотисто-желтый гелиодор окрашен ионами трехвалентного железа.

ДРАГОЦЕННЫЙ МЕТАЛЛ ИЗ ПОЛУДРАГОЦЕННОГО КАМНЯ. Высокая стоимость бериллия объясняется не только ограниченностью сырьевых ресурсов, но и сложностями технологии получения чистого металла. Основной метод производства бериллия — восстановление его фторида металлическим магнием. Фторид получают из гидроокиси, а гидроокись из бериллового концентрата. Уже первый прогон этой технологической лестницы состоит из нескольких ступеней: концентрат подвергают термообработке, измельчению, затем на него последовательно действуют серной кислотой, водой, растворами аммиака и едкого натра, специальными комплексообразователями.

Получившийся бериллат натрия гидролизуют и на центрифуге отделяют гидроокись.

Гидроокись превращается во фторид тоже лишь после нескольких операций, каждая из которых достаточно сложна и трудоемка. Восстановление магнием идет при температуре 900° С, ход процесса тщательно контролируется. Важная деталь: тепло, выделяющееся в реакции, поглощается с той же скоростью, что и выделяется. Полученный жидкий металл выливают в графитовые изложницы, но он загрязнен шлаком, и поэтому его еще раз переплавляют в вакууме.

БЕРИЛЛИЙ В БЫТУ. Сферы применения бериллия не ограничиваются «высокой» техникой. С изделиями из никель-бериллиевых сплавов (содержание Be не превышает 1,5%) можно встретиться и в повседневной жизни. Из этих сплавов изготавливают хирургические инструменты, иглы для подкожных инъекций, литые металлические зубы. Из сплава «элинвар» (никель, бериллий, вольфрам) в Швейцарии делают пружины для часов. Медно-бериллиевый сплав в США используют для изготовления втулок пишущего механизма шариковых ручек.

ИСКУССТВЕННЫЕ ИЗУМРУДЫ. Получить изумруды искусственным путем гораздо труднее, чем большинство других драгоценных камней. Главная причина в том, что берилл — сложное комплексное соединение. Однако ученые смогли имитировать природные условия, в которых происходило образование минерала: изумруды «рождаются» при очень высоком давлении (150 тыс. атм) и высокой температуре (1550° С). Искусственные изумруды могут использоваться в электронике.

БЕРИЛЛИЙ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ. Сейчас известно более тысячи материалов, приобретающих при температуре, близкой к абсолютному нулю, свойство сверхпроводимости. В их числе — металлический бериллий. Будучи сконденсирован в виде тонкой пленки на холодную подложку, бериллий становится сверхпроводником при температуре около 8 К.

БЕРИЛЛИЙ В ЦЕЛЕБНОМ СРЕДСТВЕ. В 1964 г. группа советских химиков во главе с вице-президентом Академии наук Таджикской ССР, доктором химических наук К. Т. Порошиным провела химический анализ древнего целебного средства «мумие». Оказалось, что это вещество сложного состава, причем в числе многих элементов, содержащихся в мумие, есть и бериллий.

ГЕОГРАФИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ. Бериллиевое сырье имеется во многих странах мира. Наиболее крупные месторождения его находятся в Бразилии и Аргентине. На их долю приходится примерно 40% добычи берилла в капиталистических странах. Значительные запасы бериллиевых руд имеются также в странах Африки и в Индии.

Вплоть до последнего времени крупнозернистый берилл добывали вручную. В Бразилии таким кустарным способом и сейчас ежегодно добывается до 3000 т концентрата.

Лишь недавно были предложены новые методы флотации, позволяющие использовать нерентабельные ранее месторождения мелкозернистого берилла.

БЕРИЛЛИЙ И «АТОМНАЯ ИГЛА». Теплоизоляционные свойства окиси бериллия могут пригодиться и при исследовании земных глубин. Так, существует проект взятия проб из мантии Земли с глубин до 32 км с помощью так называемой атомной иглы. Это миниатюрный атомный реактор диаметром всего 60 см. Реактор должен быть заключен в теплоизолирующий футляр из окиси бериллия с тяжелым вольфрамовым наконечником.

Принцип действия атомной иглы заключается в следующем: высокие температуры, создаваемые в реакторе (свыше 1100° С), вызовут плавление скальных пород и продвижение реактора к центру Земли. На глубине примерно 32 км тяжелое вольфрамовое острие должно отделиться, а реактор, став более легким, чем окружающие его породы, возьмет пробы с недостижимых пока глубин и «всплывет» на поверхность.

БОР



«Нужно очень много знать, чтобы понять, как мало мы знаем». Вся история элемента № 5 — бора может служить подтверждением этого не слишком нового тезиса.

Было время, когда казалось, что об этом элементе известно все, что необходимо, хотя в действительности знали очень немного. А большего не требовалось: для промышленности бор не представлял интереса...

Лишь в последние десятилетия бор стал элементом первостепенной важности: и сам элемент № 5, и многие его соединения понадобились атомной и ракетной технике, металлургии, металлообработке, химической промышленности и многим другим отраслям. Сейчас бором и его соединениями занимаются в десятках научных лабораторий (и вряд ли этот интерес временный), а он задает одну загадку за другой.

Бура и буротвор

С одним из соединений бора человечество знакомо более тысячи лет. Это бура — натриевая соль тетраборной кислоты $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Известно, что еще в 800-х годах нашей эры это белое кристаллическое вещество применяли в качестве плавня. Бурой пользовались алхимики; как и сама алхимия, бура пришла в Европу с востока, от арабов. Известно, что много веков назад словом «борак» арабы обозначали многие соли и другие кристаллические вещества белого цвета. По мере того как прояснялась химическая природа веществ, понятие «борак» становилось все уже, и в конце концов его стали употреблять применительно только к одному веществу — буре. От арабского «борак» происходит латинское название буры — borax.

Несколько меньше «трудовой стаж» другого распространенного природного соединения бора — борной кислоты. В природе ее обнаружили в 1777 г., а получать из буры научились на 75 лет раньше. Бура и борная кислота это, если можно так выразиться, самые старые соединения элемента № 5. Они и сейчас используются довольно широко: в медицине, в производстве эмалей, как сырье для получения других соединений бора. Конечно, не бура и не H_3BO_3 определяют нынешний интерес науки и техники к бору, но эти вещества заслуживают почтительного отношения за свою многолетнюю службу человечеству. И открывали бор именно как неизвестный компонент этих известных веществ. И бором-то его назвали в честь буры. Интересно, что у нас в стране в начале прошлого века (1810—1815 гг.) этот элемент называли на русский манер бурием и буротвором. Лишь в 1815 г. известный химик В. М. Севергин ввел в русскую научную литературу нынешнее имя элемента № 5.

История открытий и ошибок

Бор открыт в 1808 г. Два известных французских ученых Жозеф Гей-Люссак и Луи Тенар «отняли» воду у борной кислоты и на полученный окисел подействовали металлическим калием. Новое вещество совершенно не походило на исходные продукты, и химизм процесса казался очевидным:

$$\text{кислота} \xrightarrow{\text{прокаливание}} \text{ангидрид} \xrightarrow{\text{восстановление}} \text{элемент}.$$

С полным на то основанием Гей-Люссак и Тенар объявили об открытии нового элемента.

Спустя несколько месяцев бор открыли вторично. Великий английский химик Хэмфри Дэви получил его при электролизе расплавленного борного ангидрида.

На этом, казалось бы, можно закончить рассказ об истории открытия элемента № 5, но одно обстоятельство не позволяет это сделать — сопоставление количественных характеристик элементного бора, полученных его первооткрывателями и современными учеными. Величины настолько разные, что кажется, будто речь идет о разных и притом не очень похожих веществах, и возникают сомнения в достоверности открытия бора в 1808 г.

В рассуждениях великих химиков прошлого века все абсолютно правильно, и тем не менее открытое ими вещество никак не назовешь элементным бором. Из-за большого сродства бора ко многим элементам, и прежде всего к кислороду, продукт, полученный Гей-Люссаком и Тенаром, не мог содержать более 60—70% бора. То же самое и у Дэви. Это доказал Анри Муассан — выдающий-



Луи Жозеф Гей-Люссак (1778—1850) — французский физик и химик. Закон теплового расширения газов, открытый Гей-Люссаком в 1802 г., — один из основных законов физики. Менее известны химические исследования этого ученого. В 1811 г. он первым получил чистую синильную кислоту, в 1819 г. построил первые кривые растворимости солей в воде, а десятком лет раньше вместе с Тенаром открыл новый элемент — бор

ся французский химик второй половины XIX в. Он же в 1892 г. предложил магниетермический способ получения бора по реакции

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + 2B + 127 \text{ ккал}.$$

Коричневый порошок, остававшийся после удаления окиси магния, Муассан счел элементным бором. Но оказалось, что и этот бор — далеко не элементный: бора в нем не больше 90%. Немецкий ученый-металлург В. Кролль усовершенствовал способ Муассана, но и он не смог поднять чистоту конечного продукта выше чем до 93—94%...

Помимо всего прочего, бор знаменит еще и тем, что портил нервы многим выдающимся химикам. В 1858 г. Ф. Вёлер и А. Сент-Клер Девиль установили, что этот элемент существует в двух модификациях: кристаллической — алмазоподобной и аморфной — похожей на графит. Это положение быстро стало общепризнанным, вошло в монографии и учебники.

Но в 1876 г. немецкий химик В. Гампе опубликовал статью, в которой утверждал, будто алмазоподобный бор, полученный тем же способом, что у Вёлера и Сент-Клер Девиля,— это не элементный бор, а борид алюминия состава AlB_{12}. Еще через семь лет та же участь постигла графитоподобный бор. Его формулу ($B_{48}C_2Al$) установил француз К. Жоли.

Результаты работ Гампе и Жоли, естественно, вызвали сомнение коллег. И дело здесь не только в авторитете Вёлера и Сент-Клер Девиля — выдающихся ученых и отличных экспериментаторов. Формулы, полученные Гампе и Жоли, «не лезли ни в какие ворота» (если воротами считать классические теории химической связи).

Тогда еще не знали, что атомы бора способны к образованию не только ионных, но и ковалентных связей; что они могут соединяться между собой в цепочки, каркасы, сетки; что при образовании боридов* происходит как бы «наложение» нескольких типов химической связи. Знали о сродстве бора к кислороду, углероду, алюминию, но насколько велико это сродство, не догадывались. А именно из-за этих особенностей элемента № 5 оказалось, что правы не великие, а малоизвестные химики.

В 1908 г. американский исследователь Э. Вейнтрауб подтвердил странную формулу кристаллического бора — AlB_{12}. А на следующий год, восстановив хлорид бора водородом в электрической дуге, Вейнтрауб первым получил бор 99%-ной чистоты.

Тем не менее и сегодня достаточно противоречивы ответы на вопрос о свойствах и «внешности» бора. Например, в Краткой химической энциклопедии (том I, с. 451) говорится, что кристаллический бор — порошок серовато-черного цвета, а в другой энциклопедии химических знаний — трехтомных «Основах общей химии» Б. В. Некрасова описан бор «в виде темно-бурого порошка» и сказано, что «очень чистый бор бесцветен».

Где же истина? Как ни странно, и там и там. На свойства элементов влияют — и очень сильно — даже десятые и сотые доли процента примесей. «Элементный» бор получают несколькими способами — крекингом бороводородов, восстановлением на раскаленной танталовой нити и в электрической дуге, но ни в одном случае не удается преодолеть высокое сродство бора к другим элементам, ни в одном случае не удается избежать «посторонних включений». Вот поэтому то из одной авторитетной книги узнаем, что температура плавления элементного бора 2075, а из другой (не менее авторитетной) 2300° С. То же самое — с температурой кипения: в одном справочнике находим ее равной 2550, а в другом 3860° С.

* Боридами называются соединения бора с металлами.

Многое о боре до сих пор неизвестно. По-разному отвечают ученые и на вопрос, сколько же в действительности существует модификаций элементного бора: одна, две, много...

Все это, однако, не помешало бору и многим его соединениям войти в число важнейших материалов современной техники. Это произошло благодаря уникальному сочетанию полезных свойств элемента № 5.

Атом, ядро, атомный реактор

Атом бора — «конструкция» довольно простая. В ядре пять протонов и пять или шесть нейтронов (изотопы бор-10 и бор-11 соответственно). Вокруг ядра вращаются пять электронов: два — на ближайшей к ядру оболочке, три — на наружной. Благодаря этим трем электронам бор и проявляет обычно валентность 3+.

К электронному строению мы еще вернемся. Сейчас же речь о ядре атома бора и об «атомной службе» этого элемента.

Природный бор состоит только из двух изотопов. На долю легкого бора-10 в природной смеси приходится около 19%, остальное — тяжелый бор-11. И эти цифры в разных изданиях несколько варьируются. Некоторые ученые считают, что отношение $^{11}B : {}^{10}B = 81 : 19$ непостоянно и что в недрах земли происходит частичное разделение и перераспределение изотопов бора. По мнению других, все отклонения в изотопном составе — от того, что определяют его разными приборами и методами; но и в работах ученых этой группы говорится, что бор, выделенный из морской воды, на 2‰ тяжелее бора, полученного из минералов. Все сходятся на том, что бор мигрирует по планете, но какие процессы частично разделяют и перераспределяют изотопы бора — на этот вопрос никто не дал пока однозначного ответа.

Есть, правда, другое объяснение отклонений в изотопном составе бора, полученного из разных образцов. Суть его в том, что под действием протонов часть бора-10 превращается в бериллий-7, а тот в свою очередь (после серии ядерных превращений) — в гелий-4.

Вопрос об изотопном составе элемента № 5 — далеко не праздный. По одной из самых важных для атомной техники характеристик — сечению захвата тепловых нейтронов — изотопы бора отличаются друг от друга очень сильно.

Сечение захвата — это способность ядра захватывать замедленные (тепловые) нейтроны, служащие возбудителями и распространителями цепной ядерной реакции. С помощью веществ, имеющих большое сечение захвата, можно регулировать ход цепной реакции и, если нужно, гасить ее. Из таких веществ делают управляющие стержни атомных реакторов.

Как конструкционные материалы «горячей зоны» такие вещества, конечно, не подходят. Наоборот, от элементов, имеющих большое сечение захвата, в том числе и от бора, конструкционные материалы атомной техники приходится тщательно очищать. Здесь нужны материалы с минимальным сечением, от которых нейтроны отскакивали бы, как горох от стенки.

По величине сечения захвата тепловых нейтронов легкий изотоп бора занимает одно из первых мест среди всех элементов и изотопов, а тяжелый — одно из самых последних. Это значит, что материалы на основе обоих изотопов элемента № 5 весьма интересны для реакторостроения, как, впрочем, и для других областей атомной техники. Интерес этот укрепляют отличные физико-механические свойства бора и многих его соединений: прочность, термостойкость, твердость. По твердости, например, кристаллический бор (AlB_{12}) занимает второе место среди всех элементов, уступая лишь углероду в виде алмаза.

Разделять природный бор на изотопы и получать соединения бора с измененным изотопным составом умеют уже во многих странах. Разделяют, конечно, не элементный бор, а одно из его соединений, чаще всего газообразный при нормальных условиях трехфтористый бор. В жидкость BF_3 превращается при температуре около минус 100° С. Установлено, что молекулы трехфтористого бора, в состав которых входит бор-11, немного подвижнее тех, в которых заключен бор-10. Из-за этого $^{11}BF_3$ испаряется из жидкого трехфтористого бора чуть-чуть легче и быстрее, чем $^{10}BF_3$. Этой минимальной разницей в свойствах и пользуются для разделения изотопов бора в ректификационных колоннах. Процесс этот сложный и долгий — все-таки разница в свойствах моноизотопных фторидов бора очень невелика.

Конечно, регулирующие стержни делают не из фторида

бора — даже если его изотопный состав изменен. Но превратить BF_3 в элементный бор или карбид бора B_4C намного проще, нежели разделить изотопы. Это делается чисто химическими способами. Способностью бора активно захватывать нейтроны пользуются и для защиты от нейтронного излучения. Широкое распространение получили борные счетчики нейтронов.

Конкуренты алмаза

В предыдущей главе уже упоминался карбид бора B_4C — как один из материалов для изготовления регулирующих стержней. Но это вещество, впервые полученное еще Анри Муассаном, нужно не только атомникам. Уже много лет его применяют для обработки твердых сплавов, потому что по твердости карбид бора превосходит почти все прочие кристаллы, уступая лишь алмазу.

Этим черным блестящим кристаллам не страшен разогрев. С повышением температуры их свойства почти не меняются, а плавится карбид бора лишь при 2350° С. Более того, при температуре ниже 1000° С это вещество обладает исключительной химической стойкостью: в этих условиях на него не действуют ни кислород, ни хлор. Это значит, что инструмент из карбида бора может работать при высоких температурах в окислительных средах.

Причины сочетания великолепных физико-механических и химических свойств этого вещества объясняются строением атома бора и кристаллической структурой карбида бора. Чтобы пояснить их, вернемся к электронному строению элемента № 5.

Напомним, что в атоме бора вокруг ядра вращаются пять электронов, из них три на наружной оболочке. Эти три электрона неравноценны: два составляют пару, а третий — неспаренный и потому особенно «буйный».

По законам квантовой механики неспаренный электрон всегда стремится найти себе пару — электрон с противоположно направленным спином *, а найти ее он может только в другом атоме. В результате образуются ковалентные связи, при которых электроны двух или нескольких атомов образуют общее электронное облако.

* Спином (от английского spin — вращение) называется собственный момент количества движения элементарной частицы.

Ковалентная связь — самая прочная из всех видов химической связи. В полимерных молекулах так связаны все атомы «скелета», и поэтому так трудно разрушить связи в полимере. А поскольку в кристалле бора атомы оказываются связаны именно такой связью, то любой кристаллик элемента № 5 можно рассматривать как молекулу полимера, неорганического полимера.

Карбид бора — тоже полимер. Правильнее его формулу писать не B_4C, а $(B_{12}C_3)_n$. Элементарная ячейка таких кристаллов — ромбоэдрическая, ее каркас образуют 12 прочных, компактных (и ковалентно связанных) атомов бора. Внутри этого каркаса располагается линейная группа из трех связанных между собой атомов углерода. Ковалентные связи возникают также между «хозяевами» и «гостями». В результате получается настолько прочная конструкция, что ее очень трудно разрушить любыми воздействиями. Поэтому карбид бора и тверд, и прочен, и химически неуязвим, и термически стоек.

Подобным образом построены и кристаллы многих боридов, причем ковалентной связью иногда соединяются атомы бора с металлами. Самый термостойкий из всех боридов — диборид гафния HfB_2, который плавится только при 3250° С. «Рекордист» по химической стойкости — диборид тантала TaB_2. На него не действуют никакие кислоты, даже кипящая царская водка.

И напоследок — о соединениях бора с азотом. Характерно, что сочетание элементов № 5 и 7, по существу, дублирует элемент № 6. Известно вещество боразол — $B_3N_3H_6$, которое не случайно иногда называют неорганическим бензолом. У бензола и боразола почти идентичное строение, близкие физические и химические свойства (правда, в большинстве реакций боразол ведет себя активнее бензола), причем не только у самих веществ, но и у аналогичных их производных.

BN — таков состав вещества, которое иногда называют белым графитом. Его получают, прокаливая технический бор или окись бора в атмосфере аммиака. Это белый, похожий на тальк порошок, но сходство с тальком чисто внешнее, намного больше и глубже сходство аморфного нитрида бора с графитом. Одинаково построены кристаллические решетки, оба вещества с успехом применяют в качестве твердой высокотемпературной смазки.

После того как в условиях сверхвысоких давлений и вы-

соких температур удалось перестроить кристаллическую решетку графита и получить искусственные алмазы, подобную операцию провели и с белым графитом.

Условия опыта, в котором это удалось сделать, были такими: температура 1350° С, давление 62 тыс. атм. Из автоклава вынули неопределенного цвета кристаллы, внешне совершенно непривлекательные. Но эти кристаллы царапали алмаз. Правда, и он не оставался в долгу и оставлял царапины на кристаллах нитрида бора.

Это вещество назвали боразоном. Хотя твердость алмаза и боразона одинакова, последний имеет два очень значимых для техники преимущества. Во-первых, боразон более термостоек: он разлагается при температуре выше 2000° С, алмаз же загорается при 700—800° С. Во-вторых, боразон лучше, чем алмаз, противостоит действию ударных нагрузок — он не столь хрупок.

В Советском Союзе в промышленных масштабах производятся высокотвердые и сверхтвердые материалы на основе кристаллического нитрида бора — эльбор, кубонит, гексанит Р и другие.

Известное сходство с углеродом проявляет и сам бор, а не только его соединения с азотом. Это не должно удивлять. Бор и углерод — соседи по менделеевской таблице, оба элемента — неметаллы, мало отличаются размеры их атомов и ионов. Главное следствие этого сходства — быстрое развитие химии бороводородов, которая, по мнению многих ученых, может со временем стать «новой органикой». Напомним, что просто «органика», органическая химия, это, по существу, химия углеводородов и их производных.

Новая органика

Первые соединения бора с водородом были получены П. Джонсом и Л. Тейлором еще в 1881 г. Долгое время охотников заниматься этими соединениями было немного. Бороводороды (или бораны) нестойки, ядовиты, они скверно пахнут и главное очень странно построены. Попробуйте определить, какую валентность проявляет бор в таких, например, соединениях: B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$.

Строение некоторых бороводородов можно было бы объяснить образованием полимерных цепочек из атомов бора. Но тогда эти соединения должны были бы обладать большой стабильностью, а они, наоборот, разлагаются от малейшего воздействия. Значит, нужно другое объяснение.

Картина начала проясняться лишь в конце 40-х — начале 50-х годов нашего века. Одной из причин, по которой во многих странах стали усиленно заниматься химией бороводородов и их производных, был интерес к этим веществам, проявленный военными ведомствами.

Дальность и скорость полета летательных аппаратов (неважно, самолет это или ракета) во многом зависят от теплоты сгорания применяемого горючего. Энергетический «потолок» любого углеводородного топлива не превышает 10,5 тыс. ккал/кг, потому что теплотворная способность самого углерода сравнительно невелика — 7800 ккал/кг.

Замена углерода более «калорийными» элементами позволяет получать топливо со значительно лучшими энергетическими характеристиками. Теплота сгорания бора (14 170 ккал/кг) почти вдвое больше, чем углерода. Когда стали подсчитывать, что может дать замена углеводородных топлив бороводородными, то оказалось, что реактивная авиация может выиграть от такой замены очень многое. Во-первых, при заданной дальности полета можно уменьшить габариты самолета, соответственно увеличив его скорость; во-вторых, можно повысить полезную нагрузку и, в-третьих, сократить разбег при взлете.

Отложения окиси бора на стенках сопла реактивного аппарата



Разумеется, новейшие сведения о бороводородных топливах засекречены, поэтому придется довольствоваться примерами десятилетней давности. Уже в середине 60-х годов были известны американские бороводородные топлива типа HEF. Это производные бороводородов, в которых некоторые атомы водорода заменены органическими радикалами (этил, бутил и т. д.). У этих веществ теплота

сгорания меньше, чем у чистых боранов, но зато они менее ядовиты и более стабильны.

Испытания первых бороводородных топлив были не совсем удачными. Топлива, которые при сгорании дают твердые остатки, опасны для любой техники, особенно для реактивной: возможна забивка сопел, чреватая опасностью взрыва. Если же твердые вещества образуются из-за недостаточной стабильности не успевшего сгореть жидкого топлива, то возможны нарушения работы системы подачи топлива и других узлов двигателя. После стендовых испытаний турбореактивного двигателя, работавшего на бороводородном топливе, были обнаружены отложения окиси бора на статоре и роторе турбины, на всех деталях форсажной камеры, на выходном сопле. Взрыва не было, но он мог быть.

Успешнее оказались испытания бороводородных топлив в воздушно-реактивных двигателях, предназначенных для управляемых снарядов. С переводом на новое топливо летно-технические данные этих снарядов существенно улучшились.

Можно предполагать, что за годы, прошедшие со времени описанных испытаний, многие трудности того времени удалось преодолеть. Химия бороводородов и их производных развивается быстро. В частности, в эти годы синтезированы барен и необарен — вещества состава $B_{10}H_{10}(CH_2)_2$. Друг от друга они отличаются только взаиморасположением составляющих их атомов. По сравнению с боранами барены обладают значительно большей термической и химической стойкостью. Барен выдерживает нагревание до 500° С, не растворяется в щелочах и спиртах, не окисляется под действием большинства окислителей.

Конечно, интерес к бороводородам и их производным объясняется не только возможностью использования их в качестве топлива. Член-корреспондент Академии наук СССР Б. В. Некрасов утверждал, что «химия бороводородов и их производных по своему характеру и богатству синтетических возможностей приближается к органической химии». Подобного мнения придерживаются и многие другие специалисты.

«Новая органика» только начинается. Органика на основе бора. И это еще одно подтверждение большого будущего элемента № 5.

ПОРАЗИТЕЛЬНЫЙ ИНДИВИДУАЛИЗМ. Бор не относится к числу самых распространенных элементов земной коры, на его долю приходится лишь $3 \cdot 10^{-4}$% ее веса. Несмотря на это, известно больше 80 собственных минералов бора; в «чужих» минералах он почти не встречается. «Некоммуникабельность» бора объясняют прежде всего тем, что у комплексных анионов элемента № 5 (а именно в таком виде он входит в большинство минералов) нет достаточно распространенных аналогов. Интересно, что почти во всех минералах бор связан с кислородом, а группа фторсодержащих соединений совсем малочисленна. Главные минералы бора: бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ и сассолин (или борная кислота), а также боросиликат датолит. Самые крупные месторождения борного сырья находятся в СССР (Сибирь, Казахстан), США (штат Калифорния), Перу, Аргентине, Турции.

БОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ. Для многих живых организмов бор — жизненно важный элемент. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора в почве заметно уменьшаются урожаи многих культур, причем особенно сильно нехватка бора сказывается на урожае семян. Установлено, что бор влияет на углеводный и белковый обмен в растениях. Вместе с урожаем культурных растений с каждого гектара почвы ежегодно уходит до 10 г бора. Особенно активно уносят его корнеплоды и кормовые травы. Эту естественную убыль приходится восполнять, внося в почву борные удобрения. В качестве таковых чаще всего применяют осажденные бораты магния, борнодатолитовое удобрение, содержащее до 14,5% водорастворимой борной кислоты, и суперфосфат с добавками соединений бора. Их вносят под многолетние травы, лен, хлопчатник, овощные, плодовоягодные и многие другие культуры. Эффект от применения борных удобрений во много раз превосходит затраты на их производство и внесение в почву.

ПРИЧИНЫ ПРЕВОСХОДСТВА. Бор — не единственный элемент, хорошо поглощающий тепловые нейтроны, образующиеся при цепной ядерной реакции. Большей, чем у бора, способностью к захвату нейтронов обладают шесть элементов: самарий, европий, гадолиний, диспрозий, плутоний (изотопы ^{239}Pu и ^{241}Pu) и кадмий. Но перед каждым из них у бора есть преимущества. Он стабилен, термостоек, неядовит и достаточно распространен. Кадмий же плавится уже при 321° С, к тому же он токсичнее бора. Плутоний не только токсичен, но и радиоактивен. И очень дорог. Остальные четыре элемента — лантаноиды, они крайне редки и рассеяны, разделять их очень сложно. Так что практически «конкурентом» бора при изготовле-

нии регулирующих систем атомных реакторов может быть только кадмий, да и то не во всем.

БОР — ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ. В сплавы цветных и черных металлов бор обычно вводят для повышения их износостойкости и жаропрочности. Минимальные добавки бора к стали (0,0005—0,005%) увеличивают глубину ее закалки, а следовательно, и прочность. Бор лучше любого другого элемента очищает медь от растворенных в ней газов, после легирования бором свойства меди значительно улучшаются. И плюс ко всему прочему насыщение поверхности многих металлов бором приводит к образованию боридов этих металлов — соединений твердых и прочных.

КИСЛОТЫ — СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ. Борная кислота — одна из немногих кислот, которые можно назвать минеральными в полном смысле этого слова, она встречается в земной коре. По химическим свойствам это одна из самых слабых кислот. При нагревании выше 100° С борная кислота состава H_3BO_3 теряет молекулу воды и превращается в тоже очень слабую метаборную кислоту HBO_2. Но не всем кислотам бора свойственна «преступная слабость». Комплексная фтороборная кислота $H[BF_4]$ — продукт присоединения HF к BF_3 — сильнее плавиковой, серной и азотной кислот.

ПОДРОБНЕЕ ОБ ЭЛЬБОРЕ. Кристаллы алмазоподобного нитрида бора в нашей стране впервые были получены в начале 60-х годов в Институте физики высоких давлений под руководством академика Л. Ф. Верещагина. Технология промышленного производства таких кристаллов и материалов на их основе разработана сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского института абразивов и шлифования. Там же и «окрестили» новый материал: корень «бор» — понятно откуда, а приставка «эль» — мягкое «эль», с которого начинается название города, в котором расположен ВНИИАШ,— Ленинграда. Сейчас эльбор разных марок производится в промышленных масштабах и даже продается за рубеж.

БОР В ПОЛИЭТИЛЕНЕ. В 1977 г. американский журнал «Nuclear News» коротко сообщил о получении борсодержащего полиэтилена. Материал предназначен для защиты от нейтронного излучения.

УГЛЕРОД



«Углерод встречается в природе как в свободном, так и в соединенном состоянии, в весьма различных формах и видах. В свободном состоянии углерод известен по крайней мере в трех видах: в виде угля, графита и алмаза. В состоянии соединений углерод входит в состав так называемых органических веществ, т. е. множества веществ, находящихся в теле всякого растения и животного. Он находится в виде углекислого газа в воде и воздухе, а в виде солей углекислоты и органических остатков в почве и массе земной коры. Разнообразие веществ, составляющих тело животных и растений, известно каждому. Воск и масло, скипидар и смола, хлопчатая бумага и белок, клеточная ткань растений и мускульная ткань животных, винная кислота и крахмал — все эти и множество иных веществ, входящих в ткани и соки растений и животных, представляют соединения углеродистые. Область соединений углерода так велика, что составляет особую отрасль химии, т. е. химии углеродистых или, лучше, углеводородистых соединений».

Эти слова из «Основ химии» Д. И. Менделеева служат как бы развернутым эпиграфом к нашему рассказу о жизненно важном элементе — углероде. Впрочем, есть здесь один тезис, с которым, с точки зрения современной науки о веществе, можно и поспорить, но об этом ниже.

Вероятно, пальцев на руках хватит, чтобы пересчитать химические элементы, которым не была посвящена хотя бы одна научная книга. Но самостоятельная научно-популярная книга — не какая-нибудь брошюрка на 20 неполных страницах с обложкой из оберточной бумаги, а вполне солидный том объемом почти в 500 страниц — есть в активе только одного элемента — углерода.

И вообще литература по углероду — богатейшая. Это, во-первых, все без исключения книги и статьи химиков-органиков; во-вторых, почти все, что касается полимеров; в-третьих, бесчисленные издания, связанные с горючими ископаемыми; в-четвертых, значительная часть медико-биологической литературы...

Поэтому не будем пытаться объять необъятное (ведь не случайно авторы популярной книги об элементе № 6 назвали ее «Неисчерпаемый»!), а сконцентрируем внимание лишь на главном из главного — попытаемся увидеть углерод с трех точек зрения.

Углерод глазами кристаллохимика

Углерод — один из немногочисленных элементов «без роду, без племени». История общения человека с этим веществом уходит во времена доисторические. Имя первооткрывателя углерода неизвестно, неизвестно и то, какая из форм элементного углерода — алмаз или графит — была открыта раньше. И то и другое случилось слишком давно. Определенно утверждать можно лишь одно: до алмаза и до графита было открыто вещество, которое еще несколько десятилетий назад считали третьей, аморфной формой элементного углерода — уголь. Но в действительности уголь, даже древесный, это не чистый углерод. В нем есть и водород, и кислород, и следы других элементов. Правда, их можно удалить, но и тогда углерод угля не станет самостоятельной модификацией элементного углерода. Это было установлено лишь во второй четверти нашего века. Структурный анализ показал, что аморфный углерод — это по существу тот же графит. А значит, никакой он не аморфный, а кристаллический; только кристаллы его очень мелкие и больше в них дефектов. После этого стали считать, что углерод на Земле существует лишь в двух элементарных формах — в виде графита и алмаза.

Вам никогда не приходилось задумываться о причинах резкого «водораздела» свойств, который проходит во втором коротком периоде менделеевской таблицы по линии, отделяющей углерод от следующего за ним азота? Азот, кислород, фтор при обычных условиях газообразны. Углерод — в любой форме — твердое тело. Температура плавления азота — минус 210,5° С, а углерода (в виде графита под давлением свыше 100 атм) — около плюс 4000° С...

Дмитрий Иванович Менделеев первым предположил, что эта разница объясняется полимерным строением молекул углерода. Он писал: «Если бы углерод образовывал молекулу C_2, как и O_2, то был бы газом». И далее: «Способность атомов угля соединяться между собой и давать сложные молекулы проявляется во всех углеродистых соединениях... Ни в одном из элементов такая способность к усложнению не развита в такой мере, как в углероде. Поныне нет основания для определения меры полимеризации угольной, графитной, алмазной молекулы, только можно думать, что в них содержится C_n, где n есть большая величина».

Это предположение подтвердилось в наше время. И графит, и алмаз — полимеры, состоящие из одинаковых, только углеродных атомов.

По меткому замечанию профессора Ю. В. Ходакова, «если исходить из природы преодолеваемых сил, профессию гранильщика алмазов можно было бы отнести к химическим профессиям». Действительно, гранильщику приходится преодолевать не сравнительно слабые силы межмолекулярного взаимодействия, а силы химической связи, которыми объединены в молекулу алмаза углеродные атомы. Любой кристалл алмаза, даже огромный, шестисотграммовый «Куллинан» — это по существу одна молекула, молекула в высшей степени регулярного, почти идеально построенного трехмерного полимера.

Иное дело графит. Здесь полимерная упорядоченность распространяется только в двух направлениях — по плоскости, а не в пространстве. В куске графита эти плоскости образуют достаточно плотную пачку, слои которой соединены между собой не химическими силами, а более слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Вот почему так просто — даже от соприкосновения с бумагой — расслаивается графит. В то же время разорвать графитовую пластинку в поперечном направлении весьма сложно — здесь противодействует химическая связь.

Именно особенности молекулярного строения объясняют огромную разницу в свойствах графита и алмаза. Графит отлично проводит тепло и электричество, алмаз — изолятор. Графит совершенно не пропускает света — алмаз прозрачен. Какими бы способами ни окисляли алмаз, продуктом окисления будет только CO_2. А окисляя графит, можно при желании получить несколько промежуточных продуктов, в частности графитовую (переменного состава) и меллитовую $C_6(COOH)_6$ кислоты. Кислород как бы вклинивается между слоями графитовой пачки и окисляет лишь некоторые углеродные атомы. В кри-

сталле алмаза слабых мест нет, и поэтому возможно или полное окисление или полное неокисление — третьего не дано...

Итак, есть «пространственный» полимер элементного углерода, есть «плоскостной». В принципе давно уже допускалось существование и «одномерного» — линейного полимера углерода, но в природе он не был найден.

Не был найден до поры до времени. Через несколько лет после синтеза линейный полимер углерода был найден в метеоритном кратере Рис, на территории ФРГ. А получили его первыми советские химики В. В. Коршак, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин и Ю. П. Кудрявцев. Линейный полимер углерода назвали карбином. Внешне он выглядит как черный мелкокристаллический порошок, обладает полупроводниковыми свойствами, причем под действием света электропроводность карбина сильно увеличивается. Открылись у карбина и вовсе неожиданные свойства. Оказалось, например, что кровь при контакте с ним не образует сгустков — тромбов, поэтому волокно с покрытием из карбина стали применять при изготовлении неотторгаемых организмом искусственных кровеносных сосудов.

По словам первооткрывателей карбина, самым сложным для них было определить, какими же связями соединены в цепочку углеродные атомы. В нем могли быть чередующиеся одинарные и тройные связи ($-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv$), а могли быть только двойные ($=C=C=C=C=$). А могло быть и то и другое одновременно. Лишь через несколько лет Коршаку и Сладкову удалось доказать, что двойных связей в карбине нет. Однако, поскольку теория допускала существование углеродного линейного полимера только с двойными связями, была предпринята попытка получить эту разновидность — по существу, четвертую модификацию элементного углерода.

Это вещество было получено в Институте элементоорганических соединений АН СССР. Новый линейный полимер углерода назвали поликумуленом. А сейчас известно не меньше восьми линейных полимеров углерода, отличающихся один от другого строением кристаллической решетки. В зарубежной литературе все их называют карбинами.

Углерод глазами химика-неорганика

Этот элемент всегда четырехвалентен, но, поскольку в периоде он находится как раз посередине, степень его окисления в разных обстоятельствах бывает то +4, то −4. В реакциях с неметаллами он электроположителен, с металлами — наоборот. Даже в тех случаях, когда связь не ионная, а ковалентная, углерод остается верен себе — его формальная валентность остается по-прежнему равной четырем.

Весьма немногочисленны соединения, в которых углерод хотя бы формально проявляет валентность, отличную от четырех. Общеизвестно лишь одно такое соединение — CO, угарный газ, в котором углерод кажется двухвалентным. Именно кажется, потому что в действительности здесь более сложный тип связи. Атомы углерода и кислорода соединены 3-ковалентной поляризованной связью, и структурную формулу этого соединения пишут так: $O^+\equiv C^-$.

В 1900 г. М. Гомберг получил органическое соединение трифенилметил $(C_6H_5)_3C$. Казалось, что атом углерода здесь трехвалентен. Но позже выяснилось, что и на этот раз необычная валентность — сугубо формальная. Трифенилметил и его аналоги — это свободные радикалы, только в отличие от большинства радикалов достаточно стабильные.

...Исторически сложилось так, что лишь очень немногие соединения углерода остались «под крышей» неорганической химии. Это окислы углерода, карбиды — его соединения с металлами, а также бором и кремнием, карбонаты — соли слабейшей угольной кислоты, сероуглерод CS_2, цианистые соединения. Приходится утешаться тем, что, как это часто бывает (или бывало) на производстве, недоработку по номенклатуре компенсирует «вал». Действительно, наибольшая часть углерода земной коры содержится не в организмах растений и животных, не в угле, нефти и всей прочей органике, вместе взятой, а всего в двух неорганических соединениях — известняке $CaCO_3$ и доломите $MgCa(CO_3)_2$. Углерод входит в состав еще нескольких десятков минералов, достаточно вспомнить о мраморе $CaCO_3$ (с добавками), малахите $Cu_2(OH)_2CO_3$, минерале цинка смитсоните $ZnCO_3$... Есть углерод и в магматических породах, и в кристаллических сланцах.

Очень редки минералы, в состав которых входят карбиды. Как правило, это вещества особенно глубинного происхождения; поэтому ученые предполагают, что в ядре земного шара есть углерод.

Для химической промышленности углерод и его неорганические соединения представляют значительный интерес — чаще как сырье, реже как конструкционные материалы.

Многие аппараты химических производств, например теплообменники, изготавливают из графита. И это естественно: графит обладает большой термостойкостью и химической стойкостью и при этом прекрасно проводит тепло. Кстати, благодаря этим же свойствам графит стал важным материалом реактивной техники. Из графита сделаны рули, работающие непосредственно в пламени сопловых аппаратов. В воздухе воспламенить графит практически невозможно (даже в чистом кислороде сделать это непросто), а чтобы испарить графит, нужна температура, намного более высокая, чем развивающаяся даже в ракетном двигателе. И, кроме того, при нормальном давлении графит, как и гранит, не плавится.

Без графита трудно представить современное электрохимическое производство. Графитовые электроды используются не только электрометаллургами, но и химиками. Достаточно вспомнить, что в электролизерах, применяемых для получения каустической соды и хлора, аноды — графитовые.

Об использовании соединений углерода в химической промышленности написаны многие книги. Карбонат кальция, известняк, служит сырьем в производстве извести, цемента, карбида кальция. Другой минерал — доломит — «праотец» большой группы доломитовых огнеупоров. Карбонат и гидрокарбонат натрия — кальцинированная и питьевая сода. Одним из основных потребителей кальцинированной соды была и остается стекольная промышленность, на нужды которой идет примерно треть мирового производства Na_2CO_3.

И наконец, немного о карбидах. Обычно, когда говорят карбид, имеют в виду карбид кальция — источник ацетилена, а следовательно, многочисленных продуктов органического синтеза. Но карбид кальция, хотя и самое известное, но далеко не единственное очень важное и нужное вещество этой группы. Карбид бора B_4C — важный материал атомной техники *, карбид кремния SiC или карборунд — важнейший абразивный материал. Карбидам многих металлов свойственны высокая химическая стойкость и исключительная твердость; карборунд, к примеру, лишь немного уступает алмазу. Его твердость по шкале Мооса равна 9,5—9,75 (алмаза — 10). Но карборунд дешевле алмаза. Его получают в электрических печах при температуре около 2000° С из смеси кокса и кварцевого песка.

Углерод глазами химика-органика

По словам известного советского ученого академика И. Л. Кнунянца, органическую химию можно рассматривать как своеобразный мост, перекинутый наукой от неживой природы к высшей ее форме — жизни. А всего полтора столетия назад лучшие химики того времени сами считали и учили своих последователей, что органическая химия это наука о веществах, образующихся при участии и под руководством некоей странной «материи» — жизненной силы. Но скоро эту силу отправили на свалку естествознания. Синтезы нескольких органических веществ — мочевины, уксусной кислоты, жиров, сахароподобных веществ — сделали ее попросту ненужной.

Появилось классическое определение К. Шорлеммера, не потерявшее смысла и 100 лет спустя: «Органическая химия есть химия углеводородов и их производных, то есть продуктов, образующихся при замене водорода другими атомами или группами атомов».

Итак, органика — это химия даже не одного элемента, а лишь одного класса соединений этого элемента. Зато какого класса! Класса, поделившегося не только на группы и подгруппы — на самостоятельные науки. Из органики вышли, от органики отпочковались биохимия, химия синтетических полимеров, химия биологически активных и лекарственных соединений...

Сейчас известны миллионы органических соединений (соединений углерода!) и около ста тысяч соединений всех остальных элементов, вместе взятых.

Общеизвестно, что на углеродной основе построена жизнь. Но почему же именно углерод — одиннадцатый по

* Подробнее об этом см. в статье «Бор».

распространенности на Земле элемент — взял на себя труднейшую задачу быть основой всего живого?

Ответ на этот вопрос неоднозначен. Во-первых, «ни в одном из элементов такой способности к усложнению не развито в такой мере, как в углероде». Во-вторых, углерод способен соединяться с большинством элементов, причем самыми разнообразными способами. В-третьих, связь атомов углерода между собой, так же как и с атомами водорода, кислорода, азота, серы, фосфора и прочих элементов, входящих в состав органических веществ, может разрушаться под воздействием природных факторов. Поэтому углерод непрерывно круговращается в природе: из атмосферы — в растения, из растений — в животные организмы, из живого — в мертвое, из мертвого — в живое...

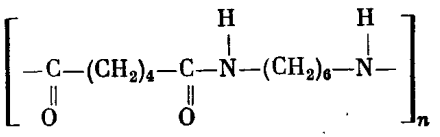
Четыре валентности атома углерода — как четыре руки. А если соединились два таких атома, то «рук» становится уже шесть. Или — четыре, если на образование пары затрачено по два электрона (двойная связь). Или — всего две, если связь, как в ацетилене, тройная. Но эти связи (их называют ненасыщенными) подобны бомбе в кармане или джину в бутылке. Они скрыты до поры до времени, но в нужный момент вырываются на волю, чтобы взять свое в бурной, азартной игре химических взаимодействий и превращений. Самые разнообразные конструкции образуются в результате этих «игрищ», если в них участвует углерод. В редакции «Детской энциклопедии» подсчитали, что из 20 атомов углерода и 42 атомов водорода можно получить 366 319 различных углеводородов, 366 319 веществ состава $C_{20}H_{42}$. А если в «игре» не шесть десятков участников, а несколько тысяч; если среди них представители не двух «команд», а, скажем, восьми!

Где углерод, там многообразие. Где углерод, там сложности. И самые разные по молекулярной архитектуре конструкции. Простенькие цепочки, как в бутане $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ или полиэтилене $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, и разветвленные структуры (простейшая из них — изобутан $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$); кольца с чисто углеродным скелетом

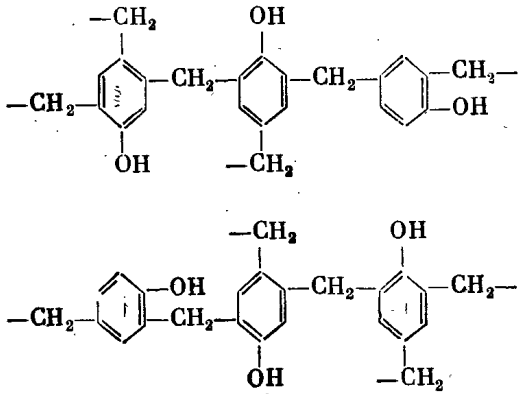
(циклопропан, циклогексан, бензол) и те же кольца с «подвесками» (толуол, анилин); кольца, в которые вклинились посторонние атомы — гетероциклические соединения, например тиофен C_4H_4S, и конгломераты всевозможных ко-

лец (самый простой — нафталин, состоящий из двух бензольных колец). И все это структуры простейшие — амебы и инфузории органической химии.

Если продолжать аналогию с живой природой, то где-то на уровне мхов и лишайников окажутся почти все известные сейчас синтетические полимеры, например найлон



или широко применяемая в технике твердая фенол-формальдегидная смола резит



А на вершине усложнения — самые главные для нас полимеры: нуклеиновые кислоты и белки. Очень сложна и в большинстве случаев еще не расшифрована окончательно их структура. И каждое новое достижение в этой области еще и еще раз напоминает не только о могуществе современной науки, но и о необычайной сложности задач, стоящих перед тем, кто пытается постичь смысл жизни на молекулярном и субмолекулярном уровне. Вспомните хотя бы о двойной спирали молекулы ДНК или лабиринтной запутанности четырех цепей молекулы гемоглобина.

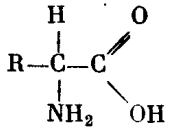
Несколько лет назад произошло событие мировой важности: был осуществлен полный химический синтез молекулы белка инсулина.

Это один из простейших по строению, но очень важный для жизни белок. Он ответствен за углеводный обмен в организме.

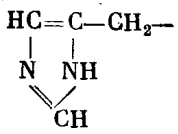
В молекуле инсулина две цепи, связанные дисульфидным (из двух атомов серы) мостиком. Одна из цепей состоит из 21 аминокислоты, причем внутри нее есть дисульфидное кольцо. В составе другой цепи — 30 аминокислот, также соединенных в строгой последовательности. Синтез первой цепи состоял из 89 этапов-реакций, второй — из 138. Наконец, последней, 228-й ступенью работы было соединение цепей.

Нужно ли говорить, что эта работа потребовала множества труда и времени. А в живой клетке синтез одной молекулы белка (даже намного более сложной, чем молекула инсулина) занимает считанные секунды, а то и доли секунды. Ее темпам можно позавидовать.

Не стоит забывать еще об одной особенности белкового синтеза: сейчас известно более 20 аминокислот — структурных блоков, из которых строится белковая молекула. Общая условная формула всех аминокислот кажется простенькой



Но под значком R могут скрываться различные группы атомов. Лишь в простейшем случае, в молекуле глицина, R — это атом водорода, а к примеру у гистидина R состоит из 11 атомов



Очень важен порядок соединения аминокислот в молекуле белка. Установлено, например, что одна из тяжелых болезней крови происходит из-за того, что только в одном месте молекулы гемоглобина одна из аминокислот замещена другой (глутаминовая кислота — валином).

В молекулах белков — многие тысячи атомов. Там обязательно есть водород, кислород, азот; очень часто — сера. Но основа этих молекул — всегда углерод. И без углерода нет жизни, во всяком случае — на Земле.

Есть, правда, организмы, в которых содержание элемента № 6 всего 0,1%. В ряске, затягивающей стоячий пруд, 2,5% углерода. Зато в более высокоорганизованном колокольчике его уже 10,2%. В организме мыши на долю углерода приходится 10,77%, а кошки — почти вдвое больше, 20,56%. Не это ли обстоятельство легло в основу общеизвестного явления, заключающегося в том, что кошка ловит мышку, а не наоборот?

Но шутки в сторону. Углерод заслуживает вежливого и серьезного отношения. Хотя бы потому что «элементами жизни» иногда называют и калий, и фосфор, и азот. Но если так, то какого определения заслуживает элемент, на основе которого действительно построено все живое?

И ЗДЕСЬ ОДИННАДЦАТЫЙ. По распространенности в земной коре — твердой оболочке на глубине до 16 км и в атмосфере на высоте до 15 км углерод занимает одиннадцатое место. Одиннадцатый он и по распространенности в атмосфере Солнца. А вообще в космосе углерода довольно много. Советские космические станции «Венера-4», «Венера-5» и «Венера-6» установили, что атмосфера утренней звезды состоит преимущественно из углекислого газа. Этот газ преобладает и в атмосфере Марса. А вот в атмосферах Сатурна, Юпитера, Урана и Нептуна наряду с аммиаком доминирует иное соединение углерода — метан. Углерод обнаружен в составе метеоритов и комет. С помощью спектроскопических наблюдений углерод найден и на далеких звездах. В спектрах относительно холодных звезд не раз наблюдались полосы поглощения, характерные для радикалов $CH^{\cdot}$, $CN^{\cdot}$ и $C_2^{\cdot}$. Не без оснований предполагают, что радикалы $CH^{\cdot}$ и $CN^{\cdot}$ есть в газопылевой среде, заполняющей межзвездное пространство.

ПОМОЩНИК МЕТАЛЛУРГА. Углерод— не металл. Но по некоторым характеристикам, в частности по теплопроводности и электропроводности, графит весьма «металлоподобен». Углерод — не металл, и тем не менее это один из важнейших для металлургии элементов. Именно благодаря ему совершенно непригодное в качестве конструкционного материала мягкое, слабое железо становится чугуном или сталью. В последние десятилетия получили распростра-

нение так называемые графитизированные стали, в структуре которых есть свободные микрокристаллы графита. В основном эти стали идут на производство инструмента, коленчатых валов, штампов и поршней, потому что им свойственна бо́льшая, чем у иных нелегированных сталей, прочность и твердость.

Как восстановитель углерод применяют не только в производстве чугуна, но и многих цветных металлов. Практически в роли восстановителя выступает кокс, в котором углерода 97—98%. А вот древесный уголь — первый, видимо, восстановитель в черной металлургии — в цветной металлургии нашего времени выступает в ином качестве. Из него делают так называемый покровный слой, предохраняющий расплавленный металл от окисления.

Не обходится без углерода и производство алюминия — металл нарастает на графитовом катоде.

А в доменном процессе обычно участвует не только элементный углерод (в виде кокса), но и одно из соединений элемента № 6. Обыкновенные плотные известняки применяют в качестве флюсов при выплавке чугуна из железных руд, содержащих в качестве пустой породы кремнезем и глинозем.

ПОКА ЕЩЕ ОСНОВА. Уголь, нефть, горючие сланцы, торф, природный газ — материальная основа теплоэнергетики прошлого, настоящего и ближайшего будущего. Потому что, как ни радужны перспективы атомной энергетики, еще довольно много лет атом будет ходить в подсобных. Пока его доля в производстве электроэнергии сравнительно мала. Со временем роли, видимо, переменятся. Тогда «подсобниками» станут нынешние гегемоны — природные топлива на углеродной основе. И, видимо, придет время, когда горючие ископаемые будут целиком идти на химическую переработку. Пока же большая часть их отправляется в топки и двигатели, которые по существу тоже топки.

СИНТЕЗ АЛМАЗА. В декабре 1954 г. американская фирма «Дженерал электрик» сообщила, что сотрудники этой фирмы Холл, Банди и другие получили искусственные алмазы в виде мелких треугольных пластин. Процесс синтеза вели под давлением порядка 100 тыс. атм. и при температуре 2600°С. Катализатором был тантал, а если говорить точнее, то алмаз из графита получали на тонкой пленке карбида тантала, образовывавшейся в ходе алмазного синтеза.

Впрочем, еще раньше, в феврале 1953 г., первые искусственные алмазы получила группа Эрика Гуннара Лундблада (Швеция), но шведские ученые не торопились с публикацией результатов своих трудов.

С тех пор, с середины 50-х годов XX в., успешные работы по промышленному синтезу алмазов ведутся в ряде стран. В нашей стране эту работу возглавляли В. Н. Бакуль и академик Л. Ф. Верещагин. Известно, например, что в середине 70-х годов Горьковский автомобильный завод расходовал в год до 400 тыс. каратов искусственных алмазов. Один завод — 80 кг алмазов! Примерно столько же «тратил» их Сестрорецкий инструментальный завод и некоторые другие предприятия.

В мире уже производятся и синтетические алмазы ювелирного качества; обходятся они намного дороже природных.

Промышленный синтез алмазов — большое достижение науки и техники. Ученые шли к нему многие десятилетия. Большинство попыток, предпринимавшихся в прошлом, заканчивались неудачей. Но были и проблески. О двух из них и о синтезе алмаза в метеоритном веществе рассказывают следующие заметки.

МЕТЕОРИТ... СЪЕЛИ. Немаловажной вехой в осознании возможности образования алмазов вне земной коры послужило обнаружение алмазных крупинок в метеорите, упавшем 10 (по старому стилю) сентября 1886 г. возле деревни Новый Урей Краснослободского уезда Пензенской губернии (ныне — Мордовская АССР).

Крупинки алмаза были обнаружены в метеоритном веществе преподавателями Петербургского лесного института доцентом-минералогом Михаилом Васильевичем Ерофеевым и профессором химии Павлом Александровичем Лачиновым (известен больше всего работами по холестерину, которыми занимался в последние годы жизни).

Осколки метеорита «Новый Урей» были присланы в Петербург бывшим студентом Лесного института учителем Павлом Ивановичем Барышниковым.

Приводим выдержки из его письма директору Лесного института: «...Рано поутру несколько новоурейских крестьян верстах в трех от деревни пахали свое поле... Вдруг совершенно неожиданно сильный свет озарил всю окрестность; затем через несколько секунд раздался страшный треск, подобный пушечному выстрелу или взрыву, за ним второй, более сильный. Вместе с шумом в нескольких саженях от крестьян упал на землю огненный шар; вслед за этим шаром невдалеке над лесом опустился другой, значительно больше первого. Все явление продолжалось не более минуты.

Обезумевшие от страха крестьяне не знали, что делать, они попадали на землю и долго не решались сдвинуться с места... Наконец один из них, несколько ободрившись, отправился к тому ме-

сту... и, к удивлению своему, нашел неглубокую яму; в середине ее, углубившись до половины в землю, лежал очень горячий камень черного цвета. Тяжесть камня поразила крестьян....

Затем они отправились к лесу разыскать второй, больший камень, но все усилия их были напрасны: лес в этом месте представляет много болот и топей, и найти аэролита им не удалось: по всей вероятности, он упал в воду.

На следующий день один из крестьян того же Урейского выселка отправился на свое поле посмотреть копны гречихи. Здесь совершенно случайно им найден был такой же точно камень, какой принесли накануне его соседи. Камень тоже образовал вокруг себя ямку; часть камня была в земле... Дальнейшие поиски крестьян в окрестностях Нового Урея не привели ни к чему. Следовательно, выпало всего три куска. Самый большой из них упал, без сомнения, в лесу в болото; второй по величине, упавший при крестьянах на пашне, приобретен мною и отослан Вам для минералогического кабинета института и, наконец, третий, найденный крестьянином в гречихе, съеден... Крупинки аэролита считались положительно универсальным лекарством. Распространились нелепые слухи о «чудесном исцелении», требования на «христов камень» усилились; счастливый владелец метеорита пользовался случаем и продавал камешек чуть не на вес золота, выказывая при этом слабости настоящего завзятого аптекаря. Прием «христова камня» производился таким образом: пациент, купивши ничтожный кусочек метеорита, толок и растирал его в порошок и затем, смешав с водой, благоговейно выпивал, творя молитву и крестное знамение...»

За открытие алмазов в метеорите Российская Академия наук присудила Ерофееву и Лачинову Ломоносовскую премию. А каких-либо следов того, что хоть кто-нибудь обратил внимание на беспросветную темноту крестьян, история не сохранила.

Небесное тело (вернее, часть его), присланное Барышниковым в институт, весило 1762,3 г; позже были получены еще два осколка — весом 21,95 и 105,45 г. Не считая двух десятков граммов, израсходованных Ерофеевым и Лачиновым на анализы, метеорит сохранился.

Его можно видеть и сейчас в Ленинградском горном музее.

«МЫ ПРОДЕЛАЛИ ТАКОЙ ОПЫТ». К концу XIX в. число минералов, воссозданных человеком in vitro в лабораторном стекле, давно перевалило за сотню. Кварц, роговую обманку, тридимит, циркон — всего 11 минералов — получил первым профессор Петербургской военно-медицинской академии Константин Дмитриевич Хрущов. Он

в числе первых ввел в практику лабораторных работ по синтезу минералов высокое давление. Именно Хрущов изобрел устройство, игравшее важную роль на протяжении многих десятилетий: толстостенную стальную «бомбу» с гнездом, в которое вставляется платиновая пробирка с реактивами, и массивной завинчивающейся стальной пробкой. Будучи нагрет до красного каления, такой сосуд способен месяцами выдерживать давление реагирующих в платиновом вкладыше веществ.

В начале 90-х годов Хрущов предпринял попытку повторить «эксперимент» природы, приводящий к появлению в метеоритах алмазных крупинок (после открытия Ерофеева и Лачинова, исследовавших каменный метеорит, такие же находки были сделаны в веществе железных метеоритов). Но для этой попытки стальная «бомба» уже не годилась.

Вот выдержки из доклада К. Д. Хрущова, сделанного им 4 марта 1893 г. на заседании Санкт-Петербургского императорского минералогического общества: «На основании находок в метеорите можно было прийти к мысли, что под сильным давлением углерод может выделяться из раствора в металле в виде алмаза. Мы проделали такой опыт. Насытив кипящее серебро углеродом, которого растворилось шесть процентов, я быстро охладил массу. Давление в ее середине не могло не повыситься под действием корки, сразу же затвердевшей снаружи. Последовавшее затем растворение получившегося слитка показало, что часть выделившегося углерода имеет свойства алмаза.

Порошок его состоит из прозрачных бесцветных кристаллических осколков и пластинок, сильно преломляющих свет, совершенно изотропных, царапающих корунд и сгорающих в углекислоту с незначительным остатком золы».

ЕЩЕ О БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ. В том же 1893 г. другой ученый, парижский профессор-химик Анри Муассан проделал такой же опыт, как и Хрущов (Муассан закончил свою работу несколько раньше, именно ему принадлежит первая публикация).

Располагая лучшим из возможных по тому времени источником нагрева — изобретенной им электрической дуговой печью, Муассан решил растворить углерод (сахарный уголь) в кипящем железе. Глубоким убеждением этого выдающегося ученого (кстати иностранного члена-корреспондента Российской Академии наук) было сформулированное им научное правило: «Опыт должен получаться всегда!» Это значит, что результаты эксперимента, настоящего эксперимента, отвечающего незыблемым законам природы должны быть так же постоянны, как и эти законы.

А раз так, то все, что не относится к самой сути опыта, особого значения не имеет.

Вероятно, исходя из этого убеждения, Муассан и применил в своем опыте несколько необычную для научной лаборатории, но зато предельно простую «систему охлаждения» расплавленного железа. Он поставил на полу в лаборатории табурет, на него деревянную лохань, в лохань налил водопроводную воду. И когда пришло время охлаждать кипящее железо с растворенным в нем углеродом, профессор поднял клещами тигель и вылил его содержимое в лохань с водой! К счастью, Муассан все-таки надел перед этим очки и фартук, а загоревшуюся на нем одежду удалось потушить.

Когда бесформенный слиток, оставшийся в лохани после взрыва, был растворен в кислотах, из него выделили несколько крупинок. Они тонули в жидкости с удельным весом три, царапали рубин и корунд, почти целиком сгорали в кислороде.

Таковы два происшествия из истории искусственного алмаза.

КАНДИДАТ В САМЫЕ ПРОЧНЫЕ? В 1975 г. были опубликованы расчеты, проведенные советскими химиками В. В. Коршаком, В. И. Касаточкиным и К. Е. Перепелкиным, согласно которым наибольшая теоретическая прочность из всех имеющихся на Земле веществ должна быть у линейного полимера углерода — карбина. Разумеется, такой ультрапрочный карбин должен быть изготовлен в виде бездефектных нитевидных кристаллов. Раньше считали, что теоретически самое прочное вещество — графит (13 тыс. кг/мм^2), для карбина же вычисленная величина предельной прочности почти вдвое больше — 22—23 тыс. кг/мм^2.

Что нужно, чтобы материал был очень прочным? Во-первых, высокие значения энергии химических связей. Во-вторых, направления этих связей должны по возможности совпадать и идти вдоль оси кристалла. В-третьих, если вещество полимерного строения, нужно, чтобы степень его полимеризации была высокой. Четвертое обязательное условие — отсутствие в макромолекуле «слабых мест» и слабых связей. Все эти условия соблюдены в карбине, поэтому рекордные значения расчетной теоретической прочности, в общем, не удивительны.

КАРБИН В ПРИРОДЕ. В 1970 г. геофизики из Института Карнеги обнаружили в метеоритном кратере Рис на территории ФРГ новый минерал, состоящий на 99,99% из углерода. Но это, определенно, не были ни алмаз, ни графит. Исследования показали, что минерал из кратера Рис скорее всего представляет собой природную разновидность синтезированного несколькими годами раньше карбина.

ВОЗРАСТ — ПО ^{14}C. Метод определения возраста исторических находок по содержанию в них радиоактивного изотопа углерода ^{14}C разработан известным физиком, лауреатом Нобелевской премии Фрэнком Уиллардом Либби.

Углерод-14 — один из природных радиоактивных изотопов, период его полураспада 5570 лет.

Поток космических протонов, летящих со скоростью, близкой к скорости света, непрерывно бомбардирует Землю. Уже в верхних слоях атмосферы протоны сталкиваются с ядрами азота и кислорода. При таких столкновениях атомы разрушаются, в результате чего получаются свободные нейтроны, моментально захватываемые ядрами элементов воздуха, в первую очередь, конечно, ядрами атомов азота. И тогда происходит одно из чудес, признаваемых наукой,— взаимопревращение элементов: азот становится углеродом, только не простым, а радиоактивным углеродом-14.

Ядра углерода-14, распадаясь, испускают электроны и вновь превращаются в ядра азота.

Зная период полураспада изотопа, нетрудно подсчитать, сколько его теряется за любой промежуток времени. Подсчитали, что за год на Земле распадается примерно 7 кг радиоуглерода. Это означает, что на нашей планете естественным путем поддерживается постоянное количество этого изотопа — в результате ядерных реакций, идущих в атмосфере, Земля ежегодно «приобретает» около 7 кг ^{14}C.

Земная атмосфера углеродом не богата. В ней всего 0,03% (по объему) двуокиси углерода CO_2. Но в пересчете на вес это не так уж мало: общее содержание углерода в атмосфере — около 600 млн. т. И в каждом биллионе молекул атмосферной CO_2 есть один атом ^{14}C. Эти атомы вместе с обычными усваиваются растениями, а оттуда попадают в организмы животных и человека. В любом живом организме есть радиоуглерод, который постепенно распадается и обновляется. В грамме «живого» углерода каждую минуту происходят 14 актов радиоактивного распада. Опыт показывает, что концентрация этого изотопа одинакова во всем живом на нашей планете, хотя в силу некоторых геофизических причин радиоуглерод «приземляется» преимущественно в полярных районах.

Но вот организм гибнет и перестает быть звеном непрерывно идущего на Земле круговорота углерода. Новый радиоуглерод в него уже не поступает, а радиоактивный распад продолжается. Через 5570 лет количество радиоуглерода в отмершем организме уменьшится вдвое, и в грамме углерода, извлеченного из дерева, срубленного 5570 лет назад, чувствительные счетчики за минуту зафиксируют уже не 14, а лишь 7 актов распада. Поэтому с помощью ра-

диоуглерода можно определить возраст практически любого предмета, сделанного из материалов растительного или животного происхождения.

Датировка предметов древности по радиоуглероду в высшей степени удобна и достаточно точна. Причиной тому период полураспада ^{14}C — 5570 лет. Возраст человеческой культуры — величина того же порядка...

Этот метод помог определить даты древних вулканических извержений и время вымирания некоторых видов животных. Он помог разоблачить не одну археологическую подделку, когда за свидетельства древности выдавались, например, черепа с подпиленными зубами.

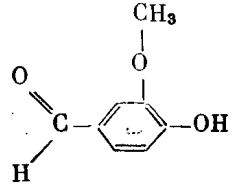
Но главной заслугой метода следует, видимо, считать установление времени ледниковых периодов.

Радиоуглеродные измерения показали: за последние 40 тыс. лет на Земле было три ледниковых периода. Самый поздний — примерно 10 400 лет назад. С тех пор на Земле относительно тепло.

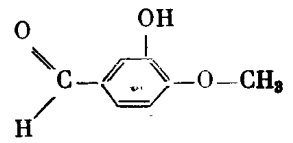
СВИДЕТЕЛЬСТВО ФРИДРИХА ВЁЛЕРА. Этот немецкий химик, синтезировав в 1824 г. мочевину, пробил первую брешь в учении виталистов (от vitalis — жизненный), считавших, что нельзя получить органические вещества без помощи «жизненной силы». Правда, те не растерялись и объявили, что, дескать, мочевина — отброс организма, и потому ее можно синтезировать и без помощи «жизненной силы». Но в середине XIX в. это учение стало «трещать по швам» под напором все новых и новых органических синтезов. Однако до появления теории химического строения, созданной Александром Михайловичем Бутлеровым, в среде органиков царил разброд. Теории рождались и умирали с частотой бабочек-однодневок.

Известны слова Вёлера, сказанные в 1835 г.: «Органическая химия может ныне кого угодно свести с ума... она представляется дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть».

ИЗОМЕРИЯ И ЗАПАХ. Вещества одинакового состава, но разного пространственного расположения называют изомерами. О том, как сказывается эта разница на свойствах, можно судить на примере довольно простого органического соединения — ванилина и его аналога изованилина. Ванилин — одно из наиболее известных душистых веществ, его приятный запах знаком, по-видимому, всем. А изованилин при нормальных условиях почти не пахнет, если же его нагреть, распространится малоприятный запах, подобный запаху карболки. Ароматы разительно отличаются, а разницы в составе нет:



Ванилин



Изованилии

НЕДООКИСЬ. У углерода не два, как принято считать, а три окисла. Кроме общеизвестных CO_2 и CO, существует недоокись C_3O_2, которую считают ангидридом известной органической кислоты — малоновой; $HOOC—CH_2—COOH$.

ТКАНЬ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ. Ее на рубеже 70-х — 80-х гг. нашего столетия удалось получить английским химикам. Способ получения, в принципе, не нов — так же примерно еще раньше получали углеродные волокна различного назначения. Брали ткань на целлюлозной основе, пропитывали определенной композицией растворенных в воде солей и помещали в печь с атмосферой из углекислого газа. При температуре около 700° С ткань обугливалась, но вели процесс таким образом, чтобы и после этого сохранилась структура ткани. Первое применение ткани из активированного угля — сорбирующие повязки медицинского назначения. С помощью этих повязок из крови удаляют избыток медикаментов, токсины и другие продукты жизнедеятельности микроорганизмов.

О ЗЕРКАЛЬНОМ УГЛЕРОДЕ. В 1962 г. академик В. А. Каргин с сотрудниками впервые обнаружил так называемые углеродные блестки, на основе которых впоследствии был создан оригинальный материал — зеркальный углерод. Он и вправду хорошо полируется и отражает световые лучи, но интересен не только этим. Упомянутые в предыдущей заметке углеродные волокна имеют полимерную структуру зеркального углерода. Появился чисто углеродный композиционный материал УУУВ — углерод, упрочненный углеродным же волокном.

АЛМАЗНЫЕ ПЛЕНКИ. Среди современных материалов на алмазной основе особое место занимают алмазные пленки. Первый способ получения таких пленок — импульсный — был предложен советскими учеными Б. В. Дерягиным и Д. В. Федосеевым. Получены и нитевидные кристаллы алмаза — «усы».

АЗОТ

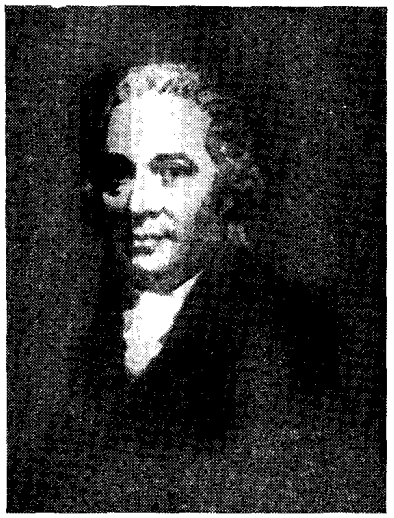


Всем известно: азот инертен. Часто мы сетуем за это на элемент № 7, что естественно: слишком дорогой ценой приходится расплачиваться за его относительную инертность, слишком много энергии, сил и средств приходится тратить на его превращение в жизненно необходимые соединения.

Но, с другой стороны, не будь азот так инертен, в атмосфере произошли бы реакции азота с кислородом, и жизнь на нашей планете в тех формах, в которых она существует, стала бы невозможной. Растения, животные, мы с вами буквально захлебывались бы в потоках неприемлемых жизнью окислов и кислот. И «при всем при том» именно в окислы и азотную кислоту мы стремимся превратить возможно бóльшую часть атмосферного азота. Это один из парадоксов элемента № 7. (Здесь автор рискует быть обвиненным в тривиальности, ибо парадоксальность азота, вернее его свойств, стала притчей во языцех. И все же...)

Азот — элемент необыкновенный. Порою кажется, что чем больше мы о нем узнаем, тем непонятнее он становится. Противоречивость свойств элемента № 7 отразилась даже в его названии, ибо ввела в заблуждение даже такого блистательного химика, как Антуан Лоран Лавуазье. Это Лавуазье предложил назвать азот азотом после того, как не первым и не последним получил и исследовал не поддерживающую дыхания и горения часть воздуха. Согласно Лавуазье, «азот» означает «безжизненный», и слово это произведено от греческого «а» — отрицание и «зоэ» — жизнь

Термин «азот» бытовал еще в лексиконе алхимиков, откуда и заимствовал его французский ученый. Означал он некое «философское начало», своего рода кабалистическое заклинание. Знатоки утверждают, что ключом к расшифровке слова «азот» служит заключительная фраза из Апокалипсиса: «Я есть альфа и омега, начало и конец, первый и последний...» В средние века особо почитались три языка: латинский, греческий и древнееврейский. И слово «азот» алхимики составили из первой буквы «а» (а, альфа,



Даниэль Резерфорд (1749—1819) — шотландский химик, ботаник и врач. В 1772 г. он впервые описал свойства газа, составляющего ту часть воздуха, которая не поддерживает дыхания и горения. Резерфорд счел его насыщенным флогистоном и только Лавуазье доказал, что открытый Резерфордом газ является самостоятельным элементом — азотом

алеф) и последних букв: «зет», «омега» и «тов» этих трех алфавитов. Таким образом, это таинственное синтетическое слово означало «начало и конец всех начал».

Современник и соотечественник Лавуазье Ж. Шапталь, не мудрствуя лукаво, предложил назвать элемент № 7 гибридным латино-греческим именем «нитрогениум», что значит «селитру рождающий». Селитры — азотнокислые соли, вещества, известные с древнейших времен. (О них речь впереди.) Надо сказать, что термин «азот» укоренился только в русском и французском языках. По-английски элемент № 7 — «Nitrogen», по-немецки — «Stickstoff» (удушающее вещество). Химический же символ N — дань шапталевскому нитрогениуму.

Кем открыт азот

Открытие азота приписывают ученику замечательного шотландского ученого Джозефа Блэка Даниэлю Резерфорду, который в 1772 г. опубликовал диссертацию «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе». Блэк прославился своими опытами с «фиксируемым воздухом» — углекислым газом. Он обнаружил, что после фиксирования углекислоты (связывания ее щелочью) остается еще какой-то «нефиксируемый воздух», который был назван «мефитическим» — испорченным — за то, что не поддер-

живал горения и дыхания. Исследование этого «воздуха» Блэк и предложил Резерфорду в качестве диссертационной работы.

Примерно в то же время азот был получен К. Шееле, Дж. Пристли, Г. Кавендишем, причем последний, как следовало из его лабораторных записей, изучал этот газ раньше Резерфорда, но, как всегда, не спешил с публикацией результатов своих трудов. Однако все эти выдающиеся ученые имели весьма смутное представление о природе открытого ими вещества. Они были убежденными сторонниками теории флогистона и связывали свойства «мефитического воздуха» с этой мнимой субстанцией. Только Лавуазье, ведя наступление на флогистон, убедился сам и убедил других, что газ, который он назвал «безжизненным»,— простое вещество, как и кислород...

Вселенский катализатор?

Можно лишь догадываться, что означает «начало и конец всех начал» в алхимическом «азоте». Но об одном из «начал», связанных с элементом № 7, можно говорить всерьез. Азот и жизнь — понятия неотделимые. По крайней мере всякий раз, когда биологи, химики, астрофизики пытаются постичь «начало начал» жизни, то непременно сталкиваются с азотом.

Атомы земных химических элементов рождены в недрах звезд. Именно оттуда, от ночных светил и дневного светила, начинаются истоки нашей земной жизни. Это обстоятельство и имел в виду английский астрофизик У. Фаулер, говоря, что «все мы... являемся частичкой звездного праха»...

Звездный «прах» азота возникает в сложнейшей цепи термоядерных процессов, начальная стадия которых — превращение водорода в гелий. Это многостадийная реакция, идущая, как предполагают, двумя путями. Один из них, получивший название углеродно-азотного цикла, имеет самое непосредственное отношение к элементу № 7. Этот цикл начинается, когда в звездном веществе, помимо ядер водорода — протонов, уже есть и углерод. Ядро углерода-12, присоединив еще один протон, превращается в ядро нестабильного азота-13:

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{13}_{7}\mathrm{N} + \gamma.$$

Но, испустив позитрон, азот снова становится углеродом — образуется более тяжелый изотоп ^{13}C:

$$^{13}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C} + e^{+} + \gamma.$$

Такое ядро, приняв лишний протон, превращается в ядро самого распространенного в земной атмосфере изотопа — ^{14}N.

$$^{13}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \gamma.$$

Увы, лишь часть этого азота отправляется в путешествие по Вселенной. Под действием протонов азот-14 превращается в кислород-15, а тот, в свою очередь, испустив позитрон и гамма-квант, превращается в другой земной изотоп азота — ^{15}N:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{15}_{8}\mathrm{O} + \gamma;$$
$$^{15}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{15}_{7}\mathrm{N} + e^{+} + \gamma.$$

Земной азот-15 стабилен, но и он в недрах звезды подвержен ядерному распаду; после того, как ядро ^{15}N примет еще один протон, произойдет не только образование кислорода ^{16}O, но и другая ядерная реакция:

$$^{15}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}.$$

В этой цепи превращений азот — один из промежуточных продуктов. Известный английский астрофизик Р. Дж. Тейлер пишет: «^{14}N — изотоп, который нелегко построить. В углеродно-азотном цикле образуется азот, и, хотя впоследствии он снова превращается в углерод, все же если процесс протекает стационарно, то азота в веществе оказывается больше, чем углерода. Это, по-видимому, основной источник ^{14}N»...

В умеренно сложном углеродно-азотном цикле прослеживаются любопытные закономерности. Углерод ^{12}C играет в нем роль своеобразного катализатора. Судите сами, в конечном счете не происходит изменения количества ядер ^{12}C. Азот же, появляясь в начале процесса, исчезает в конце... И если углерод в этом цикле — катализатор, то азот явно — аутокатализатор, т. е. продукт реакции, катализирующий ее дальнейшие промежуточные стадии.

Мы не случайно завели здесь речь о каталитических свойствах элемента № 7. Не сохранил ли эту особенность

звездный азот и в живом веществе? Катализаторы жизненных процессов — ферменты, и все они, равно как и большинство гормонов и витаминов, содержат азот.

Азот в атмосфере Земли

Жизнь многим обязана азоту, но и азот, по крайней мере атмосферный, своим происхождением обязан не столько Солнцу, сколько жизненным процессам. Поразительно несоответствие между содержанием элемента № 7 в литосфере (0,01%) и в атмосфере (75,6% по массе или 78,09% по объему). В общем-то мы обитаем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом.

Между тем ни на других планетах солнечной системы, ни в составе комет или каких-либо других холодных космических объектов свободный азот не обнаружен. Есть его соединения и радикалы — $CN^{\cdot}$, $NH^{\cdot}$, $NH^{\cdot}_2$, $NH^{\cdot}_3$, а вот азота нет. Правда, в атмосфере Венеры зафиксировано около 2% азота, но эта цифра еще требует подтверждения. Полагают, что и в первичной атмосфере Земли элемента № 7 не было. Откуда же тогда он в воздухе?

По-видимому, атмосфера нашей планеты состояла вначале из летучих веществ, образовавшихся в земных недрах: H_2, H_2O, CO_2, CH_4, NH_3. Свободный азот если и выходил наружу как продукт вулканической деятельности, то превращался в аммиак. Условия для этого были самые подходящие: избыток водорода, повышенные температуры — поверхность Земли еще не остыла. Так что же, значит, сначала азот присутствовал в атмосфере в виде аммиака? Видимо, так. Запомним это обстоятельство.

Но вот возникла жизнь... Владимир Иванович Вернадский утверждал, что «земная газовая оболочка, наш воздух, есть создание жизни». Именно жизнь запустила удивительнейший механизм фотосинтеза. Один из конечных продуктов этого процесса — свободный кислород стал активно соединяться с аммиаком, высвобождая молекулярный азот:

$$CO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{фотосинтез}} HCOH + H_2O + O_2;$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O.$$

Кислород и азот, как известно, в обычных условиях между собой не реагируют, что и позволило земному воздуху сохранить «статус кво» состава. Заметим, что значительная

часть аммиака могла раствориться в воде при образовании гидросферы.

В наше время основной источник поступления N_2 в атмосферу — вулканические газы.

Если разорвать тройную связь...

Разрушив неисчерпаемые запасы связанного активного азота, живая природа поставила себя перед проблемой: как связать азот. В свободном, молекулярном состоянии он, как мы знаем, оказался весьма инертным. Виной тому — тройная химическая связь его молекулы: $N \equiv N$.

Обычно связи такой кратности малоустойчивы. Вспомним классический пример ацетилена: $HC \equiv CH$. Тройная связь его молекулы очень непрочна, чем и объясняется невероятная химическая активность этого газа. А вот у азота здесь явная аномалия: его тройная связь образует самую стабильную из всех известных двухатомных молекул. Нужно приложить колоссальные усилия, чтобы разрушить эту связь. К примеру, промышленный синтез аммиака требует давления более 200 атм и температуры свыше 500° С, да еще обязательного присутствия катализаторов... Решая проблему связывания азота, природе пришлось наладить непрерывное производство соединений азота методом гроз.

Статистика утверждает, что в атмосфере нашей планеты ежегодно вспыхивают три с лишним миллиарда молний. Мощность отдельных разрядов достигает 200 млн. киловатт, а воздух при этом разогревается (локально, разумеется) до 20 тыс. градусов. При такой чудовищной температуре молекулы кислорода и азота распадаются на атомы, которые, легко реагируя друг с другом, образуют непрочную окись азота:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO.$$

Благодаря быстрому охлаждению (разряд молнии длится десятитысячную долю секунды) окись азота не распадается и беспрепятственно окисляется кислородом воздуха до более стабильной двуокиси:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

В присутствии атмосферной влаги и капель дождя двуокись азота превращается в азотную кислоту:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO.$$

Так, попав под свежий грозовой дождик, мы получаем возможность искупаться в слабом растворе азотной кислоты. Проникая в почву, атмосферная азотная кислота образует с ее веществами разнообразные естественные удобрения.

Азот фиксируется в атмосфере и фотохимическим путем: поглотив квант света, молекула N_2 переходит в возбужденное, активированное состояние и становится способной соединяться с кислородом...

Бактерии и азот

Из почвы соединения азота попадают в растения. Далее: «лошади кушают овес», а хищники — травоядных животных. По пищевой цепи идет круговорот вещества, в том числе и элемента № 7. При этом форма существования азота меняется, он входит в состав все более сложных и нередко весьма активных соединений. Но не только «грозорожденный» азот путешествует по пищевым цепям.

Еще в древности было замечено, что некоторые растения, в частности бобовые, способны повышать плодородие почвы.

> «...Или, как сменится год, золотые засевай злаки
> Там, где с поля собрал урожай, стручками шумящий,
> Или где вика росла мелкоплодная с горьким лупином...»

Вчитайтесь: это же травопольная система земледелия! Строки эти взяты из поэмы Вергилия, написанной около двух тысяч лет назад.

Пожалуй, первым, кто задумался над тем, почему бобовые дают прибавки урожая зерновых, был французский агрохимик Ж. Буссенго. В 1838 г. он установил, что бобовые обогащают почву азотом. Зерновые же (и еще многие другие растения) истощают землю, забирая, в частности, все тот же азот. Буссенго предположил, что листья бобовых усваивают азот из воздуха, но это было заблуждением. В то время немыслимо было предположить, что дело не в самих растениях, а в особых микроорганизмах, вызывающих образование клубеньков на их корнях. В симбиозе с бобовыми эти организмы и фиксируют азот атмосферы. Сейчас это прописная истина...

В наше время известно довольно много различных азотфиксаторов: бактерии, актиномицеты, дрожжевые и плесневые грибки, синезеленые водоросли. И все они поставляют азот растениям. Но вот вопрос: каким образом без особых энергетических затрат расщепляют инертную молекулу N_2 микроорганизмы? И почему одни из них обладают этой полезнейшей для всего живого способностью, а другие нет? Долгое время это оставалось загадкой. Тихий, без громов и молний механизм биологической фиксации элемента № 7 был раскрыт лишь недавно. Доказано, что путь элементного азота в живое вещество стал возможен благодаря восстановительным процессам, в ходе которых азот превращается в аммиак. Решающую роль при этом играет фермент нитрогеназа. Его центры, содержащие соединения железа и молибдена, активируют азот для «стыковки» с водородом, который предварительно активируется другим ферментом. Так из инертного азота получается весьма активный аммиак — первый стабильный продукт биологической азотфиксации.

Вот ведь как получается! Сначала процессы жизнедеятельности перевели аммиак первичной атмосферы в азот, а затем жизнь снова превратила азот в аммиак. Стоило ли природе на этом «ломать копья»? Безусловно, потому что именно так и возник круговорот элемента № 7.

Залежи селитры и рост народонаселения

Природная фиксация азота молниями и почвенными бактериями ежегодно дает около 150 млн т соединений этого элемента. Однако не весь связанный азот участвует в круговороте. Часть его выводится из процесса и отлагается в виде залежей селитры. Богатейшей такой кладовой оказалась чилийская пустыня Атакама в предгорьях Кордильер. Здесь годами не бывает дождей. Но изредка на склоны гор обрушиваются сильные ливни, вымывающие почвенные соединения. Потоки воды в течение тысячелетий выносили вниз растворенные соли, среди которых больше всего было селитры. Вода испарялась, соли оставались... Так возникло крупнейшее в мире месторождение азотных соединений.

Еще знаменитый немецкий химик Иоганн Рудольф Глаубер, живший в XVII в., отметил исключительную важность азотных солей для развития растений. В своих сочинениях, размышляя о круговороте азотистых веществ в природе, он употреблял такие выражения, как «нитрозные соки почвы» и «селитра — соль плодородия».

Но природную селитру в качестве удобрения стали применять лишь в начале прошлого века, когда стали разрабатывать чилийские залежи. В то время это был единственный значительный источник связанного азота, от которого, казалось, зависит благополучие человечества. Об азотной же промышленности тогда не могло быть и речи.

В 1824 г. английский священник Томас Мальтус провозгласил свою печально известную доктрину о том, что народонаселение растет гораздо быстрее, чем производство продуктов питания. В это время вывоз чилийской селитры составлял всего около 1000 т в год. В 1887 г. соотечественник Мальтуса, известный ученый Томас Гексли предсказал скорый конец цивилизации из-за «азотного голода», который должен наступить после выработки месторождений чилийской селитры (ее добыча к этому времени составляла уже более 500 тыс. т в год).

Через 11 лет еще один знаменитый ученый сэр Уильям Крукс заявил в Британском обществе содействия наукам, что не пройдет и полувека, как наступит продовольственный крах, если численность народонаселения не сократится. Он также аргументировал свой печальный прогноз тем, что «в скором времени предстоит полное истощение залежей чилийской селитры» со всеми отсюда вытекающими последствиями.

Пророчества эти не оправдались — человечество не погибло, а освоило искусственную фиксацию элемента № 7. Более того, сегодня доля природной селитры — лишь 1,5% от мирового производства азотсодержащих веществ.

Как связывали азот

Соединения азота люди умели получать давно. Ту же селитру приготовляли в особых сараях — селитряницах, но очень уж примитивным был этот способ. «Выделывают селитру из куч навоза, золы, помета, оскребков кож, крови, картофельной ботвы. Кучи эти два года поливают мочою и переворачивают, после чего на них образуется налет селитры»,— такое описание селитряного производства есть в одной старинной книге.

Источником соединений азота может служить и каменный уголь, в котором до 3% азота. Связанного азота! Этот азот стали выделять при коксовании углей, улавливая аммиачную фракцию и пропуская ее через серную кислоту.

Конечный продукт — сульфат аммония. Но и это, в общем-то, крохи. Трудно даже представить, какими путями развивалась бы наша цивилизация, не реши она во-время проблему промышленно приемлемой фиксации атмосферного азота.

Впервые атмосферный азот связал еще Шееле. В 1775 г. он получил цианистый натрий, нагревая в атмосфере азота соду с углем:

$$Na_2CO_3 + 4C + N_2 \rightarrow 2NaCN + 3CO.$$

В 1780 г. Пристли установил, что объем воздуха, заключенный в сосуде, перевернутом над водой, уменьшается, если через него пропускать электрическую искру, а вода приобретает свойства слабой кислоты. Этот эксперимент был, как мы знаем (Пристли этого не знал), моделью природного механизма фиксации азота. Четыре года спустя Кавендиш, пропуская электрический разряд через воздух, заключенный в стеклянной трубке со щелочью, обнаружил там селитру.

И хотя все эти эксперименты не могли в то время выйти за пределы лабораторий, в них виден прообраз промышленных способов фиксации азота — цианамидного и дугового, появившихся на рубеже XIX—XX вв.

Цианамидный способ был запатентован в 1895 г. немецкими исследователями А. Франком и Н. Каро. По этому способу азот при нагревании с карбидом кальция связывался в цианамид кальция:

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C + 72 \text{ ккал}.$$

В 1901 г. сын Франка, подав идею о том, что цианамид кальция может служить хорошим удобрением, по существу, положил начало производству этого вещества. Росту индустрии связанного азота способствовало появление дешевой электроэнергии. Наиболее перспективным способом фиксации атмосферного азота в конце XIX в. считался дуговой, при помощи электрического разряда. Вскоре после строительства Ниагарской электростанции американцы неподалеку пустили (в 1902 г.) первый дуговой завод. Через три года в Норвегии вступила в строй дуговая установка, разработанная теоретиком и специалистом по изучению северного сияния Х. Биркеландом и инженером-практиком С. Эйде. Заводы подобного типа получили широкое распространение; селитру, которую они выпускали,

называли норвежской. Однако расход электроэнергии при этом процессе был чрезвычайно велик и составлял до 70 тыс. киловатт/час на тонну связанного азота, причем только 3% этой энергии использовалось непосредственно на фиксацию.

Через аммиак

Перечисленные выше способы фиксации азота были лишь подходами к методу, появившемуся незадолго до первой мировой войны. Это о нем американский популяризатор науки Э. Слоссон заметил, перефразируя Гейне: «Всегда говорилось, что англичане господствуют на море, а французы — на суше, немцам же остается только воздух. К этой шутке немцы отнеслись как будто бы серьезно и принялись использовать воздушное царство для нападения на англичан и французов... Кайзер... обладал целым флотом цеппелинов и таким способом фиксации азота, который не был известен никакой другой нации. Цеппелины разрывались, как мешки с воздухом, но заводы, фиксирующие азот, продолжали работать и сделали Германию независимой от Чили не только в годы войны, но и в мирное время»... Речь идет о синтезе аммиака — основном процессе современной индустрии связанного азота.

Слоссон был не совсем прав, говоря о том, что способ фиксации азота в аммиак не был известен нигде, кроме Германии. Теоретические основы этого процесса были заложены французскими и английскими учеными. Еще в 1784 г. знаменитый К. Бертолле установил состав аммиака и высказал мысль о химическом равновесии реакций синтеза и разложения этого вещества. Через пять лет англичанином У. Остином была предпринята первая попытка синтеза NH_3 из азота и водорода. И, наконец, французский химик А. Ле Шателье, отчетливо сформулировав принцип подвижного равновесия, первым синтезировал аммиак. При этом он применил высокое давление и катализаторы — губчатую платину и железо. В 1901 г. Ле Шателье запатентовал этот способ.

Исследования по синтезу аммиака в начале века проводили также Э. Перман и Г. Аткинс в Англии. В своих экспериментах эти исследователи в качестве катализаторов применяли различные металлы, в частности медь, никель и кобальт...

Но наладить синтез аммиака из водорода и азота в промышленных масштабах впервые удалось, действительно, в Германии. В этом заслуга известного химика Фрица Габера. В 1918 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии.

Технология производства NH_3, разработанная немецким ученым, очень сильно отличалась от других производств того времени. Здесь впервые был применен принцип замкнутого цикла с непрерывно действующей аппаратурой и утилизацией энергии. Окончательную разработку технологии синтеза аммиака завершил коллега и друг Габера К. Бош, который в 1931 г. также был удостоен Нобелевской премии — за развитие методов химического синтеза при высоких давлениях.

По пути природы

Синтез аммиака стал еще одной моделью природной фиксации элемента № 7. Напомним, что микроорганизмы связывают азот именно в NH_3. При всех достоинствах процесса Габера — Боша он выглядит несовершенным и громоздким по сравнению с природным!

«Биологическая фиксация атмосферного азота... была неким парадоксом, постоянным вызовом для химиков, своего рода демонстрацией недостаточности наших знаний». Эти слова принадлежат советским химикам М. Е. Вольпину и А. Е. Шилову, которые предприняли попытку фиксации молекулярного азота в мягких условиях.

Сначала были неудачи. Но в 1964 г. в Институте элементоорганических соединений АН СССР М. Е. Вольпиным и В. Б. Шуром было сделано открытие: в присутствии соединений переходных металлов — титана, ванадия, хрома, молибдена, железа и др. — элемент № 7 активируется и при обычных условиях образует комплексные соединения, разлагаемые водой до аммиака. Интересно, что молибден и ванадий служат своего рода центрами фиксации азота и в ферментах азотфиксирующих живых организмов.

Вскоре после этого канадские ученые А. Аллен и К. Зеноф, исследуя реакцию гидразина N_2H_2 с треххлористым рутением, получили химический комплекс, в котором, опять же в мягких условиях, азот оказался связанным. В дальнейшем советским ученым удалось в мягких

условиях получить и азотсодержащие органические вещества, причем А. Е. Шилов с сотрудниками получил их непосредственно из молекулярного азота. Важно и то, что при фиксации атмосферного азота можно получать разнообразные неорганические соединения — не только аммиак, но и гидразин, а также его производные.

Пока еще рано говорить о промышленных способах мягкой химической фиксации атмосферного азота, однако достигнутые успехи позволяют предвидеть надвигающуюся революцию в технологии связывания элемента № 7.

Современной наукой не забыты и старые способы получения азотных соединений через окислы. Здесь главные усилия направлены на разработку технологических процессов, ускоряющих расщепление молекулы N_2 на атомы. Наиболее перспективными направлениями окисления азота считают сжигание воздуха в специальных печах, применение плазмотронов, использование для этих целей пучка ускоренных электронов.

Чего бояться?

Сегодня нет оснований опасаться, что человечество когда-либо будет испытывать недостаток в соединениях азота. Промышленная фиксация элемента № 7 прогрессирует невероятными темпами. Если в конце 60-х годов мировое производство связанного азота составляло 30 млн. т, то к началу будущего века оно, по всей вероятности, достигнет миллиарда тонн!

Такие успехи не только радуют, но и вызывают опасения. Дело в том, что искусственная фиксация N_2 и внесение в почву огромного количества азотсодержащих веществ — самое грубое и значительное вмешательство человека в естественный круговорот веществ. В наше время азотные удобрения не только вещества плодородия, но и загрязнители окружающей среды. Они вымываются из почвы в реки и озера, вызывают вредное цветение водоемов, разносятся воздушными потоками на дальние расстояния...

В подземные воды уходит до 13% азота, содержащегося в минеральных удобрениях. Азотные соединения, особенно нитраты, вредны для людей и могут быть причиной отравлений. Вот вам и кормилец-азот!

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) приняла предельно допустимую концентрацию нитратов в питьевой воде: 22 мг/л для умеренных широт и 10 мг/л для тропиков. В СССР санитарные нормы регламентируют содержание нитратов в воде водоемов по «тропическим» меркам — не более 10 мг/л. Выходит, что нитраты средство «обоюдоострое»...

4 октября 1957 г. человечество еще раз вмешалось в круговорот элемента № 7, запустив в космос «шарик», заполненный азотом,— первый искусственный спутник...

МЕНДЕЛЕЕВ ОБ АЗОТЕ. «Хотя деятельнейшую, т. е. наиболее легко и часто химически действующую часть окружающего нас воздуха, составляет кислород, но наибольшую массу его, судя как по объему, так и по весу, образует азот; а именно газообразный азот составляет более $^3/_4$, хотя и менее $^4/_5$ объема воздуха. А так как азот лишь немногим легче кислорода, то весовое содержание азота в воздухе составляет около $^3/_4$ всей его массы. Входя в таком значительном количестве в состав воздуха, азот, по-видимому, не играет особо видной роли в атмосфере, химическое действие которой определяется преимущественно содержанием в ней кислорода. Но правильное представление об азоте получается только тогда, когда узнаем, что в чистом кислороде животные не могут долго жить, даже умирают, и что азот воздуха, хотя лишь медленно и мало-помалу, образует разнообразные соединения, часть которых играет важнейшую роль в природе, особенно в жизни организмов».

ГДЕ ПРИМЕНЯЮТ АЗОТ. Азот — самый дешевый из всех газов, химически инертных в обычных условиях. Его широко применяют в химической технологии для создания неокислительных сред. В лабораториях в атмосфере азота хранят легко окисляющиеся соединения. Выдающиеся произведения живописи иногда (в хранилищах или при транспортировке) помещают в герметические футляры, заполненные азотом,— чтобы предохранить краски от влаги и химически активных компонентов воздуха.

Значительной бывает роль азота в металлургии и при металлообработке. Различные металлы в расплавленном состоянии реагируют на присутствие азота по-разному. Медь, например, абсолютно инертна по отношению к азоту, поэтому изделия из меди часто сваривают в струе этого газа. Магний, напротив, при горении на воздухе дает соединения не только с кислородом, но и с азотом. Так что для работы с изделиями из магния при высоких температурах азотная среда неприменима. Насыщение азотом поверхности титана придает металлу большую прочность и износостойкость —

на ней образуется очень прочный и химически инертный нитрид титана. Эта реакция идет лишь при высоких температурах.

При обыкновенной температуре азот активно реагирует только с одним металлом — литием.

Наибольшее количество азота идет на производство аммиака.

АЗОТНЫЙ НАРКОЗ. Распространенное мнение о физиологической инертности азота не совсем правильно. Азот физиологически инертен при обычных условиях.

При повышенном давлении, например при погружении водолазов, растет концентрация растворенного азота в белковых и особенно жировых тканях организма. Это приводит к так называемому азотному наркозу. Водолаз словно пьянеет: нарушается координация движений, мутится сознание. В том, что причина этого — азот, ученые окончательно убедились после проведения экспериментов, в которых вместо обычного воздуха в скафандр водолаза подавалась гелио-кислородная смесь. При этом симптомы наркоза исчезли.

КОСМИЧЕСКИЙ АММИАК. Большие планеты солнечной системы Сатурн и Юпитер состоят, как полагают астрономы, частично из твердого аммиака. Аммиак замерзает при −78° С, а на поверхности Юпитера, например, средняя температура −138° С.

АММИАК И АММОНИЙ. В большой семье азота есть странное соединение — аммоний NH_4. В свободном виде он нигде не встречается, а в солях играет роль щелочного металла. Название «аммоний» предложил в 1808 г. знаменитый английский химик Хэмфри Дэви. Латинское слово ammonium когда-то означало: соль из Аммонии. Аммония — область в Ливии. Там находился храм египетского бога Аммона, по имени которого и называли всю область. В Аммонии издавна получали аммонийные соли (в первую очередь нашатырь), сжигая верблюжий навоз. При распаде солей получался газ, который сейчас называют аммиаком.

С 1787 г. (в том самом году, когда был принят термин «азот») комиссия по химической номенклатуре дала этому газу имя ammoniaque (аммониак). Русскому химику Я. Д. Захарову это название показалось слишком длинным, и в 1801 г. он исключил из него две буквы. Так получился аммиак.

ВЕСЕЛЯЩИЙ ГАЗ. Из пяти окислов азота два — окись (NO) и двуокись (NO_2) — нашли широкое промышленное применение. Два других — азотистый ангидрид (N_2O_3) и азотный ангидрид (N_2O_5) — не часто встретишь и в лабораториях. Пятый — закись азота (N_2O). Она обладает весьма своеобразным физиологическим действием, за которое ее часто называют веселящим газом.

Выдающийся английский химик Хэмфри Дэви с помощью этого газа устраивал специальные сеансы. Вот как описывал действие закиси азота один из современников Дэви: «Одни джентльмены прыгали по столам и стульям, у других развязались языки, третьи обнаружили чрезвычайную склонность к потасовке».

СВИФТ СМЕЯЛСЯ НАПРАСНО. Выдающийся писатель-сатирик Джонатан Свифт охотно издевался над бесплодием современной ему науки. В «Путешествиях Гулливера», в описании академии Лагадо, есть такое место: «В его распоряжении были две большие комнаты, загроможденные самыми удивительными диковинами; пятьдесят помощников работали под его руководством. Одни сгущали воздух в сухое плотное вещество, извлекая из него селитру...»

Сейчас селитра из воздуха — вещь абсолютно реальная. Аммиачную селитру NH_4NO_3 действительно делают из воздуха и воды.

БАКТЕРИИ СВЯЗЫВАЮТ АЗОТ. Идею о том, что некоторые микроорганизмы могут связывать азот воздуха, первым высказал русский физик П. Коссович. Русскому биохимику С. Н. Виноградскому первому удалось выделить из почвы один вид бактерий, связывающих азот.

РАСТЕНИЯ РАЗБОРЧИВЫ. Дмитрий Николаевич Прянишников установил, что растение, если ему предоставлена возможность выбора, предпочитает аммиачный азот нитратному. (Нитраты — соли азотной кислоты.)

ВАЖНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ. Азотная кислота HNO_3 — один из самых важных окислителей, применяемых в химической промышленности. Первым ее приготовил, действуя серной кислотой на селитру, один из крупнейших химиков XVII в. Иоганн Рудольф Глаубер.

Среди соединений, получаемых сейчас с помощью азотной кислоты, многие совершенно необходимые вещества: удобрения, красители, полимерные материалы, взрывчатые вещества.

ДВОЙНАЯ РОЛЬ. Некоторые азотсодержащие соединения, применяемые в агрохимии, выполняют двоякие функции. Например, цианамид кальция хлопкоробы применяют как дефолиант — вещество, вызывающее опадение листьев перед уборкой урожая. Но это соединение одновременно служит и удобрением.

АЗОТ В ЯДОХИМИКАТАХ. Далеко не все вещества, в состав которых входит азот, способствуют развитию любых растений. Аминные соли феноксиуксусной и трихлорфеноксиуксусной кислот — гербициды. Первая подавляет рост сорняков на полях злаковых культур, вторая применяется для очистки земель под пашни — уничтожает мелкие деревья и кустарники.

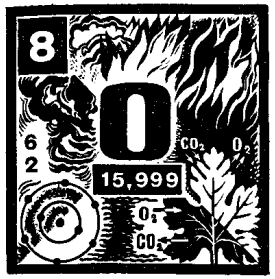
ПОЛИМЕРЫ: ОТ БИОЛОГИЧЕСКИХ ДО НЕОРГАНИЧЕСКИХ. Атомы азота входят в состав многих природных и синтетических полимеров — от белка до капрона. Кроме того, азот — важнейший элемент безуглеродных, неорганических полимеров. Молекулы неорганического каучука — полифосфонитрилхлорида — это замкнутые циклы, составленные из чередующихся атомов азота и фосфора, в окружении ионов хлора. К неорганическим полимерам относятся и нитриды некоторых металлов, в том числе и самое твердое из всех веществ — боразон.

ПОЛИМЕР СО СВОЙСТВАМИ МЕТАЛЛА. В 1975 г. химикам Пенсильванского университета (США) удалось получить пленки из полимерного нитрида серы $(NS)_x$, который можно ковать, прокатывать в тонкие листы. К тому же электропроводность нового материала близка к электропроводности ртути. Это дало основания говорить о том, что получен полимер с металлическими свойствами. Правда, здесь, видимо, уместно напомнить, что ртуть проводит электрический ток хуже всех металлов.

ЗУБЫ — В ЖИДКОМ АЗОТЕ. Примерно в то же время шведский стоматолог П. Оттеског сообщил на международном съезде коллег об испытаниях жидкого азота как среды для хранения удаленных, но пригодных для имплантации (пересадки) зубов. В жидком азоте при температуре —197° С удаленные зубы хранили в течение года, при этом зубная ткань оставалась живой, а сами зубы — годными для пересадки . . .

КРИОПРОВОДНИКИ. Есть такое понятие в современной физике и технике. Жидкий азот значительно доступнее жидкого гелия, а при температуре жидкого азота — минус 196° С, или 77,4 К — удельная электропроводность многих металлов значительно ниже, чем при обычных условиях. Меняется и «шкала» проводимости. Бериллий, например, в этих условиях имеет в 3,5 раза бо́льшую удельную проводимость, чем медь. Плотность тока в криопроводниках может быть в сотни и тысячи раз больше, чем при нормальных условиях. Целесообразным считается использовать криопроводники вместе со сверхпроводниками. В частности, сверхпроводник заключают в оболочку из криопроводника с высокой теплопроводностью — той же меди. При нарушении сверхпроводимости в этом случае не происходит резкого перегрева сверхпроводника проходящим по нему током — выручает криопроводимость.

КИСЛОРОД



По мнению людей религиозных, вездесущим, всемогущим и в то же время невидимым может быть только бог. В действительности же все эти три эпитета вполне можно отнести к химическому элементу с атомным номером 8 — кислороду. Кислород — вездесущ: из него в значительной степени состоят не только воздух, вода и земля, но и мы с вами, наши еда, питье, одежда; в подавляющем большинстве окружающих нас веществ есть кислород.

Могущество кислорода проявляется уже в том, что мы им дышим, а ведь дыхание это синоним жизни. «Dum spiro — spero»: пока дышу,— надеюсь... Это Овидий. И еще кислород можно считать всемогущим потому, что могучая стихия огня, как правило, сильно зависит от нашего кандидата в вездесущие и всемогущие.

Что касается третьего эпитета — «невидимый», то здесь, вероятно, нет нужды в доказательствах. При обычных условиях элементный кислород не только бесцветен и потому невидим, но и не воспринимаем, не ощутим никакими органами чувств. Правда, недостаток, а тем более отсутствие кислорода мы ощутили бы моментально...

Опасаясь быть заподозренным в ереси и поповщине одновременно, автор вынужден признаться: идею сравнить кислород с господом богом он придумал не сам, а заимствовал ее у одного из персонажей поэмы Алексея Константиновича Толстого «Поток-богатырь». Там есть строки о некоем аптекаре, который «пред толпою ученье проводит, что мол нету души, а одна только плоть, и что если и впрямь существует господь, то он только есть вид кислорода».

Итак, кислород — элемент с атомным номером 8, «газ дыхания и горения», самый распространенный на Земле элемент.

Троекратное открытие

1 августа 1774 года я попытался извлечь воздух из ртутной окалины и нашел, что воздух легко может быть изгнан из нее посредством линзы. Этот воздух не поглощался водой. Каково же было мое изумление, когда я обнаружил, что свеча горит в этом воздухе необычайно ярким пламенем. Тщетно пытался я найти объяснение этому явлению.

Джозеф Пристли

То, что кислород невидим, безвкусен, лишен запаха, газообразен при обычных условиях, надолго задержало его открытие.

Многие ученые прошлого догадывались, что существует вещество со свойствами, которые, как мы теперь знаем, присущи кислороду.

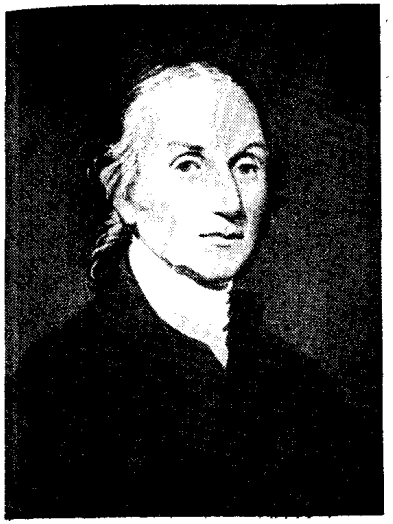
Изобретатель подводной лодки К. Дреббель еще в начале XVII в. выделил кислород, выяснил роль этого газа для дыхания и использовал его в своей подводной лодке. Но работы Дреббеля практически не повлияли на развитие химии. Его изобретение носило военный характер, и все, что было так или иначе связано с ним, постарались своевременно засекретить.

Кислород открыли почти одновременно два выдающихся химика второй половины XVIII в.— швед Карл Вильгельм Шееле и англичанин Джозеф Пристли. Шееле получил кислород раньше, но его трактат «О воздухе и огне», содержавший информацию о кислороде, был опубликован позже, чем сообщение об открытии Пристли.

И все-таки главная фигура в истории открытия кислорода — не Шееле и не Пристли. Они открыли новый газ — и только. Открыли кислород — и до конца дней своих остались ревностными защитниками теории флогистона! Теории — некогда полезной, но к концу XVIII в. ставшей уже «кандалами на ногах науки».

Позже Фридрих Энгельс напишет об этом: «Оба они так и не узнали, что оказалось у них в руках. Элемент, которому суждено было революционизировать химию, пропадал в их руках бесследно... Собственно открывшим кислород поэтому остается Лавуазье, а не те двое, которые только описали кислород, даже не догадываясь, что они описывают».

Великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье (тогда еще очень молодой) узнал о кислороде от самого Пристли. Спустя два месяца после открытия «дефлогистонированного воздуха» Пристли приехал в Париж и подробно рассказал о том, как было сделано это открытие и из каких веществ (ртутная и свинцовая окалины) новый «воздух» выделяется.





Джозеф Пристли (1733—1804), Карл Шееле (1742—1786). Эти два великих химика, независимо друг от друга открывшие кислород, до конца дней своих оставались сторонниками теории флогистона

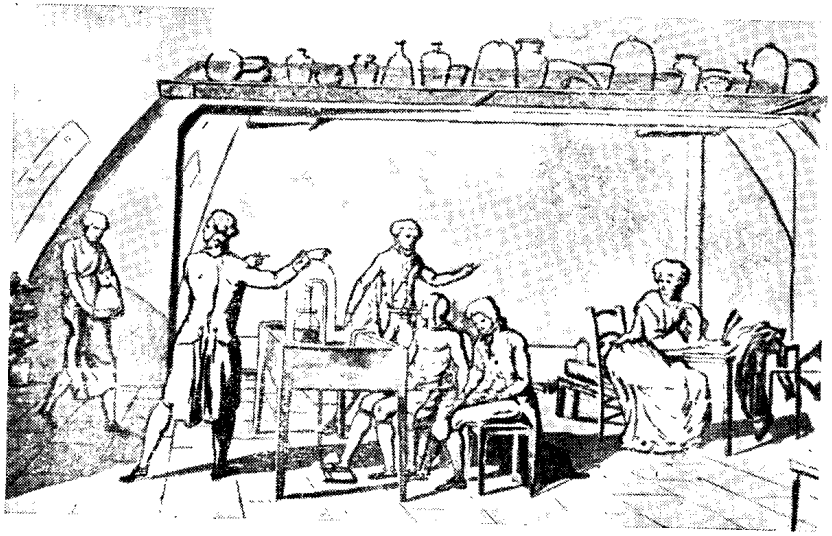
До встречи с Пристли Лавуазье не знал, что в горении и дыхании принимает участие только часть воздуха. Теперь он по-новому поставил начатые двумя годами раньше исследования горения. Для них характерен скрупулезный количественный подход: все, что можно, взвешивалось или как-либо иначе измерялось.

Лавуазье наблюдал образование красных чешуек «ртутной окалины» и уменьшение объема воздуха при нагревании ртути в запаянной реторте. В другой реторте, применив высокотемпературный нагрев, он разложил полученные в предыдущем опыте 2,7 г «ртутной окалины» и получил 2,5 г ртути и 8 кубических дюймов того самого газа, о котором рассказывал Пристли. В первом опыте, в котором часть ртути была превращена в окалину, было «потеряно» как раз 8 кубических дюймов воздуха, а остаток его стал «а-зотом» — не жизненным, не



Мемориальная медаль, выбитая в 1943 г. в честь 200-летия со дня рождения Лавуазье

Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794) исследовал кислород и создал кислородную теорию горения, пришедшую на смену флогистонной теории. Этот рисунок, на котором Лавуазье демонстрирует один из своих опытов с кислородом, взят из биографии великого химика, изданной в Париже в 1888 г.



поддерживающим ни дыхания, ни горения. Газ, выделенный при разложении окалины, проявлял противоположные свойства, и потому Лавуазье вначале назвал его «жизненным газом». Лавуазье выяснил сущность горения. И надобность в флогистоне — «огненной материи», якобы выделяющейся при сгорании любых горючих, отпала.

Кислородная теория горения пришла на смену теории флогистона. За два века, прошедших со времени открытия, теория Лавуазье не только не была опровергнута, но еще более укрепилась.

Это не значит, конечно, что об элементе № 8 современной науке известно абсолютно все.

Об известном и не слишком известном

Дрова горят, животные горят, человек горит, все горит, а между тем не сгорает. Сжигают леса, а растительность не уничтожается; исчезают поколения, а человечество живо. Если бы все только горело, то на поверхности земли давно не было бы ни растений, ни животных, была бы только углекислота и вода.

К. А. Тимирязев

Рассказывать в популярной статье о свойствах кислорода — дело в высшей степени неблагодарное. С одной стороны, этот элемент сам по себе слишком популярен и, рассказывая о нем, рискуешь повторять многочисленные учебники. Одна из характерных особенностей кислорода состоит в том, что, наверное, во всех странах этот элемент «проходят» в школе...

Но с другой стороны, для объяснения свойств кислорода иногда приходится забираться в такие научные дебри, лексикон которых крайне трудно «переводится» на общепринятый язык.

Возьмем, к примеру, такое свойство кислорода, как парамагнитность. Именно магнитными свойствами элемент № 8 отличается от всех прочих газообразных (при обычных условиях) элементов. Кислород — активный окислитель, но есть и другие элементы-окислители, например фтор. Кислород превращается в жидкость при очень низких температурах — но у водорода, гелия, азота точки кипения лежат еще ниже. А вот другого парамагнетика среди газообразных элементов нет.

Видимое проявление парамагнетизма — способность

вещества втягиваться в магнитное поле — объясняется тем, что у молекул парамагнитных веществ есть собственный магнитный момент. Есть он и у молекул кислорода, но откуда он берется?

Внешняя электронная оболочка кислородного атома состоит из шести электронов. Четыре из них — спаренные — объединены в две пары, а два — «холостые». Спаренные электроны отличаются друг от друга лишь спином. Спин — это внутренний момент количества движения частицы, имеющий квантовую природу. Именно этими «моментами» определяются все магнитные свойства вещества (диамагнетизм, ферромагнетизм, парамагнетизм и т. д.). Физический носитель магнитных свойств — не просто электрон, а именно неспаренный электрон, потому что спаренные электроны образуют устойчивую систему, не имеющую собственного магнитного момента.

Идя путем спортивных аналогий, можно сказать, что спаренный электрон подобен футболисту, который получил на игру установку «не упустить» одного из соперников. А тот ведет себя в соответствии с установкой своего тренера: следи за опекающим тебя защитником, подключившись в атаку, он, дескать, очень опасен. Оба увлечены «взаимоудержанием» и в каком-то смысле выпадают из игры — футбольной или магнитной. Зато неспаренный электрон — это «блуждающий форвард», от которого можно ждать чего угодно (правда, как и в спорте, в рамках определенных правил).

Итак, способность молекул кислорода втягиваться в магнитное поле показывает, что они обладают неспаренными электронами. На первый взгляд в этом нет ничего удивительного: давно установлено, что каждый атом кислорода имеет на внешней оболочке два неспаренных электрона. Но могут ли они остаться неспаренными при объединении двух атомов кислорода в молекулу?

Очевидно, каждая молекула O_2 должна образовываться при помощи двух ковалентных связей O=O. Но в этом случае на построение молекулы были бы израсходованы все четыре неспаренных электрона. И тогда у молекулы кислорода не могло бы быть парамагнитных свойств. Но парамагнетизм элемента № 8 — факт, многократно подтвержденный в эксперименте.

Высказывалось предположение, что на образование двухатомной молекулы каждый атом кислорода затрачивает лишь один неспаренный электрон, а другой так и остается «холостым», и эти электроны делают молекулу парамагнитной. Однако такое объяснение противоречит экспериментальным данным. Для разрыва одинарных связей в грамм-молекуле кислорода потребовалось бы около 50 ккал; в действительности же приходится тратить в два с лишним раза больше энергии.

Выходит, что в молекуле кислорода не может быть ни двойной, ни одинарной связи. Тогда какая же она, эта связь?

Единого мнения на этот счет у ученых до сих пор нет, и многие детали строения молекулы кислорода еще не полностью выяснены. Вполне удовлетворительно, правда, объяснение свойств кислородной молекулы с помощью выдвинутого квантовой химией метода молекулярных орбит. Однако это объяснение слишком сложно, чтобы говорить о нем вскользь в популярной статье.

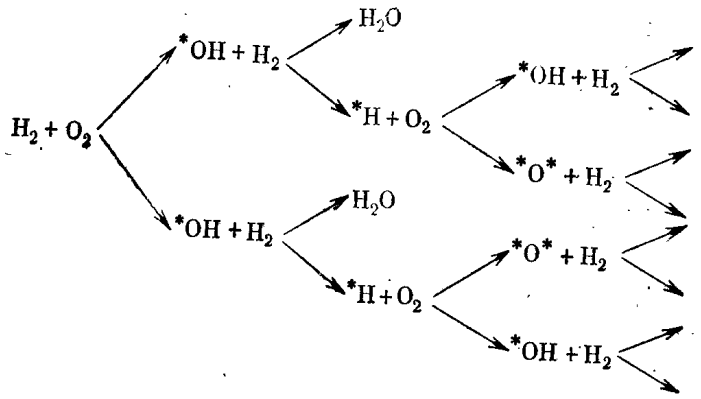
Теперь о других — более понятных и легче объяснимых свойствах элемента № 8.

Как и положено элементу, занимающему место в правом верхнем углу таблицы Менделеева, кислород обладает ярко выраженными окислительными свойствами. Наружная электронная оболочка атома кислорода состоит из шести электронов, и к предельно заполненной оболочке (условие максимальной химической устойчивости) атом кислорода может прийти двумя путями: или захватив два «посторонних» электрона, или отдав шесть. Первый путь, естественно, проще, он требует меньших затрат энергии. Поэтому в реакциях с подавляющим большинством атомов кислород выступает в роли окислителя. Если можно так выразиться, окислительнее кислорода только один элемент — фтор. Лишь в реакциях с фтором окислителем оказывается не элемент № 8, а его партнер.

Для развития активной реакции кислорода с большинством простых и сложных веществ нужно нагревание — чтобы преодолеть потенциальный барьер, препятствующий химическому процессу. Энергетическая «добавка» (энергия активации) в разных реакциях нужна разная. С фосфором кислород активно реагирует при нагревании последнего до 60, с серой — до 250, с водородом — больше 300, с углеродом (в виде графита) — при 700—800° С. Правда, есть вещества, например окись азота, соединения одновалентной меди и, к счастью, гемоглобин крови,

способные реагировать с кислородом и при комнатной температуре. С помощью катализаторов, снижающих энергию активации, могут идти без подогрева и другие процессы, в частности соединение кислорода с водородом.

Обычно же эта реакция идет при повышенных температурах и протекает очень бурно — может даже перейти во взрыв. Такой процесс происходит по схеме разветвленной цепной реакции. (Теория цепных реакций создана в результате работы многих ученых и в первую очередь — лауреата Нобелевской премии академика Н. Н. Семенова.) Цепные реакции начинаются с образования нестабильных активных частиц — свободных радикалов, «носителей» неспаренных электронов (на схеме они обозначены звездочками). Они-то и ведут реакцию «по цепочке»:



Высокая окислительная способность кислорода лежит в основе горения всех видов топлива, включая пороха́, для горения которых не нужен кислород воздуха: в процессе горения таких веществ кислород выделяется из них самих.

Кислород — один из сильных окислителей. Об этом можно судить хотя бы потому, что баки с жидким кислородом — необходимая принадлежность большинства жидкостных ракетных двигателей.

Впрочем, далеко не всегда окислительные реакции с участием кислорода выглядят как стихия пламени или взрыва.

Процессы медленного окисления различных веществ при обычной температуре имеют для жизни не меньшее значение, чем горение — для энергетики.

Медленное окисление веществ пищи в нашем организме — «энергетическая база» жизни. (Заметим попутно, что наш организм не слишком экономно использует вдыхаемый кислород: в выдыхаемом воздухе кислорода примерно 16%.) Тепло преющего сена — результат медленного окисления органических веществ растительного происхождения. Медленное окисление навоза и перегноя согревает парники...

Но не всегда медленное окисление органических веществ безвредно и безопасно. Если тепло, выделяющееся в этом процессе, не отводится, может произойти самовоспламенение. Это известно издавна. В учебнике химии, выпущенном в России в 1812 г., рассказывалось о пожарах в Петербурге, вызванных этим явлением. «В 1770 г. сделался великий пожар в пеньковом магазине на острове Малыя Невы, где совсем не держали огня». Правда, в том же учебнике рассказывалось о случае самовоспламенения «одной старухи из Северной Америки» с примечанием, что «сие происходит преимущественно с людьми, невоздержанными в употреблении спиртных напитков»...

Памятуя о необходимости борьбы с пьянством силами печати и науки, не стоило бы опровергать подобные заявления. Но, увы, факты — вещь упрямая: человеческий организм рассеивает тепло в пространстве, и даже самые прожженные пьяницы физически не могут самовоспламениться. Хорошо, что с научной точки зрения противоположный тезис — пьяного бог бережет — столь же несостоятелен.

Заканчивая главу о свойствах и особенностях кислорода, напомним — совсем коротко — о круговороте этого элемента в природе.

Если бы растения в процессе фотосинтеза не превращали воду и углекислый газ в органические соединения и этот процесс не сопровождался высвобождением связанного кислорода, то, исчерпав довольно быстро запасы атмосферного кислорода, весь животный мир, включая человечество, вскоре задохнулся бы. Но и растениям после этого пришлось бы несладко.

Дело в том, что растения, подобно животным, потребляют атмосферный кислород, правда, они делают это исключительно в темное время суток. На ночь, когда прекращаются процессы фотосинтеза, растения из производителей кислорода превращаются в его потребителей. Это

явление наблюдал еще Шееле. А другой первооткрыватель кислорода Дж. Пристли еще до того, как кислород был открыт, выяснил, что зеленая ветка мяты, помещенная под стеклянный колпак с воздухом, в котором уже погасла свеча, возвращает этому воздуху способность поддерживать дыхание и горение.

Кислород и промышленность

Дуй к забою, дуй к забою,
Всюду, где народ,
На земле и под землею
Нужен кислород.

Фазиль Искандер

Эти строки вынесены в эпиграф отнюдь не за поэтические достоинства. Кислород действительно нужен «на земле и под землею» и вообще «всюду, где народ», например в космических кораблях. Первооткрыватель кислорода Дж. Пристли предугадал одно из важных применений элементного кислорода — в медицине. «Он может быть очень полезен при некоторых тяжелых болезнях легких, когда обычный воздух не может достаточно быстро удалять флогистонированные испорченные испарения».

Кислород применяется в лечебной практике не только при легочных и сердечных заболеваниях, когда затруднено дыхание. Подкожное введение кислорода оказалось эффективным средством лечения таких тяжелых заболеваний, как, например, гангрена, слоновость, трофические язвы.

Не менее важен элемент № 8 и для промышленности. Обогащение воздуха кислородом делает эффективнее, быстрее, экономичнее многие технологические процессы, в основе которых — окисление. А таких процессов — много. На них пока держится почти вся тепловая энергетика. Превращение чугуна в сталь тоже невозможно без кислорода. Именно кислород «изымает» из чугуна избыток углерода.

Замена воздушного дутья «кислородным» (в мартеновскую печь или конвертор обычно подается не чистый кислород, а воздух, обогащенный кислородом) намного увеличивает производительность сталеплавильных агрегатов. Одновременно улучшается и качество стали.

При замене обычного воздуха смесью 35% кислорода и 65% азота расход кокса в процессе выплавки ферросплавов (ферромарганца, ферросилиция, феррофосфора) снижается почти в два раза, а производительность печи возрастает более чем вдвое.

Сейчас в нашей стране черная металлургия поглощает более 60% получаемого кислорода. Нужен кислород и в цветной металлургии. Так, при выплавке свинца на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате дутье, обогащенное кислородом до 30—31%, в свое время помогло снизить расход топлива более чем на треть, а флюсов — вдвое, что дало многомиллионную экономию.

При сжигании водорода в токе кислорода образуется весьма обыкновенное вещество — H_2O. Конечно, ради получения этого вещества не следовало бы заниматься сжиганием водорода (который, кстати, часто именно из воды получают). Цель этого процесса иная, она будет ясна, если ту же реакцию записать полностью, учитывая не только химические продукты, но и энергию, выделяющуюся в ходе реакции: $H_2+0{,}5O_2=H_2O+68\,317$ кал. Почти семьдесят больших калорий на грамм-молекулу! Так можно получить не только «море воды», но и «море энергии». Для этого и получают воду в реактивных двигателях, работающих на водороде и кислороде.

Та же реакция используется для сварки и резки металлов. Правда, в этой области водород можно заменить ацетиленом. Кстати, ацетилен все в бо́льших масштабах получат именно с помощью кислорода, в процессах термоокислительного крекинга: $6CH_4+4O_2\rightarrow HC{\equiv}CH+8H_2+3CO+CO_2+3H_2O$. Это только один пример использования кислорода в химической промышленности. Элемент № 8 нужен для производства многих веществ (достаточно вспомнить об азотной кислоте), для газификации углей и мазута... На нужды этой отрасли расходуется немало кислорода.

Любое пористое горючее вещество, например опилки, будучи пропитанными голубоватой холодной жидкостью — жидким кислородом, становится взрывчатым веществом. Такие вещества называются оксиликвитами и в случае необходимости могут заменить динамит при разработке рудных месторождений.

Ежегодное мировое производство (и потребление) кислорода измеряется миллионами тонн. Не считая кислорода, которым мы дышим.

Промышленность кислорода

Так как горением в таком газе можно получить очень высокие температуры, полезные во многих... применениях, то быть может, что придет время, когда указанным путем станут на заводах и вообще для промышленности обогащать воздух кислородом.

Д. И. Менделеев

Попытки создать более или менее мощную кислородную промышленность предпринимались еще в прошлом веке во многих странах. Но от идеи до технического воплощения часто лежит «дистанция огромного размера»...

В Советском Союзе особенно быстрое развитие кислородной промышленности началось в годы Великой Отечественной войны, после изобретения академиком П. Л. Капицей турбодетандера и создания мощных воздухоразделительных установок.

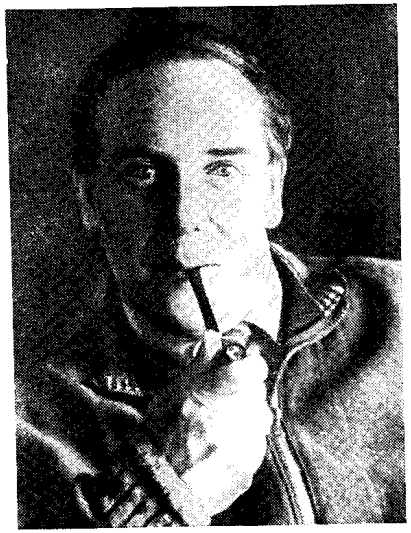
Еще Карл Шееле получал кислород по меньшей мере пятью способами: из окиси ртути, сурика, селитры, азотной кислоты и пиролюзита. На подводных лодках и сейчас получают кислород, разлагая богатые этим элементом хлораты и перхлораты. В любой школьной лаборатории демонстрируют опыт — разложение воды на кислород и водород электролизом. Но ни один из этих способов не может удовлетворить потребности промышленности в кислороде.

Энергетически проще всего получить элемент № 8 из воздуха, поскольку воздух — не соединение, и разделить воздух не так уж трудно. Температуры кипения азота и кислорода отличаются (при атмосферном давлении) на 12,8° С. Следовательно, жидкий воздух можно разделить на компоненты в ректификационных колоннах так же, как делят, например, нефть.

Но чтобы превратить воздух в жидкость, его нужно охладить до минус 196° С. Можно сказать, что проблема получения кислорода — это проблема получения холода.

Чтобы получать холод с помощью обыкновенного воздуха, последний нужно сжать, а затем дать ему расшириться и при этом заставить его производить механическую работу. Тогда в соответствии с законами физики воздух обязан охлаждаться. Машины, в которых это происходит, называют детандерами.

До 1938 г. для получения жидкого воздуха пользовались только поршневыми детандерами. По существу, такой



Петр Леонидович Капица (р. 1894) — создатель турбодетандера для получения жидкого кислорода; за эту работу он в 1945 г. удостоен звания Героя Социалистического Труда. Им проведены исследования свойств жидкого гелия и открыто явление сверхтекучести

детандер — это аналог паровой машины, только работает в нем не пар, а сжатый воздух.

Чтобы получить жидкий воздух с помощью таких детандеров, нужны были давления порядка 200 атм, причем по неизбежным техническим причинам на разных стадиях процесса давление было не одинаковым: от 45 до 200 атм. К.п.д. установки был немногим выше, чем у паровой машины. Установка получилась сложной, громоздкой, дорогой.

В конце 30-х годов советский физик академик П. Л. Капица предложил использовать в качестве детандера турбину. Идея — не новая, ее еще в конце прошлого века высказывал Дж. Рэлей, но к.п.д. «докапицынских» турбин для ожижения воздуха был невысок. Поэтому небольшие турбодетандеры лишь выполняли кое-какую подсобную работу при поршневых детандерах.

Капица создал новую конструкцию, которая, по словам изобретателя, была «как бы компромиссом между водяной и паровой турбиной». Главная особенность турбодетандера Капицы в том, что воздух в ней расширяется не только в сопловом аппарате, но и на лопатках рабочего колеса. При этом газ движется от периферии колеса к центру, работая против центробежных сил.

Такая конструкция турбины позволила поднять к.п.д. установки с 0,5 до 0,8. И, кроме того, турбодетандер «делает» холод с помощью воздуха, сжатого всего лишь до

нескольких атмосфер. Очевидно, что 6 атм получить намного проще и дешевле, чем 200. Немаловажно для экономики и то, что энергия, которую отдает расширяющийся воздух, не пропадает напрасно, она используется для вращения ротора генератора электрического тока.

Современные установки для разделения воздуха, в которых холод получают с помощью турбодетандеров, дают промышленности, прежде всего металлургии и химии, сотни тысяч кубометров газообразного кислорода. Они работают не только у нас, но и во всем мире.

Первый опытный образец турбодетандера был невелик. Его ротор восьми сантиметров в диаметре весил всего 250 г. Но, как писал П. Л. Капица в 1939 г., «экспериментальная эксплуатация этого турбодетандера показала, что он является надежным и очень простым механизмом. Технический к.п.д. получается 0,79—0,83». И этот турбодетандер стал «сердцем» первой установки для получения кислорода новым методом.

В 1942 г. построили подобную, но уже намного более мощную установку, которая производила до 200 кг жидкого кислорода в час. В конце 1944 г. вводится в строй самая мощная в мире турбокислородная установка, производящая в 6—7 раз больше жидкого кислорода, чем установка старого типа, и при этом занимающая в 3—4 раза меньшую площадь.

Современный блок разделения воздуха БР-2, в конструкции которого также использован турбодетандер, мог бы за сутки работы снабдить тремя литрами газообразного кислорода каждого жителя СССР.

30 апреля 1945 г. Михаил Иванович Калинин подписал Указ о присвоении академику П. Л. Капице звания Героя Социалистического Труда «за успешную разработку нового турбинного метода получения кислорода и за создание мощной турбокислородной установки». Институт физических проблем Академии наук СССР, в котором сделана эта работа, был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

В наши дни быстро растет потребность в кислороде многих отраслей промышленности, в первую очередь металлургии. Соответственно растут мощности воздухоразделительных установок. А источник кислорода один — атмосфера.

Несколько строк в заключение

...В заключение зададим вопрос: неужели же доблесть, мужество, талант, остроумие, воображение — все эти замечательные свойства человеческого духа обусловлены только кислородом? — Такова теория доктора Окса.

Жюль Верн

Этого мнения, при всем уважении к кислороду, автор не разделяет. Не надо приписывать кислороду того, что он дать не может. Он и без этого слишком много для нас значит.

ПРИЧИНА «ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАПАХА». «Электрический запах» неизменно появлялся во время первых опытов по электролизу воды. Лишь в середине прошлого века было доказано, что этот запах принадлежит не самому электричеству, а попутно образующемуся при электролизе веществу, которое назвали озоном (от греческого ὄξω — пахну).

Вскоре было доказано, что озон состоит только из кислородных атомов; он образуется под действием электрических разрядов в воздухе и в чистом кислороде. Озон в полтора раза плотнее обычного кислорода. Его формула O_3. Озон гораздо легче, чем кислород, превращается в жидкость, но в твердое состояние переходит при температуре, довольно близкой к точке плавления кислорода. Температура кипения кислорода и озона соответственно минус 182,97 и минус 111,9° С, а температура плавления — минус 218,8 для O_2 и минус 192,7° С для O_3. Цвет жидкого кислорода светло-голубой, озона — темно-синий с фиолетовым оттенком. И в газообразном состоянии озон не бесцветен, ему присуща довольно интенсивная синяя окраска.

Но мало кто видел синий озон — это вещество не стойко, его очень трудно сконцентрировать. При очень малых концентрациях запах у озона приятный, освежающий. Но если бы в воздухе был хотя бы 1% озона, то дышать этим воздухом мы бы уже не смогли, потому что озон весьма токсичен.

ПОЧЕМУ БЫЛ ВОЗМОЖЕН ЗНАМЕНИТЫЙ ДВЕНАДЦАТИДНЕВНЫЙ ОПЫТ. Известно, что природу горения Лавуазье открыл после своего знаменитого двенадцатидневного опыта, в котором он длительное время нагревал в запаянной реторте навеску ртути, а позже — образовавшуюся окись ртути.

Ртуть — металл «полублагородный». При умеренном нагревании она, подобно обычным металлам, соединяется с кислородом.

Но при нагревании выше 450° С окись ртути, подобно окислам благородных металлов, распадается на ртуть и кислород. Кстати, ртуть — единственный из металлов, известных в XVIII в., способный присоединить кислород или, наоборот, отщеплять его от себя — в зависимости от изменения температуры. Возможно, что, если бы Лавуазье работал не с ртутью, а с другим веществом, флогистонная теория могла бы просуществовать еще несколько лет.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ. Природный кислород состоит из трех изотопов с массовыми числами 16, 17 и 18. Преобладает самый легкий изотоп ^{16}O: на каждые 3150 атомов этого изотопа приходится лишь пять атомов ^{18}O и один атом ^{17}O. Это не значит, конечно, что тяжелые изотопы кислорода бесполезны.

С помощью стабильной «метки» — атомов тяжелого кислорода ^{18}O — удалось выяснить «происхождение» кислорода, выделяемого растениями в процессе фотосинтеза. Раньше считалось, что это кислород, высвобождаемый из молекул углекислого газа, а не воды.

Опыты с метками показали обратное: растения связывают кислород углекислого газа, а в атмосферу возвращается кислород из воды.

ЗАГАДКА ЭФФЕКТА ДОЛА. Говорят, «Париж — всегда Париж», как бы ни менялся со временем его облик. Точно так же кислород — всегда кислород, независимо от того, каким способом и из каких источников он получен. Но в 1936 г. элемент № 8 задал ученым всего мира очередную загадку: американский химик Малколм Дол обнаружил, что изотопный состав атмосферного кислорода и кислорода, полученного при электролизе воды,— неодинаков. «Водный» кислород тяжелее воздушного, содержание в нем тяжелого изотопа ^{18}O примерно на 3% больше (если за 100% считать количество кислорода-18 в воде, то в кислороде воздуха его 103%).

Как же так? Доказано, что атмосферный кислород — продукт фотосинтеза, причем получается он именно из воды, в процессе дегидрогенизации. На построение сложных органических молекул растение использует углекислый газ и отщепленный от воды водород, а освободившийся кислород уходит в атмосферу. Откуда же берутся три «лишних» процента?

Ответить на этот вопрос пытались и сам Дол, и многие ученые других стран. Но окончательный ответ так и не был получен, а первооткрыватель удивительного эффекта вскоре вообще оставил проблемы фотосинтеза и занялся полимерами.

Еще перед войной исследованием изотопного состава кислорода разного происхождения занялись два советских ученых — А. П. Виноградов (впоследствии академик) и Р. В. Тейс. Они выяснили, что кислород морской воды легче кислорода воздуха, а тот в свою очередь легче кислорода углекислоты. В этой же работе впервые была установлена тождественность водного и фотосинтетического кислорода (по изотопному составу). Но на вопрос о трех лишних процентах ответа не было.

К исследованиям, прерванным Великой Отечественной войной, Виноградов и Тейс вернулись лишь в 1946—1947 гг. и, казалось, сумели вскоре объяснить эффект Дола. Их расчеты и опыты показали, что легкий изотоп кислорода ^{16}O вступает в реакции немного легче, чем тяжелый, и потому атмосфера постепенно обогащается изотопом ^{18}O. Трехпроцентный избыток соответствует точке равновесия. Главные создатели эффекта Дола — водоросли и микрофлора мирового океана, которые, кстати, регенерируют бо́льшую часть атмосферного кислорода.

Объяснение, найденное советскими учеными, казалось наиболее правдоподобным. К тому же оно подтверждалось опытами. Но спустя несколько лет их сотрудник доктор биологических наук В. М. Кутюрин показал, что эффект Дола нельзя объяснить только теми процессами, о которых писали Виноградов и Тейс. Для того чтобы, как говорят бухгалтеры, свести баланс, нужно найти еще какие-то неведомые пока процессы.

ГОРНАЯ БОЛЕЗНЬ. Помните, как волновались тренеры при подготовке к Олимпиаде в Мехико? Газеты пестрели словами «акклиматизация», «условия высокогорья» и т. д. Человеку, впервые попавшему в горы, действительно на высоте «не хватает воздуха». Точнее — кислорода. А почему? Ведь относительная концентрация этого элемента в земной атмосфере с высотой практически не меняется. Но на высоте парциальное давление кислорода, как и общее давление, понижено. Причина «горной болезни» в том, что в разреженном воздухе кровь не успевает насытиться кислородом, и — наступает кислородное голодание. Люди, постоянно живущие в горных районах, кислородной недостаточностью от высоты не страдают. Их организм приспособился к горным условиям: интенсивнее протекают процессы кровообращения, организм вырабатывает больше гемоглобина. Тем самым недостаточное парциальное давление кислорода в воздухе компенсируется.

ИЗ КНИГИ ИЗВЕСТНОГО ЛЕТЧИКА. При полетах на большой высоте пилотам приходилось и приходится пользоваться кислородными аппаратами. Известный летчик Г. Ф. Байдуков упоминает об

этом в книге о перелете (вместе с В. П. Чкаловым и А. В. Беляковым) через Северный полюс в Америку: «Успокоившись, что полюс не прозеваю, я ушел на бак, чтобы подкачать масло. Масло начало густеть, и это намного усложнило операцию перекачки. Выполняя эту физическую процедуру на высоте 4200 м, я почувствовал учащение пульса и решил воспользоваться кислородом. Омоложение в буквальном смысле — вот действие кислорода после трудов праведных. Дыхание стало ровным, пульс вошел в норму, и я уснул».

ОШИБКА ПОЭТЕССЫ. В одном из сочинений известной поэтессы Веры Инбер есть такие слова: «Подобно тому, как кислород и азот, соединяясь, составляют воздух, необходимый для жизни,— точно так же мысль и чувство... образуют воздух, которым дышит поэзия». Не верьте поэтессе. Во втором утверждении она, возможно, и права, а вот первое не выдерживает никакой критики: в воздухе кислород не соединен, а *смешан* с азотом и другими газами. Это и позволяет разделять их чисто физическими методами.

ПРИВЕРЕДЛИВЫЙ КАРП. Джозеф Пристли, открывший кислород, считал, что этот газ в воде не растворяется. К счастью, это не так. Иначе рыбы не могли бы жить в воде. Характерно, что для разных пород рыб нужно разное количество кислорода. Наименее требователен карась, который спокойно живет в заросших прудах, где почти весь растворенный в воде кислород расходуется на окисление органических веществ. Из прудовых рыб самый привередливый в этом смысле — карп. Ему нужно, чтобы концентрация кислорода в воде была не меньше 4 мг/л. Еще больше кислорода требуется рыбам, обитающим в реках, особенно горных, например форели.

ЛЕЧЕБНЫЕ ЦЕНТРЫ ГБО. Уже несколько лет, с 1967 г., в нашей стране действуют Центры гипербарической оксигенизации. При повышенном давлении увеличивается содержание кислорода в крови. В барокамерах проводят сложные хирургические операции, лечат некоторые формы сердечной недостаточности, повреждений мозга, почек и печени, мягких и костных тканей, газовую гангрену, столбняк, иногда даже принимают роды. И во всех этих случаях нередко именно кислород оказывается решающим спасительным средством.

ФТОР



Самый активный, самый электроотрицательный самый реакционноспособный, самый агрессивный элемент, самый-самый неметалл. Самый, самый, самый... Это слово или его синонимы нам придется повторять очень часто.

Ведь речь идет о фторе.

На полюсе периодической системы

Фтор — элемент из семейства галогенов, в которое входят также хлор, бром, иод и искусственно полученный радиоактивный астат. Фтору свойственны все особенности собратьев по подгруппе, однако он подобен человеку без чувства меры: все увеличено до крайности, до предела. Это объясняется прежде всего положением элемента № 9 в периодической системе и его электронной структурой. Его место в таблице Менделеева — «полюс неметаллических свойств», правый верхний угол. Атомная модель фтора: заряд ядра 9+, два электрона расположены на внутренней оболочке, семь — на внешней. Каждый атом всегда стремится к устойчивому состоянию. Для этого ему нужно заполнить внешний электронный слой. Атом фтора в этом смысле — не исключение. Захвачен восьмой электрон, и цель достигнута — образован ион фтора с «насыщенной» внешней оболочкой.

Число присоединенных электронов показывает, что отрицательная валентность фтора равна 1—; в отличие от прочих галогенов фтор не может проявлять положительную валентность.

Стремление к заполнению внешнего электронного слоя до восьмиэлектронной конфигурации у фтора исключительно велико. Поэтому он обладает необычайной реакционной способностью и образует соединения почти со всеми элементами. Совсем недавно, в 50-х годах, большинство химиков считало, и на то были основания, что благородные газы не могут образовывать истинные химические соединения. Однако вскоре три из шести элементов-«затворников» не смогли устоять перед натиском удиви-

тельно агрессивного фтора. Начиная с 1962 г. получены фториды, а через них — и другие соединения криптона, ксенона и радона.

Удержать фтор от реакции очень трудно, но зачастую не легче вырвать его атомы из соединений. Здесь играет роль еще один фактор — очень малые размеры атома и иона фтора. Они примерно в полтора раза меньше, чем у хлора, и вдвое меньше, чем у иода.

Влияние размера атома галогена на устойчивость галогенидов легко проследить на примере галоидных соединений молибдена (табл. 1).

Таблица 1

Галоген	F	Cl	Br	I
Высшее устойчивое галоидное соединение молибдена	MoF_6	$MoCl_5$	$MoBr_4$	MoI_3

Очевидно, что чем больше размеры атомов галогена, тем меньше их размещается вокруг атома молибдена. Максимально возможная валентность молибдена реализуется только в соединении с атомами фтора, малый размер которых позволяет «упаковать» молекулу наиболее плотно.

Атомы фтора обладают очень высокой электроотрицательностью, т. е. способностью притягивать электроны: при взаимодействии с кислородом фтор образует соединения, в которых кислород заряжен положительно. Горячая вода сгорает в струе фтора с образованием кислорода. Не правда ли, исключительный случай? Кислород оказался вдруг не причиной, а следствием горения.

Не только вода, но и другие обычно негорючие материалы, такие, как асбест, кирпич, многие металлы, загораются в струе фтора. Бром, иод, сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк, сурьма, кремний, древесный уголь самовоспламеняются во фторе уже при обычной температуре, а при небольшом нагревании та же участь постигает и благородные платиновые металлы, известные своей химической пассивностью.

Поэтому не удивительно само название фтора. В переводе с греческого это слово означает «разрушающий».

Фтор или флюор?

Фтор — разрушающий — удивительно подходящее название. Однако за рубежом более распространено другое имя элемента № 9 — флюор, что в переводе с латинского означает «текучий».

Это название больше подходит не к фтору, а к некоторым его соединениям и берет свое начало от флюорита или плавикового шпата — первого соединения фтора, использованного человеком. По-видимому, еще в древности люди знали о способности этого минерала снижать температуру плавления руд и металлургических шлаков, но, естественно, не знали его состава. Флюором назвали главную составную часть этого минерала, еще неизвестный химикам элемент.

Это название настолько укоренилось в умах ученых, что логически оправданное предложение о переименовании элемента, выдвинутое в 1816 г., не нашло поддержки. А ведь в эти годы шли усиленные поиски флюора, уже было накоплено немало экспериментальных данных, подтверждавших разрушительные способности флюора и его соединений. Да и авторами предложения были не кто-нибудь, а крупнейшие ученые того времени Андрэ Ампер и Хэмфри Дэви. И все-таки фтор оставался флюором.

Жертвы? — Нет, герои

Первое упоминание о флюоре и флюорите относится к XV в.

В начале XVIII в. была открыта плавиковая кислота — водный раствор фтористого водорода, а в 1780 г. известный шведский химик Карл Вильгельм Шееле впервые высказал мысль, что в этой кислоте содержится новый активный элемент. Однако, чтобы подтвердить догадку Шееле и выделить фтор (или флюор), химикам потребовалось больше 100 лет, целый век упорной работы многих ученых из разных стран.

Сегодня мы знаем, что фтор очень токсичен, что работа с ним и его соединениями требует большой осторожности и продуманных мер защиты. Первооткрыватели фтора могли об этом только догадываться, да и то не всегда. Поэтому история открытия фтора связана с именами многих героев науки. Английские химики братья Томас

и Георг Нокс пытались получить фтор из фторидов серебра и свинца. Опыты окончились трагически: Георг Нокс стал инвалидом, Томас погиб. Та же участь постигла Д. Никлеса и П. Лайета. Выдающийся химик XIX в. Хэмфри Дэви, создатель водородной теории кислот, человек, впервые получивший натрий, калий, магний, кальций, стронций и барий, доказавший элементность хлора, не смог решить проблемы получения всеразрушающего элемента. В ходе этих опытов он отравился и тяжело заболел. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар потеряли здоровье, так и не добившись сколько-нибудь обнадеживающих результатов.

Более удачливыми оказались А. Лавуазье, М. Фарадей, Э. Фреми. Их фтор «пощадил», но и они не добились успеха.

В 1834 г. Фарадею показалось, что ему, наконец, удалось получить неуловимый газ. Но вскоре он вынужден был признать: «Я не смог получить фтор. Мои предположения, подвергаясь строгому анализу, отпадали одно за другим...» В течение 50 (!) лет этот гигант науки пытался решить проблему получения фтора, но так и не смог одолеть ее...

Неудачи преследовали ученых, однако уверенность в существовании и возможности выделения фтора крепла с каждым новым опытом. Она основывалась на многочисленных аналогиях в поведении и свойствах соединений фтора с соединениями уже известных галогенов — хлора, брома и иода.

Были на этом пути и удачи. Фреми, пытаясь с помощью электролиза извлечь фтор из фторидов, нашел способ получения безводного фтористого водорода. Каждый опыт, даже неудачный, пополнял копилку знаний об удивительном элементе и приближал день его открытия. И этот день настал.

26 июня 1886 г. французский химик Анри Муассан подверг электролизу безводный фтористый водород. При температуре −23° С он получил на аноде новое, чрезвычайно реакционноспособное газообразное вещество. Муассану удалось собрать несколько пузырьков газа. Это был фтор!

О своем открытии Муассан сообщил Парижской академии. Моментально была создана комиссия, которая через несколько дней должна была прибыть в лабораторию Муассана, чтобы увидеть все своими глазами.



Анри Муассан (1852—1907) — выдающийся французский химик. О существовании фтора догадывались многие крупные химики XVIII—XIX столетий, но получить этот агрессивный элемент не удалось никому. Лишь в 1886 г. после многочисленных безуспешных попыток Муассан выделил фтор в свободном состоянии в виде газа светло-желтого цвета

Муассан тщательно подготовился к проведению повторного эксперимента. Он подверг исходный фтористый водород дополнительной очистке, и... высокопоставленная комиссия не увидела фтора. Опыт не воспроизводился, электролиза с выделением фтора не наблюдалось! Скандал?!

Но Муассану удалось найти причину. Оказалось, что лишь небольшие количества фтористого калия, содержащегося во фтористом водороде, делают его проводником электричества. Применение в первом опыте фтористого водорода без дополнительной очистки обеспечило успех: были примеси — шел электролиз. Тщательная подготовка второго опыта стала причиной неудачи.

И все-таки удача определенно сопутствовала Муассану. Вскоре ему удалось найти недорогой и надежный материал для аппаратов, в которых получается фтор. Эта проблема была не менее сложной, чем получение неподатливого элемента. Фтористый водород и фтор разрушали любую аппаратуру. Еще Дэви испытывал сосуды из кристаллической серы, угля, серебра и платины, но все эти материалы разрушались в процессе электролиза соединений фтора.

Первые граммы фтора Муассан получил в платиновом электролизере с электродами из иридиево-платинового сплава. Несмотря на низкую температуру, при которой

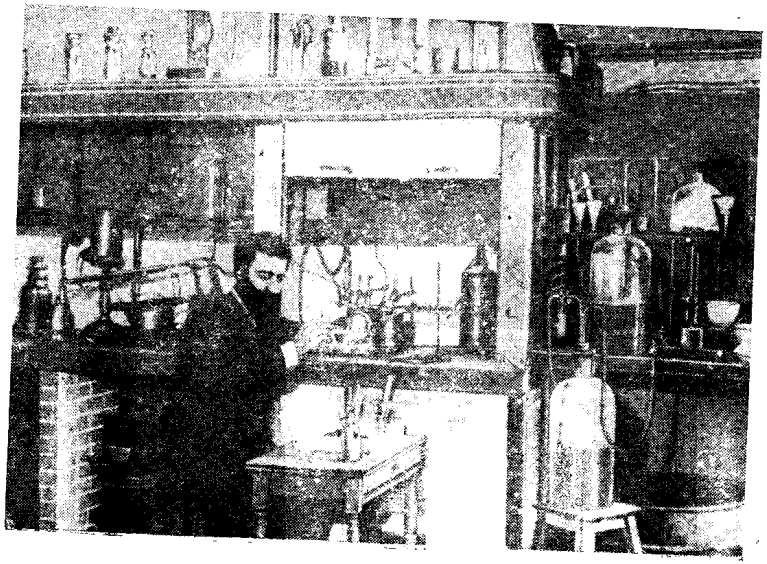
проводился опыт, каждый грамм фтора «уничтожал» 5—6 г платины.

Платиновый сосуд Муассан заменил медным. Конечно, и медь подвержена действию фтора, но как алюминий защищается от воздуха окисной пленкой, так и медь «укрывалась» от фтора за пленкой непреодолимого для него фторида меди.

Электролиз до сих пор остается практически единственным методом получения фтора. С 1919 г. в качестве электролита используются расплавы бифторидов. Материалы современных электролизеров и электродов — это медь, никель, сталь, графит. Все это во много раз удешевило производство элемента № 9 и дало возможность получать его в промышленных масштабах. Однако принцип получения фтора остался тем же, что предлагали Дэви и Фарадей и впервые осуществил Муассан.

Фтор и многие его соединения представляют не только большой теоретический интерес, но и находят широкое практическое применение. Соединений фтора очень много, использование их настолько многосторонне и обширно, что для рассказа обо всем интересном, что связано с этим элементом, не хватило бы и 100 страниц. Поэтому в нашем

Муассан в своей лаборатории в Париже



рассказе вы встретите только самые интересные фтористые соединения, прочно вошедшие в нашу промышленность, в нашу жизнь, в наш быт и даже в наше искусство — соединения, без которых (это можно сказать без преувеличения) немыслим прогресс.

Гидрид фтора и... вода

Что общего может быть у всеразрушающего фтора и «мирной» привычной воды? Казалось бы — ничего. Но поостережемся поспешных выводов. Ведь воду можно рассматривать как гидрид кислорода, а плавиковая кислота HF — не что иное, как гидрид фтора. Итак, мы имеем дело с ближайшими химическими «родственниками» — гидридами двух сильных окислителей.

Известны гидриды всех галогенов. Их свойства изменяются закономерно, однако фтористый водород во многом ближе к воде, нежели к другим галоидоводородам. Сравните диэлектрические постоянные: для HF и H_2O они очень близки (83,5 и 80), в то время как для гидридов брома, иода и хлора эта характеристика значительно ниже (всего 2,9—4,6). Температура кипения HF +19° С, тогда как HI, HBr и HCl переходят в газообразное состояние уже при минусовых температурах.

Одно из природных соединений фтора — минерал криолит — называют нетающим льдом. Действительно, огромные кристаллы криолита очень похожи на ледяные глыбы.

В одном из рассказов писателя-фантаста И. А. Ефремова описана встреча в космосе с обитателями планеты, на которой во всех жизненно важных окислительных процессах участвует фтор, а не кислород. Если такая планета существует, то можно не сомневаться, что ее обитатели утоляют жажду... фтористым водородом.

На Земле фтористый водород служит другим целям. Нюрнбергский художник Швангард еще в 1670 г. смешивал плавиковый шпат с серной кислотой и этой смесью наносил рисунки на стекло. Швангард не знал, что компоненты его смеси реагируют между собой, а «рисует» продукт реакции. Это не помешало внедрению открытия Швангарда. Пользуются им и в наши дни. На стеклянный сосуд наносится тонкий слой парафина. Художник рисует по этому слою, а затем опускает сосуд в раствор плавиковой кислоты. В тех местах, где неуязвимая для

фтористого водорода парафиновая «броня» снята, кислота разъедает стекло, и рисунок навсегда запечатлевается на нем. Это старейшее применение фтористого водорода, но отнюдь не единственное.

Достаточно сказать, что менее чем через 20 лет после создания первых промышленных установок для получения фтористого водорода его годовое производство в США достигло 125 тыс. т.

Стекольная, пищевая, нефтяная, атомная, металлургическая, химическая, авиационная, бумажная — вот далеко не полный перечень тех отраслей промышленности, где фтористый водород находит самое широкое применение.

Фтористый водород способен изменять скорость многих реакций и используется в качестве катализатора самых разнообразных химических превращений.

Одно из основных тенденций современной химии — проведение реакций в неводных средах. Наиболее интересным и уже широко применяющимся неводным растворителем стал фтористый водород.

Фтористый водород — очень агрессивный и опасный реагент, но он незаменим во многих отраслях современной индустрии. Поэтому приемы обращения с ним настолько усовершенствованы, что для грамотного химика наших дней фтористый водород стал почти так же безопасен, как для обитателей неведомой фторной планеты.

Фтор и металлургия

Алюминий — наиболее распространенный металл земной коры, запасы его огромны, однако производство алюминия начало развиваться лишь в конце прошлого века. Кислородные соединения алюминия очень прочны, и восстановление их углем не дает чистого металла. А для получения алюминия методом электролиза требуются его галоидные соединения и прежде всего криолит, содержащий и алюминий и фтор. Но криолита в природе мало, кроме того, в нем низко содержание «крылатого металла» — всего 13%. Это почти в три раза меньше, чем в бокситах. Переработка бокситов затруднена, но, к счастью, они способны растворяться в криолите. При этом получается низкоплавкий и богатый алюминием расплав. Его электролиз — единственный промышленный способ получения

алюминия. Нехватка природного криолита компенсируется искусственным, который в огромных количествах получают при помощи фтористого водорода.

Таким образом, наши достижения в развитии алюминиевой промышленности и в самолетостроении в значительной степени — следствие успехов химии фтора и его соединений.

Несколько слов о фторорганике

В 30-х годах нашего века были синтезированы первые соединения фтора с углеродом. В природе подобные вещества встречаются исключительно редко, и никаких особых достоинств за ними не замечалось.

Однако развитие многих отраслей современной техники и их потребности в новых материалах привели к тому, что в наши дни существуют уже тысячи органических соединений, в состав которых входит фтор. Достаточно вспомнить о фреонах — важнейших материалах холодильной техники, о фторопласте-4, который по праву называют пластмассовой платиной.

Этим материалам посвящены отдельные заметки в конце раздела. А пока мы перейдем к следующей главе, которая называется...

Фтор и жизнь

Казалось бы, такое словосочетание не совсем правомерно. «Характер» у элемента № 9 весьма агрессивный; его история напоминает детективный роман, где что ни страница, то отравление или убийство. К тому же и сам фтор, и многие его соединения использовались для производства оружия массового уничтожения: во второй мировой войне трифторид хлора немцы применяли как зажигательное средство; несколько фторсодержащих соединений рассматривались в США, Англии и Германии как секретные отравляющие вещества и производились в полузаводских масштабах. Не секрет, что без фтора вряд ли удалось бы получить атомное оружие.

Работа с фтором опасна: малейшая неосторожность — и у человека разрушаются зубы, обезображиваются ногти, повышается хрупкость костей, кровеносные сосуды теряют эластичность и становятся ломкими. В результате — тяжелая болезнь или смерть.

И все-таки заголовок «Фтор и жизнь» оправдан. Впервые это доказал... слон. Да, да — слон. Обычный, правда ископаемый, слон, найденный в окрестностях Рима. В его зубах случайно был обнаружен фтор. Это открытие побудило ученых провести систематическое изучение химического состава зубов человека и животных. Было установлено, что в состав зубов входит до 0,02% фтора, который поступает в организм с питьевой водой. Обычно в тонне воды содержится до 0,2 мг фтора. Нехватка фтора приводит к гниению зубов — кариесу.

Искусственное добавление фтора к воде в тех местах, где обнаруживается его недостаток, приводит к устранению новых случаев заболевания и уменьшению кариеса у больных людей. Тут же оговоримся — большой избыток фтора в воде вызывает острое заболевание — флюороз (пятнистая эмаль). Извечная дилемма медицины: большие дозы — яд, малые — лекарство.

Во многих местах построены установки для искусственного фторирования воды.

Особенно эффективен этот способ профилактики кариеса у детей. Поэтому в некоторых странах соединения фтора (в исключительно малых дозах) добавляют в... молоко.

Существует предположение о том, что фтор необходим для развития живой клетки и что он входит вместе с фосфором в состав животных и растительных тканей.

Фтор находит широкое применение при синтезе различных медицинских препаратов. Фторорганические соединения успешно применяются для лечения болезней щитовидной железы, особенно базедовой болезни, хронических форм диабета, бронхиальных и ревматических заболеваний, глаукомы и рака. Они также пригодны для профилактики и лечения малярии и служат хорошим средством против стрептококковых и стафиллококковых инфекций. Некоторые фторорганические препараты — надежные обезболивающие средства.

Фтор и жизнь — именно этот раздел химии фтора достоин наибольшего развития, и будущее — за ним. Фтор и смерть? Можно и нужно работать и в этой области, но для того, чтобы получать не смертоносные отравляющие вещества, а различные препараты для борьбы с грызунами и другими сельскохозяйственными вредителями. Такое применение находят, например, монофторуксусная кислота и фторацетат натрия.

И лед, и пламень

Как приятно бывает в жаркий летний день достать из холодильника бутылку ледяной минеральной воды...

В большинстве холодильников — и промышленных, и домашних — хладоагентом, веществом, создающим холод, работает фторорганическая жидкость — фреон.

Фреоны получаются при замене атомов водорода в молекулах простейших органических соединений на фтор или фтор и хлор.

Таблица 2

Номер фреона	Формула	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С
11	$CFCl_3$	—111	23,7
12	CF_2Cl_2	—155	—29,8
13	CF_3Cl	—180	—81,5
14	CF_4	—188	—128
22	CHF_2Cl	—160	—40,8
113	$C_2F_3Cl_3$	—35	47,5

Простейший углеводород — метан CH_4. Если все атомы водорода в метане заменить на фтор, то образуется тетрафторметан CF_4 (фреон-14), а если фтором замещается только два атома водорода, а два другие — хлором, то получится дифтордихлорметан CF_2Cl_2 (фреон-12). В табл. 2 приведены важнейшие характеристики нескольких подобных соединений.

В домашних холодильниках обычно работает фреон-12. Это бесцветный, нерастворимый в воде и негорючий газ с запахом, похожим на запах эфира. Фреоны 11 и 12 работают также в установках для кондиционирования воздуха. В «шкале вредности», составленной для всех применяемых хладоагентов, фреоны занимают последние места. Они даже безвреднее «сухого льда» — твердой двуокиси углерода.

Фреоны исключительно устойчивы, химически инертны. Здесь, как и в случае фторопластов, мы сталкиваемся с тем же удивительным явлением: с помощью наиболее активного элемента — фтора — удается получить химически очень пассивные вещества. Особенно устойчи-

вы они к действию окислителей, и это не удивительно — ведь их атомы углерода находятся в высшей степени окисления. Поэтому фторуглероды (и, в частности, фреоны) не горят даже в атмосфере чистого кислорода. При сильном нагревании происходит деструкция — распад молекул, но не окисление их. Эти свойства позволяют применять фреоны еще в ряде случаев: их используют как пламегасители, инертные растворители, промежуточные продукты для получения пластмасс и смазочных материалов.

Сейчас известны тысячи фторорганических соединений различных типов. Многие из них применяются в важнейших отраслях современной техники.

Во фреонах фтор работает на «индустрию холода», но с его помощью можно получать и очень высокие температуры. Сравните это цифры: температура кислородо-водородного пламени 2800° С, кислородо-ацетиленового 3500° С, при горении водорода во фторе развивается температура 3700° С. Эта реакция уже нашла практическое применение во фтористо-водородных горелках для резания металла. Кроме того, известны горелки, работающие на фторхлоридах (соединения фтора с хлором), а также на смеси трехфтористого азота и водорода. Последняя смесь особенно удобна, так как трехфтористый азот не вызывает коррозии аппаратуры. Естественно, во всех этих реакциях фтор и его соединения играют роль окислителя. Можно использовать их и в качестве окислителя в жидкостных реактивных двигателях. В пользу реакции с участием фтора и его соединений говорит многое. Развивается более высокая температура — значит, и давление в камере сгорания будет больше, возрастет тяга реактивного двигателя. Твердых продуктов горения в результате таких реакций не образуется — значит, опасность забивки сопел и разрыва двигателя в этом случае также не грозит.

Но у фтора, как составной части ракетного топлива, есть ряд крупных недостатков. Он очень токсичен, коррозионно-активен и имеет очень низкую температуру кипения. Сохранить его в виде жидкости труднее, чем другие газы. Поэтому более приемлемы здесь соединения фтора с кислородом и галогенами.

Некоторые из этих соединений по своим окислительным свойствам не уступают жидкому фтору, но имеют

Таблица 3

Название соединения	Формула	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С	Агрегатное состояние
Монофторид хлора	ClF	—155,6	—100,1	Газ
Трифторид хлора	ClF_3	—76,3	11,75	»
Монофторид брома	BrF	—33	20	Жидкость
Трифторид брома	BrF_3	8,8	127,6	»
Пентафторид брома	BrF_5	—61,3	40,5	»
Пентафторид иода	IF_5	9,43	100,5	»
Гептафторид иода	IF_7	Возг.	4,5	Газ
Окись фтора (дифторид кислорода)	OF_2	—223,8	—144,8	»
Трифторид азота	NF_3	—208,5	—129,1	»
Перхлорилфторид	$FClO_3$	—146	—46,8	»
Фтор	F_2	—227,6	—188,1	»

огромное преимущество: в обычных условиях это или жидкости, или же легко сжижаемые газы. Сравните их свойства, проанализировав данные табл. 3.

Среди фторгалоидных соединений наиболее удобны для использования в ракетном топливе трифторид хлора и пентафторид брома. Известно, например, что еще в 1956 г. в США трехфтористый хлор рассматривался как возможный окислитель реактивного горючего. Высокая химическая активность затрудняет применение подобных веществ. Однако эти затруднения не абсолютны и преодолимы.

Дальнейшее развитие химии коррозионных процессов, получение более коррозионноустойчивых материалов, успехи в синтезе новых окислителей на основе фтора, вероятно, позволят осуществить многие замыслы ракетостроителей, связанные с использованием элемента № 9 и его соединений. Но мы не будем заниматься предсказаниями. Современная техника развивается стремительно. Быть может, через несколько лет появятся какие-то принципиально новые типы двигателей, а ЖРД отойдут в область истории... В любом случае бесспорно, что фтор еще не сказал своего последнего слова в освоении космического пространства.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ. Среднее содержание фтора в почвах равнин 0,02%.

В каждом литре морской воды 0,3 мг фтора. В раковинах устриц его в 20 раз больше.

В коралловых рифах заключены миллионы тонн фторидов.

Среднее содержание фтора в живых организмах в 200 раз меньше, чем в земной коре.

КАК ВЫГЛЯДИТ ФТОР? В обычных условиях фтор — бледно-желтый газ, при температуре −188° С — жидкость канареечно-желтого цвета, при −228° С фтор замерзает и превращается в светло-желтые кристаллы. Если температуру понизить до −252° С, эти кристаллы обесцветятся.

КАК ПАХНЕТ ФТОР? Запахи хлора, брома и иода, как известно, трудно отнести к разряду приятных. В этом отношении фтор мало отличается от своих собратьев — галогенов. Его запах — резкий и раздражающий — напоминает одновременно запахи хлора и озона. Одной миллионной доли фтора в воздухе достаточно, чтобы человеческий нос уловил его присутствие.

В ДОЛИНЕ ТЫСЯЧИ ДЫМОВ. Газы вулканического происхождения иногда содержат фтористый водород. Наиболее известный природный источник таких газов — фумаролы Долины Тысячи Дымов (Аляска). Ежегодно с вулканическим дымом в атмосферу уносится около 200 тыс. т фтористого водорода.

СВИДЕТЕЛЬСТВУЕТ ДЭВИ. «Я предпринял эксперимент по электролизу чистой фтористоводородной кислоты с большим интересом, так как он давал наиболее вероятную возможность убедиться в действительной природе фтора. Но при осуществлении процесса встретились значительные трудности. Жидкая фтористоводородная кислота немедленно разрушала стекло и все животные и растительные вещества. Она действует на все тела, содержащие окиси металлов. Я не знаю ни одного вещества, которое бы не растворялось в ней, за исключением некоторых металлов, древесного угля, фосфора, серы и некоторых соединений хлора».

ФТОР И АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ. Роль фтора и его соединений в производстве ядерного горючего исключительна. Можно смело утверждать, что не будь фтора, в мире до сих пор не было бы ни одной атомной электростанции, а общее число исследовательских реакторов нетрудно было бы сосчитать на пальцах.

Общеизвестно, что ядерным горючим может служить не всякий уран, а лишь некоторые его изотопы, в первую очередь ^{235}U.

Нелегко разделять изотопы, отличающиеся один от другого только числом нейтронов в ядре, причем чем тяжелее элемент, тем меньше ощущается разница в весе. Разделение изотопов урана осложняется еще и тем, что почти все современные методы разделения рассчитаны на газообразные вещества или летучие жидкости.

Уран кипит при температуре около 3500° С. Из каких материалов пришлось бы изготовить колонны, центрифуги, диафрагмы для разделения изотопов, если бы пришлось работать с парами урана?! Исключительно летучее соединение урана — его гексафторид UF_6. Он закипает при 56,2° С. Поэтому разделяют не металлический уран, а гексафториды урана-235 и урана-238. По химическим свойствам эти вещества, естественно, не отличаются друг от друга. Процесс разделения их идет на стремительно вращающихся центрифугах.

Разогнанные центробежной силой молекулы гексафторида урана проходят через мелкопористые перегородки: «легкие» молекулы, содержащие ^{235}U, проходят сквозь них чуть быстрее «тяжелых».

После разделения гексафторид урана превращают в тетрафторид UF_4, а затем и в металлический уран.

Гексафторид урана получают в результате реакции взаимодействия урана с элементным фтором, но эта реакция трудно управляема. Более удобно обрабатывать уран соединениями фтора с другими галогенами, например ClF_3, BrF и BrF_6. Получение тетрафторида урана UF_4 связано с использованием фтористого водорода. Известно, что в середине 60-х годов в США на производство урана затрачивалось почти 10% всего фтористого водорода — порядка 20 тыс. т.

Процессы производства таких важных для ядерной техники материалов, как торий, бериллий и цирконий, также включают в себя фазы получения фтористых соединений этих элементов.

ПЛАСТМАССОВАЯ ПЛАТИНА. Лев, пожирающий царя. Этот символ означал у алхимиков процесс растворения золота в царской водке — смеси азотной и соляной кислот. Все драгоценные металлы химически очень устойчивы. Золото не растворяется ни в кислотах (кроме селеновой и селенистой), ни в щелочах. И только царская водка «пожирает» и золото, и даже платину.

В конце 30-х годов в арсенале химиков появилось вещество, против которого бессилен даже «лев». Не по зубам царской водке оказалась пластмасса — фторопласт-4, известная также под названием тефлон. Молекулы тефлона отличаются от полиэтилено-

вых тем, что все атомы водорода, окружающие главную цепь (...—С—С—С—...), заменены фтором.

Фторопласт-4 получают полимеризацией тетрафторэтилена — бесцветного неядовитого газа.

Полимеризация тетрафторэтилена была открыта случайно. В 1938 г. в одной из зарубежных лабораторий внезапно прекратилась подача этого газа из баллона. Когда баллон вскрыли, выяснилось, что он заполнен неизвестным белым порошком, оказавшимся политетрафторэтиленом. Исследование нового полимера показало его удивительную химическую стойкость и высокие электроизоляционные свойства. Сейчас из этого полимера прессуют многие важнейшие детали самолетов, машин, станков.

Широко используются и другие полимеры, в состав которых входит фтор. Это политрифторхлорэтилен (фторопласт-3), поливинилфторид, поливинилиденфторид. Если вначале полимеры, содержащие фтор, были лишь заменителями других пластмасс и цветных металлов, то сейчас они сами стали незаменимыми материалами.

Самые ценные свойства фторсодержащих пластмасс — их химическая и термическая устойчивость, небольшой удельный вес, низкая влагопроницаемость, отличные электроизоляционные характеристики, отсутствие хрупкости даже при очень низких температурах. Эти свойства обусловили широкое применение фторопластов в химической, авиационной, электротехнической, атомной, холодильной, пищевой и фармацевтической промышленности, а также в медицине.

Очень перспективными материалами считаются и фторсодержащие каучуки. В разных странах уже создано несколько типов каучукоподобных материалов, в молекулы которых входит фтор. Правда, ни один из них по совокупности свойств не возвышается над остальными каучуками в такой же мере, как фторопласт-4 над обычными пластмассами, но ценных качеств у них немало. В частности, они не разрушаются дымящейся азотной кислотой и не теряют эластичности в большом интервале температур.

ЕЩЕ О ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ. Сотрудники Института физической химии АН СССР разработали и внедрили новый способ получения вольфрама. Восстанавливая водородом вольфрам из дифторида WF_2, они получили металл, который по качеству превосходит вольфрам, полученный методами порошковой металлургии.

Беседа с Н. Бартлеттом

На XII Менделеевском съезде (Баку, 1981 г.) корреспонденты «Химии и жизни» В. Черникова и В. Полищук взяли интервью у профессора Н. Бартлетта, который первым среди химиков-экспериментаторов получил истинные химические соединения благородных газов. Сначала ксенон, а затем криптон и радон вступили в реакцию с сильными окислителями — шестифтористой платиной и элементным фтором. Сейчас в разных странах и лабораториях получены сотни соединений благородных газов. Но первой стадией получения этих соединений было и остается взаимодействие благородных газов с фтором и некоторыми фторидами.

Подробнее о конкретных соединениях благородных газов рассказано в разделах «Криптон», «Ксенон» и «Радон». Здесь же — беседа с первооткрывателем этих своеобразных соединений. Рассказывает Н. Бартлетт:

Ксенон не может реагировать даже с самым активным элементом — фтором. Об этом было громогласно заявлено как раз тогда, когда я родился — в 1932 году. Работа была опубликована авторитетными экспериментаторами и убедила всех, в том числе, видимо, и теоретиков, которые предсказывали, что реакция идти может. Я имею в виду Лайнуса Полинга, вскользь упомянувшего о фторидах ксенона и криптона двумя годами ранее, а также немецкого физико-химика Антропоффа, написавшего статью о соединениях ксенона еще в 1924 году. (Журнал «Химия и жизнь», 1982, № 2, напечатал эту статью повторно вместе с публикуемой здесь беседой.)

Поэтому сороковые и пятидесятые годы прошли впустую: возобладал скепсис, старым прогнозам не верили.

Для меня все началось в ноябре 1956 года. Я заинтересовался шестифтористой платиной, решил ее полностью очистить от примеси бромидов. Как это сделать? Естественно — фтором. Бром и любые бромиды превратятся в летучий, светло-желтый трифторид брома...

Взял я кварцевую трубку, поместил туда гексафторид платины, нагрел бунзеновской горелкой и пустил фтор. Странная наблюдалась вещь: пошли красные пары. Неужели брома в образце так много? Нагреваю посильнее — паров становится больше. Прибавляю ток фтора — а их еще больше.

И тут я заметил, что это вовсе не бром: красное вещество оседает на холодном конце трубки в виде кристаллов. А бром-то — жидкость.

Кристаллы я собрал, но заняться ими как следует тогда не смог — шли последние дни работы над диссертацией. Моей темой были фториды серы, а вовсе не платины. Я только успел убедиться, что при сильном нагревании красное вещество не только возгоняется, но и разлагается. А если бросить его в воду — реагирует со взрывом.

Уточняем, где это происходило. Дело было еще в Даремском университете, в Англии, на родине нашего собеседника. Вот почему американский профессор так отчетливо, так понятно говорит по-английски: он же родом из Ньюкасла, исконно британского города.

После защиты, в 1958 году я перебрался в Канаду, в университет Британской Колумбии. И тут мне повезло: первый же мой аспирант, как выяснилось, владел методом анализа, позволявшим установить состав красных кристаллов. Это вещество — очень трудное для исследования. Но аспирант умел сжигать образцы в бомбе с патрием. Мы с ним установили, что никакого брома в веществе нет. Есть платина, фтор и... кислород. Формула — O_2PtF_6. Откуда взялся кислород? Может быть, проникла влага и получились оксифториды платины? Нет, воды во фторе не бывает — он же с ней реагирует. Так откуда кислород? Из воздуха? Тогда, выходит, попала в мои руки соль, в которой молекула шестифтористой платины соединена с молекулой кислорода.

Каким образом? Кислород ее окислил? Это абсолютно невозможно. Она его окислила? Тогда должен в составе соли быть парамагнитный катион O_2^+.

Мы его действительно там обнаружили. Сделали и рентгеноструктурный анализ — монокристалл, к сожалению, вырастить не удалось, но и анализ порошка нашу гипотезу подтвердил: формулу надо писать $O_2^+[PtF_6]^-$.

С этим я выступил на университетском семинаре. Сообщил, что шестифтористая платина, судя по моим данным, должна обладать колоссальным сродством к электрону — около 56 килокалорий на моль — и окислять молекулярный кислород.

А коллеги хором сказали: не может быть. Ищите ошибку. Они никак не хотели верить, что фторид платины — окислитель такой силы.

Потом-то я узнал, что группа Вайнстока, работавшая с шестифтористой платиной в Аргоннской лаборатории в США, начиная с 1957 года постоянно получала это красное вещество, и в немалых количествах. Но строением его долгое время никто не интересовался, были уверены, что это продукт гидролиза.

И в самом деле. Не надо быть химиком, чтобы знать, что кислород — окислитель. Бывают вещества, которые нельзя хранить на воздухе — они неустойчивы к кислороду. Но, как правило, это сильные восстановители. А кому в голову придет беречь от кислорода окислитель? И если он «испортился» — ясное дело, проникла влага (гексафторид платины к ней, в самом деле, неравнодушен). И возиться тут не с чем.

Таковы, очевидно, были соображения тех, кто возиться не стал. Бартлетт, между тем, от своего не отступился.

Чтобы убедить коллег в своей правоте, я решил с помощью шестифтористой платины сделать какое-нибудь еще более эффектное окисление. Подумал об азоте или инертных газах. Однако припомнил потенциал ионизации гелия — двадцать четыре электрон-вольта, у азота еще больше, и решил: не пойдет. О том, что потенциалы снижаются, если двигаться вниз по периодической таблице, я тогда не вспомнил.

Через несколько дней, готовясь к лекции, я листал учебник — и мне попалась на глаза известная диаграмма, похожая на пилу: зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента. Каждый инертный газ — это пик на диаграмме, но чем больше атомная масса, тем пик ниже. У аргона, кажется, около семнадцати электрон-вольт, у криптона — четырнадцать, у ксенона — двенадцать и одна десятая. А у кислорода — двенадцать и две!

Он хватает блокнот, в котором мы делаем записи, и быстро рисует фломастером диаграмму. Спрашиваем его: «Периодическая система, стало быть, помогла?»

Абсолютно верно. Закон Менделеева!

Однако в тот момент углубляться в эту идею я не мог — опаздывал на лекцию. Поэтому учебник пришлось захлопнуть. Но немедленно после лекции я начал расспрашивать, где можно достать немного ксенона. Меня направили к спектроскопистам — они, мол, часто применяют

благородные газы для разбавления своих образцов. Но спектроскописты сказали: криптона у нас сколько угодно, а вот ксенона нет. Когда я объяснил им свою проблему, они посоветовали — берите криптон, ведь потенциал ионизации у него ненамного больше. С их, физической, точки зрения — ненамного. А ведь это у ксенона потенциал меньше, чем у кислорода. У ксенона, а вовсе не у криптона. В конце концов я раздобыл ксенон.

Название газа Бартлетт произносит протяжно: «зи-инон». Видно, что это слово он повторяет с удовольствием. Спрашиваем, кто помогал ему в знаменитых экспериментах, а Бартлетт отвечает — никто.

Он делал их сам. Он вообще предпочитает все делать своими руками.

У меня были два студента из Индии, совсем новички, работать с фторидами они еще не умели. Да если бы и умели — я бы все равно провел опыты сам. Такие вещи лучше делать самому. Это доставляет огромное удовлетворение.

Итак, следовало смешать ксенон с шестифтористой платиной. У меня нашелся кварцевый сосуд, в котором можно было точно измерить объем газа, а потом привести его к стандартному объему. Я загрузил в него исходные вещества и стал ждать. Ждал целый день, и когда удостоверился, что газ до конца израсходовался, действительно вступил в реакцию, было уже поздно, около семи вечера. Хотелось оповестить весь мир, но тут я обнаружил, что в здании пусто. Все коллеги ушли, была пятница — начинался уик-энд. Абсолютно не перед кем похвастаться!

Еле дождался понедельника.

Он радуется своим воспоминаниям, и мы вместе с ним как бы переселяемся в 1961 год, в эту счастливую пятницу. И понимаем: сколько же терпения требовалось! Ждать битый день, пока этот медлительный газ израсходуется, потом терпеть еще два дня, чтобы поделиться радостью с коллегами. . .

Реакция получилась — но это, как всегда, оказалось только началом. Образовалась смесь веществ очень не простая, в работе неудобная. Никак не удавалось получить из нее кристаллические продукты. Это, кстати, и до сих пор не удалось — те же вещества пришлось потом готовить обходными путями. Без кристаллов же нельзя было сделать рентгеноструктурный анализ, а без него

доказать, что в веществе содержится катион ксенона, было довольно трудно. Кроме того, реакция идет не очень-то однозначно. Если взять избыток ксенона, получается, в основном, желтое вещество с формулой ксенон — платина фтор шесть. Но если в избытке шестифтористая платина, то образуется другое вещество, красное: ксенон фтор — платина фтор шесть, и пятифтористая платина, продукт восстановления шестифтористой.

Он снова рисует фломастером в нашем блокноте. С разгона наш собеседник изобразил и схему, по которой позднее получили еще одно соединение — $XeF^+Pt_2F_{11}^-$. Спрашиваем, а когда же получили фториды ксенона?

Разумеется, как только удалась реакция с шестифтористой платиной и стало ясно, что ключ — в потенциалах ионизации, мы немедленно повторили давний опыт. Смешали ксенон с фтором. Только не стали греть в стальной бомбе или пропускать электрический разряд, как это делали неудачливые предшественники тридцатью годами ранее, а просто погрели смесь в стеклянном приборе. Реакция пошла!

Правда, чистые фториды в тот раз выделить не удалось — снова образовалась смесь. Но, к счастью, вскоре в Аргоннской лаборатории установили, что при нагревании синтезированных нами гексафторплатинатов образуется чистейший четырехфтористый ксенон. Он летуч и отделяется очень легко. А к концу 1962 года там же получили в индивидуальном виде и дифторид, и гексафторид ксенона.

Это они успели, пока я пытался изготовить соединения криптона — надеялся, что с их помощью фториды ксенона удастся сделать чище.

Бартлетт рисует схему получения четырехфтористого ксенона, а мы спрашиваем, обзавелся ли он тогда, наконец, единомышленниками.

О, да! После того, как возможность окислить ксенон была доказана, коллеги сомневаться перестали, и все как один обратились в мою веру. Тем не менее, справиться с криптоном удалось не сразу. Я понимал, что шестифтористой платины здесь уже недостаточно и надеялся на гексафториды свинца или родия. Последний как раз синтезировался к тому времени в США. Но с криптоном не справился и родий — фтор шесть.

Соединения криптона мы все же получили, потому что были уверены в успехе. Потенциал ионизации у него действительно не такой уж большой. А вот с аргоном бьемся до сих пор. Я не думаю, что можно синтезировать соединения самых легких благородных газов, гелия и неона. Но аргон, это уже установлено, может образовать катион, в котором энергия связи Ar—F весьма солидная — 63 килокалории на моль. Проблема состоит лишь в том, чтобы подобрать анион, способный существовать в паре с таким сильным окислителем. Возможно, здесь подошел бы анион шестифтористого золота. Анион этот известен, но само шестифтористое золото — нет.

Я думаю, с помощью электролиза солей этого аниона мы такое золото все-таки получим. И тогда не исключено, что в наши руки попадет материя, способная окислить даже аргон.

Бартлетт охотно и подробно рассказывает, что и с чем он собирается смешать, дабы приготовить этот невиданный окислитель — он не из тех, кто помалкивает о своих планах. А мы не упускаем возможности тоже кое-что ему порассказать и сообщаем историю, которую услышали от академика И. В. Петрянова. Перед войной в Москве у профессора Казарновского работала Берта Григорьевна Зискинд, которая очень интересовалась благородными газами. Так вот, она не поддалась всеобщему скепсису и реакцию ксенона с фтором все же проделала. Успела получить какие-то соединения, но публикации так и не подготовила, все проверяла и проверяла себя. . . Бартлетт почти не удивляется услышанному.

Верю, и охотно. Все дело в предрассудках. Теперь-то мы знаем, что достаточно поместить смесь ксенона и фтора в кварцевую ампулу и выставить ее на солнце, чтобы на стенке появились кристаллы дифторида ксенона. У нас в Пасадене для этого хватает минуты, а где-нибудь поближе к экватору довольно и секунд. Дифторид ксенона оказался чрезвычайно доступным соединением. Так что человек, свободный от предрассудков, мог получить его и сорок, и пятьдесят лет назад — просто жизнь распорядилась иначе.

Вот и вся история того, что успело уже стать классикой химии.

НЕОН



Неон был открыт Рамзаем в 1898 г. В истории элементов этой подгруппы последнее десятилетие прошлого века — это время, чрезвычайно насыщенное открытиями. Среди их авторов много известных ученых, причем не только химиков. Но два имени должны быть названы в первую очередь — имена английских естествоиспытателей Рэлея и Рамзая.

«Не кажется ли вам, что есть место для газообразных элементов в конце первой колонны периодической системы, т. е. между галогенами и щелочными металлами?» Это слова из письма Рамзая Рэлею. Письмо было написано, когда из всех инертных газов науке были известны лишь гелий и аргон. Место гелия обозначилось в конце первого периода. Аргон заключил третий. А второй?

В 1897 г. Рамзай выступил в Торонто с докладом под названием «Неоткрытый газ». Пользуясь «методом нашего учителя Менделеева», как выразился ученый, он предсказал существование простого газа с плотностью по водороду 10, атомным весом 20 и иными, промежуточными между He и Ar константами. Двумя годами раньше, правда не столь детально, существование газообразного элемента с атомным весом 20 предсказал, также исходя из закона Менделеева, французский химик Лекок де Буабодран. Но где искать этот дважды предсказанный элемент?

Вначале Рамзай и его сотрудники занялись минералами, природными водами, даже метеоритами. Результаты анализов неизменно оказывались отрицательными. Между тем — теперь мы это знаем — новый газ в них был. Но методами, существовавшими в конце прошлого века, эти «микроследы» не улавливались.

Исследователи обратились к воздуху. Воздух сжижали, а затем начинали медленно испарять, собирая и исследуя различные фракции. Одним из методов поиска был спектральный анализ: газ помещали в разрядную трубку, подключали ток и по линиям спектра определяли «кто есть кто».



Уильям Рамзай (1852—1916) — английский химик и физик, прославившийся своими работами по недеятельным газам. Самостоятельно или в соавторстве с другими исследователями он открыл неон, аргон и другие газы, которые до последнего времени называли (да и сейчас еще называют) инертными

Когда в разрядную трубку поместили первую, самую легкую и низкокипящую фракцию воздуха, то в спектре наряду с известными линиями азота, гелия и аргона были обнаружены новые линии, из них особенно яркими были красные и оранжевые. Они придавали свету в трубке огненную окраску.

В момент, когда Рамзай наблюдал спектр только что полученного газа, в лабораторию вошел его двенадцатилетний сын, успевший стать «болельщиком» отцовых работ. Увидев необычное свечение, он воскликнул: «new one!» Так возникло название газа «неон», что по-древнегречески значит «новый».

Между аргоном и гелием

У атома неона замкнутая электронная оболочка: на двух энергетических уровнях находятся соответственно 2 и 8 электронов. Химическая инертность неона исключительна. В этом с ним может конкурировать только гелий. Пока не получено ни одного его валентного соединения. Даже так называемые клатратные соединения неона с водой, гидрохиноном и другими веществами* получить и сохранить очень трудно.

* Подобные соединения тяжелых благородных газов — радона, ксенона, криптона и даже аргона — широко известны.

В общем-то неон — легкий газ: он легче воздуха в 1,44 раза, легче аргона почти в 2 раза, но тяжелее гелия в 5 раз. По комплексу свойств он ближе к гелию, чем к аргону, и вместе с гелием составляет подгруппу легких инертных газов.

Неон сжижается при температуре — 245,98° С. А точка плавления неона отстоит от точки кипения всего на 2,6° С — рекордно малый диапазон, свидетельствующий о слабости сил межмолекулярного взаимодействия в неоне. Благодаря этому твердый неон получается без особого труда: достаточно недолго откачивать пары над жидким неоном, чтобы он отвердел.

Растворимость в воде и способность к адсорбции у неона малы; в 100 г воды при 20° С растворяется всего 1,75 $см^3$, или 1,56 мг, неона. Все же адсорбция неона на активированном угле при температуре жидкого воздуха уже достаточна, чтобы с ее помощью, многократно повторяя процесс, разделить смесь гелия и неона. При температуре жидкого водорода из смеси этих веществ выпадают кристаллы чистого неона, а газообразный гелий отгоняется. Технике это дало второй — конденсационный способ разделения гелия и неона.

Радиус атома неона — 1,62 Å — достаточно мал, чтобы этот газ мог в тысячи раз быстрее большинства газов диффундировать сквозь тонкие перегородки из кварцевого или боросиликатного стекла (если последние нагреты до 300—400° С, а по обе стороны имеется существенный перепад давления). Сквозь такие перегородки неон проникает примерно в 50 раз хуже, чем гелий, но в сотни тысяч раз лучше, чем аргон, азот и кислород. Именно поэтому диффузионный способ позволяет очищать неон от более тяжелых газов.

Известно, что тяжелые инертные газы оказывают на организм человека и животного наркотическое действие. Неону это свойство также присуще, но в очень малой степени, так как мала растворимость неона в жирах, крови, лимфе и других жидкостях организма.

Чтобы появились первые симптомы наркоза, необходимо вдыхать смесь неона с кислородом под давлением не меньше 25 атм.

Для неона характерны также высокая электрическая проводимость и яркое свечение при пропускании электрических разрядов.

Есть у неона черта, резко выделяющая его среди других благородных газов. Это — ярко-красный цвет излучения, причем интенсивность и оттенки свечения неона сильно зависят от напряжения тока, создающего электрический разряд, и примесей других газов.

Спектр неона богат, в нем выделено более 900 линий. Наиболее яркие линии составляют пучок в красной, оранжевой и желтой частях спектра на волнах от 6599 до 5400 Å. Эти лучи значительно меньше поглощаются и рассеиваются воздухом и взвешенными в нем частицами, чем лучи коротких волн — голубые, синие, фиолетовые. Оттого свет неоновых ламп виден лучше и дальше, чем свет иных источников, и словосочетание «неоновый свет реклам» стало избитым газетным штампом.

Как работает газосветная лампа и почему светится трубка с неоном? Под действием электрического поля разреженный неон превращается в смесь атомов, ионов и электронов. Положительные ионы — главным образом Ne^+ — движутся к аноду, а электроны — к катоду, что создает электрический ток. Сталкиваясь с атомами, быстро движущиеся электроны возбуждают их; отсюда и свечение газа — результат отдачи возбужденными атомами части своей энергии в виде фотонов света.

У нас и в космосе

Неон находят повсюду — «на Земле, в небесах и на море». Наибольшая концентрация его в атмосфере — 0,00182% по объему. А всего на нашей планете около $6{,}6 \cdot 10^{10}$ т неона.

У элемента № 10 три стабильных изотопа: ^{20}Ne, ^{21}Ne и ^{22}Ne. Повсеместно преобладает легкий ^{20}Ne. В воздушном неоне его 90,92%, на долю ^{21}Ne приходится 0,257%, а на долю ^{22}Ne — 8,82%.

Среднее содержание неона в земной коре мало́ — всего $7 \cdot 10^{-5}$ г/т. В изверженных породах, составляющих основную массу литосферы, около 3 млрд. т неона. Отсюда, по мере разрушения пород, неон улетучивается в атмосферу. В меньшей мере атмосферу снабжают неоном и природные воды.

Как видно из диаграмм, помещенных на странице 32, неон — самый малочисленный обитатель Земли из всех элементов своего периода. Это характерно для всех инертных газов, несмотря на то что элементам с четными номерами обычно присуща бóльшая распространенность. «Земная» диаграмма резко контрастирует с «космической»: в газовых туманностях и некоторых звездах неона в миллионы раз больше, чем на Земле.

Концентрация неона в мировой материи неравномерна, в целом же по распространенности во Вселенной он занимает пятое или шестое место среди всех элементов. Неон обильно представлен в горячих звездах — красных гигантах, в газовых туманностях, в атмосфере внешних планет солнечной системы — Юпитера, Сатурна, Урана, Нептуна. В 1974 г. американский астроном М. Харт установил, что атмосфера далекого Плутона в нижних слоях примерно так же плотна, как земная. Учитывая низкую температуру атмосферы Плутона (около 40 К) Харт вычислил, что в этой атмосфере преобладает неон.

Причину неоновой бедности нашей планеты ученые усматривают в том, что некогда Земля потеряла свою первичную атмосферу, которая и унесла с собой основную массу инертных газов. Они ведь не могли, как кислород и другие газы, химически связаться с другими элементами в минералы и тем самым закрепиться на планете.

До сих пор точно не выяснен источник главенствующего на Земле легкого изотопа ^{20}Ne. Во многих альфа-активных минералах относительное содержание тяжелых ^{21}Ne и ^{22}Ne в десятки и сотни раз больше содержания их в воздухе. Уже одно колебание содержания изотопов неона в минералах убеждает, что по меньшей мере часть неона-21 и неона-22 возникла в глубинах Земли; образовались эти изотопы в ядерных превращениях. Одно из них доказано бесспорно: это захват альфа-частиц ядрами тяжелого кислорода ^{18}O:

$$^{18}_{8}O + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{21}_{10}Ne + {}^{1}_{0}n.$$

Вероятно, и неон, подобно водороду и гелию, но только очень медленно, отлетает из атмосферы в космос. Однако существующие методы исследования недостаточно тонки, чтобы экспериментально подтвердить это положение; полагают, что слои атомарного кислорода и гелия в верхней атмосфере Земли содержат примесь неона.

Считается, что в космосе, как и на Земле, преобладает легкий изотоп ^{20}Ne. Правда, в метеоритах находят немало

^{21}Ne и ^{22}Ne, но предполагают, что эти изотопы образовались в самих метеоритах, покуда те странствовали во Вселенной под обстрелом космических лучей.

Из чего возник мировой неон? Этот вопрос — часть общей проблемы происхождения химических элементов во Вселенной. Физики подсчитали, что ядро неона-20, как и ядра других легких элементов с массовыми числами, кратными четырем, легче всего получается при слиянии ядер гелия на горячих звездах, где температура достигает 150 миллионов градусов и давления колоссальны...

Как получают неон

Воздух — единственный реальный источник неона. В процессе разделения воздуха низкотемпературной ректификацией самые летучие его компоненты — гелий и неон — уходят в первую фракцию. Ее отбирают из-под крышки конденсатора воздухоразделительного аппарата.

В этой первичной смеси неона с гелием — от 3 до 10% (остальное — азот). Это вполне естественно, ведь в 1000 л воздуха неона только 18,2 $см^3$, а гелия 5 $см^3$. Смесь направляют в дефлегматор, где бóльшая часть азота конденсируется, и содержание неона и гелия в смеси повышается до 35—40%. В другом аппарате — дефлегматоре-адсорбере, где конденсация азота сочетается с адсорбцией, удается почти полностью освободиться от азота. В зависимости от степени очистки получаемая неоно-гелиевая смесь содержит 30—75% Ne и 10—25% He.

В СССР баллоны с неоно-гелиевой смесью окрашивают в светло-коричневый цвет с белой надписью, а баллоны с одним неоном — в черный цвет с желтой полосой.

Техника обычно довольствуется неоно-гелиевой смесью, но иногда нужен и чистый неон. Поэтому смесь легких инертных газов разделяют адсорбционно-термическим методом на угле при глубоком холоде или замораживают неон до твердого состояния.

В Тбилиси в Институте стабильных изотопов диффузионными методами получают индивидуальные изотопы неона. Они нужны для научных экспериментов. Так, в Дубне с помощью ионов ^{22}Ne были синтезированы 102-й и 104-й элементы. Это, можно сказать, самая современная профессия неона. Самая современная, но далеко не единственная.

Для чего нужен неон

Еще недавно электровакуумная промышленность и научные лаборатории были единственными потребителями неона. Их нужды могли удовлетворить отделения неоно-гелиевой смеси установок малой и средней мощности.

В последние годы положение стало меняться. На неон как хладагент предъявляет спрос интенсивно развивающаяся криогенная техника, и ей нужно куда больше неона, чем традиционным потребителям. Впрочем, понятие о количествах тут относительное. Даже на установке, перерабатывающей в час 170 тыс. $м^3$ воздуха, за сутки получают всего восемь сорокалитровых баллонов неона (под давлением 150 атм). Сегодня спрос на неон превышает его производство.

Какие качества неона привлекли к нему внимание криогенщиков? Определенную роль играет нехватка гелия, что заставило искать заменяющие его холодные жидкости. Сжиженный неон создает холод на уровне 43—27° абсолютной шкалы. Этого достаточно для криогенной радиоэлектроники (детекторы инфракрасного излучения, мазеры, лазеры) и отраслей электротехники, которые используют в качестве сверхпроводников сплавы с высокими критическими температурами перехода. Правда, такой и даже более сильный холод может дать и жидкий водород, но его применение чревато опасностью взрывов.

Жидкий неон взрывобезопасен, и, кроме того, у него есть сугубо индивидуальные достоинства. Он тяжелее воды, его скрытая теплота испарения в два раза больше, чем у водорода, и раз в двадцать больше, чем у гелия. Оттого малы потери неона: в современных криостатах он хорошо сохраняется в течение многих месяцев. Неон отводит в 3,3 раза больше тепла, чем такое же по объему количество жидкого водорода, а если пользоваться твердым неоном, то еще на 20% больше.

В неоновом криостате можно с большой точностью регулировать температуру. Для этого достаточно только поддерживать заданное давление: даже при малых изменениях температуры резко меняется упругость паров над жидким неоном.

При температурах жидкого неона хранят ракетное топливо. В жидком неоне замораживают свободные радикалы, консервируют животные ткани и имитируют усло-

вия космического пространства в термобарокамерах. В неоновых криостатах безопасно проводить такие деликатные, не терпящие тепла реакции, как прямой синтез H_2O_2 из жидкого озона и атомарного водорода или получение фторидов кислорода (O_2F_2, O_3F_2 и O_4F_2).

Подвижность неона, малая его растворимость в жидкостях организма позволяют заменять гелий в искусственном безазотном воздухе неоно-гелиевой смесью. Таким воздухом дышат океанавты, водолазы, вообще люди, работающие при повышенных давлениях, чтобы избежать азотной эмболии и азотного наркоза. Легкий неоно-гелиевый воздух облегчает также состояние больных, страдающих расстройствами дыхания. У неоно-гелиевого воздуха есть одно преимущество перед воздухом, в котором азот заменен чистым гелием,— он меньше охлаждает организм, так как теплопроводность его меньше.

И напоследок — о традиционном.

Неон — газ приборов и светильников

Неоном снаряжают те лампы, в которых нельзя заменить его более дешевым аргоном. Большинство ламп наполняется не чистым неоном, а неоно-гелиевой смесью с небольшой добавкой аргона, чтобы понизить напряжение зажигания. Поэтому свечение ламп имеет оранжево-красный цвет. Оно видно на далекие расстояния, невозможно спутать его с другими источниками света, туман ему не помеха.

Эти качества делают газосветные неоновые лампы незаменимыми для сигнальных устройств разнообразного назначения. Неон светит на маяках, неоновыми лампами обозначают вершины высотных зданий и телевизионных башен, границы аэродромов, водных и воздушных трасс.

В газоразрядных светильниках неон разрежен, так как интенсивность света, вначале нарастающая с давлением, далее начинает падать. Давление неона в трубках 2—5, а в лампах тлеющего свечения 5—20 мм ртутного столба.

Замечательная особенность неонового тлеющего свечения — его весьма малая инерционность. Это значит, что свечение мгновенно и чувствительно усиливается или ослабляется при изменении силы тока. Поэтому неоновые лампы применяют при устройстве сигнальных панелей и щитов радиотелевизионной аппаратуры, в коммутаторах телефонных станций, в приборах самого разнообразного назначения.

Неоновая лампа тлеющего свечения чаще всего играет роль индикатора напряжения. Ее вспышка дает сигнал о том, что электрическая цепь, в которую включена лампа, оказалась под напряжением более высоким, чем напряжение зажигания разряда в лампе. А последнее легко регулируется конструкцией лампы. Неоновая лампа может также служить стабилизатором и делителем напряжения. Лампы с неоном применяют в качестве маломощных выпрямителей, осциллографов, генераторов колебаний.

Советский ученый Л. Н. Кораблев ввел в неоновую лампу управляющий сетчатый анод, что позволило заменить ею громоздкие электронные лампы во многих приборах и аппаратах импульсной техники.

Неон и тяжелые инертные газы присутствуют в газонаполненных фотоэлементах, ими заполнены тиратроны — электровакуумные ионные приборы, служащие быстродействующими реле и имеющие ряд других назначений.

С недавнего времени миниатюрные газоразрядные приборы с неоном (величиной в четверть спичечной коробки) находят применение в электронно-вычислительных машинах, заменяя радиолампы и полупроводники. Перед первыми они имеют преимущество долговечности и малого расхода электроэнергии, перед вторыми — нечувствительность к резким колебаниям температуры.

Вот что значит для нас сегодня неон — газ инертный, редкий и очень нужный.

ВЕЧНО ВТОРОЙ. Эти слова полностью определяют положение неона в семье благородных газов. Он второй по легкости, температуре плавления и кипения после гелия. По распространенности на Земле, в ее атмосфере, он тоже второй, но на этот раз уже после аргона.

НЕОН И НАУКА. Элемент № 10 оказался сопричастен, как минимум, к двум важным научным открытиям. Именно на примере неона в 1913 г. Дж. Дж. Томсон впервые установил существование изотопов в стабильном элементе. А в 1964 г. с помощью неона был впервые получен и открыт элемент № 104 — курчатовий. В чреве большого дубненского циклотрона происходила ядерная реакция плутония и неона, в результате которой были получены первые атомы нового элемента.

НАТРИЙ



3 января 1959 г. в небе появилась комета. Не обычная комета — искусственная: из летящей к Луне советской космической ракеты было выпущено облако паров натрия. Яркое свечение натриевой кометы позволило уточнить траекторию первого летательного аппарата, прошедшего по маршруту Земля — Луна.

Натрий и наши предки

По распространенности на нашей планете натрий занимает шестое место среди всех элементов. Природные соединения натрия — это полевые шпаты и каменная соль, криолит и селитра, мирабилит и бура, нефелин и ультрамарин.

И не удивительно, что с соединениями натрия наши предки познакомились очень давно. Питекантропу хлористый натрий был так же необходим, как и современному человеку.

В Ветхом завете упоминается некое вещество «нетер». Это вещество употреблялось, по современной терминологии, как моющее средство. Скорее всего нетер — это просто сода, углекислый натрий, который образовывался в соленых египетских озерах с известковыми берегами. Об этом же веществе, но под названием «нитрон» писали позже греческие авторы Аристотель, Диоскорид, а древнеримский историк Плиний Старший, упоминая это же вещество, называл его уже «нитрум». (Как это часто бывает, в конце концов возникла путаница, и в XVI в. термином «нитрум» обозначали селитру — азотнокислый натрий.)

У арабских алхимиков вместо «нитрум» употреблялся термин «натрон». От «натрона» и произошло современное название «натрий».

В XVIII в. химикам было известно уже очень много различных соединений натрия. Соли натрия широко применялись в медицине, при выделке кож, при крашении тканей. И хотя о соединениях натрия знали очень много,



Хэмфри Дэви (1778—1829) — английский химик и физик, первооткрыватель натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария. Он же разработал водородную теорию кислот, подтвердил элементарность хлора, сделал ряд важных открытий в технике и физике

сам элемент вплоть до XIX в. открыт не был. Слишком активен этот металл, чтобы его можно было выделить традиционными химическими методами.

Из щелочи...

19 ноября 1807 г. в Лондоне на заседании Королевского общества сэр Хэмфри Дэви объявил об открытии им новых элементов — натрия и калия. Выделить эти элементы удалось с помощью электрического тока. Единственным реально применимым источником электричества в то время был вольтов столб. Вольтов столб, которым пользовался Дэви, состоял из 250 пар медных и цинковых пластин. Д. И. Менделеев так описывает открытие Дэви: «Соединяя с положительным (от меди или угля) полюсом кусок влажного (чтобы достичь гальванопроводности) едкого натра и выдолбив в нем углубление, в которое налита была ртуть, соединенная с отрицательным полюсом (катодом) сильного вольтова столба, Дэви заметил, что в ртути растворяется, при пропускании тока, особый металл, менее летучий, чем ртуть, и способный разлагать воду, вновь образуя едкий натр».

Дэви первым изучил свойства натрия и калия, он отметил легкую окисляемость щелочных металлов, указал, что пары натрия воспламеняются на воздухе.

Выделение щелочных металлов было, конечно, выдающимся открытием в химии, но технике того времени оно не дало ровным счетом ничего. Более того, никто не знал, какую вообще пользу могут принести мягкие и очень активные металлы, воспламеняющиеся под действием воды.

Через год после открытия Дэви Жозеф Гей-Люссак и Луи Тенар получили натрий не электролизом, а при помощи реакции едкого натра с железом, нагретым до красного каления. Но и это открытие не изменило положения натрия как элемента «только для химиков», элемента без применений; и так продолжалось почти 17 лет. Но в 1824 г. с помощью натрия был выделен алюминий (из хлористого алюминия), и интерес к натрию сразу возрос. Вскоре, однако, для восстановления алюминия стали применять калий, и производство натрия опять пошло на убыль. Лишь через 32 года А. Сент-Клер Девиль и Р. Бунзен доказали, что в производстве алюминия все-таки лучше пользоваться натрием, а не калием. Сент-Клер Девиль разработал первый промышленный способ получения алюминия, для которого натрий был необходим. Пришлось попутно разработать и промышленный способ получения элемента № 11.

По методу Сент-Клер Девиля натрий получили, восстанавливая соду углем в присутствии известняка.

В 1886 г. этот способ был усовершенствован, но в том же году натрий снова остался не у дел: спустя буквально несколько месяцев американец Холл и француз Эру почти одновременно разработали электролитический способ получения алюминия.

Для того чтобы элемент № 11 вновь вернулся в промышленные сферы, нужны были по меньшей мере две вещи: новые производства, которые не могли бы обойтись без натрия, и эффективные методы получения дешевого натрия.

Взаимное влияние

В 1890 г. был разработан электролитический способ получения элемента № 11. По существу, это был перенос в промышленность опыта 80-летней давности — опыта Дэви. Электролизу подвергали расплав едкого натра, только источники энергии были уже иные — более совершенные, чем вольтов столб.

Спустя 34 года американский инженер Г. Даунс принципиально изменил процесс электролитического получения натрия, заменив щелочь гораздо более дешевой поваренной солью. В наши дни мировое производство натрия измеряется сотнями тысяч тонн. На что его расходуют?

Прежде всего на производство некоторых соединений элемента № 11 — ведь далеко не все они есть в природе. Каменная соль (или галит) NaCl, чилийская селитра $NaNO_3$, криолит Na_3AlF_6, глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и некоторые силикаты — вот основные природные соединения натрия. А такие важные натриевые соли, как, например, соду или гипосульфит, приходится получать искусственно. К счастью, производства этих веществ обходятся без металлического натрия. Зато цианид натрия, применяемый в электрохимии и при добыче цветных металлов, выгоднее всего получать, используя в качестве сырья сам элемент № 11.

Или другой пример. Производное аммиака — амид натрия $NaNH_2$ — получают в реакции жидкого NH_3 с металлическим натрием. Это вещество нестойко, оно бурно реагирует с водой, и вообще, работая с ним, нужно соблюдать не меньше осторожности, чем при работе с металлическим натрием. Амид натрия нужен для получения двух очень важных для нас веществ — синтетического индиго и витамина А. Следовательно, для получения и красителя, и витамина нужен натрий. Нужен он и для производства еще одного важного органического вещества, в составе которого натрия — нет. Интерметаллическое соединение натрия со свинцом (по массе натрия в нем 10%) используют в производстве известного антидетонатора — тетраэтилсвинца. Очевидно, натрию здесь отведена роль инициатора реакции, как в известных опытах С. В. Лебедева с сотрудниками.

В 1928 г. группа ленинградских химиков во главе с профессором С. В. Лебедевым синтезировала первый в мире синтетический каучук, который назвали натрий-бутадиеновым. «Бутадиеновым» — потому, что этот СК — продукт полимеризации бутадиена-1,3, а «натрий-» — оттого, что именно элементный натрий служил катализатором процесса полимеризации.

Исходными веществами в производстве синтетических моющих средств чаще всего бывают высшие спирты (т. е.

спирты, молекулы которых содержат длинные цепочки атомов углерода). Эти спирты получают восстановлением соответствующих кислот, а лучший восстановитель в этих реакциях — все тот же натрий...

Многим, вероятно, покажется странным утверждение, что элемент № 11 нужен транспорту. Тем не менее это так. В производстве тетраэтилсвинца — пока еще самого распространенного антидетонатора моторных топлив — в качестве сырья используют сплав свинца с натрием (в соотношении 9 : 1). Другой сплав на основе свинца, в составе которого 0,58% натрия, необходим железнодорожному транспорту. Из этого сплава делают подшипники осей железнодорожных вагонов.

Металлический натрий — и твердый и жидкий — очень хорошо проводит и передает тепло. На этом основано его применение в качестве теплоносителя. Такую роль натрий выполняет в довольно многих химических производствах (когда нужен равномерный обогрев с температурой 450—650° С), в машинах для литья под давлением, в клапанах авиационных двигателей, в атомных реакторах. Для атомной техники важно также, что натрий почти не захватывает тепловые нейтроны и не влияет на ход цепной ядерной реакции.

Нельзя забывать еще об одном важном применении натрия. Как один из самых активных восстановителей, элемент № 11 используют для получения некоторых редких металлов, например циркония.

Стоит ли после всего этого удивляться не прекращающемуся росту производства натрия?

Заканчиваем наш рассказ об элементе № 11 словами Дмитрия Ивановича Менделеева, написанными много лет назад, но вдвойне справедливыми для наших дней: «Получение металлического натрия относится к важнейшим открытиям в химии не потому одному, что через то расширилось и стало более правильным понятие о простых телах, но потому особенно, что в натрии видны химические свойства, лишь слабо выраженные в других общеизвестных металлах».

Подробный рассказ о химических свойствах натрия опущен по той причине, что это один из немногих разделов химии, которые достаточно полно излагаются в школьных учебниках.

НАТРИЙ НА ПОДВОДНОЙ ЛОДКЕ. Натрий плавится при 98, а кипит только при 883° С. Следовательно, температурный интервал жидкого состояния этого элемента достаточно велик. Именно поэтому (и еще благодаря малому сечению захвата нейтронов) натрий стали использовать в ядерной энергетике как теплоноситель. В частности, американские атомные подводные лодки оснащены энергоустановками с натриевыми контурами. Тепло, выделяющееся в реакторе, нагревает жидкий натрий, который циркулирует между реактором и парогенератором. В парогенераторе натрий, охлаждаясь, испаряет воду, и полученный пар высокого давления вращает паровую турбину. Для тех же целей используют сплав натрия с калием.

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ФОТОСИНТЕЗ. Обычно при окислении натрия образуется окись состава Na_2O. Однако если сжигать натрий в сухом воздухе при повышенной температуре, то вместо окиси образуется перекись Na_2O_2. Это вещество легко отдает свой «лишний» атом кислорода и обладает поэтому сильными окислительными свойствами. Одно время перекись натрия широко применяли для отбелки соломенных шляп. Сейчас удельный вес соломенных шляп в использовании перекиси натрия ничтожен; основные количества ее используются для отбелки бумаги и для регенерации воздуха на подводных лодках. При взаимодействии перекиси натрия с углекислым газом протекает процесс, обратный дыханию: $2Na_2O_2+2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3+O_2$, т. е. углекислый газ связывается, а кислород выделяется. Совсем как в зеленом листе!

НАТРИЙ И ЗОЛОТО. К тому времени, как был открыт натрий, алхимия была уже не в чести, и мысль превращать натрий в золото не будоражила умы естествоиспытателей. Однако сейчас ради получения золота расходуется очень много натрия. «Руду золотую» обрабатывают раствором цианистого натрия (а его получают из элементного натрия). При этом золото превращается в растворимое комплексное соединение, из которого его выделяют с помощью цинка. Золотодобытчики — среди основных потребителей элемента № 11. В промышленных масштабах цианистый натрий получают при взаимодействии натрия, аммиака и кокса при температуре около 800° С.

НАТРИЕВЫЕ ПРОВОДА. Электропроводность натрия в три раза ниже, чем электропроводность меди. Но натрий в 9 раз легче! Выходит, что натриевые провода выгоднее медных. Конечно, тонкие провода из натрия не делают, но вот шины для больших то-

ков целесообразно изготовлять именно из натрия. Эти шины представляют собой заваренные с торцов стальные трубы, внутри заполненные натрием. Такие шины дешевле медных.

НАТРИЙ В ВОДЕ. Каждый школьник знает, что произойдет, если бросить кусочек натрия в воду. Точнее, не в воду, а на воду, потому что натрий легче воды. Тепла, которое выделяется при реакции натрия с водой, достаточно, чтобы расплавить натрий. И вот бегает по воде натриевый шарик, подгоняемый выделяющимся водородом. Однако реакция натрия с водой — не только опасная забава; напротив она часто бывает полезной. Натрием надежно очищают от следов воды трансформаторные масла, спирты, эфиры и другие органические вещества, а с помощью амальгамы натрия (т. е. сплава натрия с ртутью) можно быстро определить содержание влаги во многих соединениях. Амальгама реагирует с водой намного спокойнее, чем сам натрий. Для определения влажности к пробе органического вещества добавляют определенное количество амальгамы натрия и по объему выделившегося водорода судят о содержании влаги.

НАТРИЕВЫЙ ПОЯС ЗЕМЛИ. Вполне естественно, что на Земле натрий никогда не встречается в свободном состоянии — слишком активен этот металл. Но в верхних слоях атмосферы — на высоте около 80 км — обнаружен слой атомарного натрия. На такой высоте практически нет кислорода, паров воды и вообще ничего, с чем натрий мог бы вступить в реакцию. Спектральными методами натрий был обнаружен и в межзвездном пространстве.

ИЗОТОПЫ НАТРИЯ. Природный натрий состоит только из одного изотопа с массовым числом 23. Известны 13 радиоактивных изотопов этого элемента, причем два из них представляют значительный интерес для науки. Натрий-22, распадаясь, излучает позитроны — положительно заряженные частицы, масса которых равна массе электронов. Этот изотоп с периодом полураспада 2,58 года используют в качестве позитронного источника. А изотоп натрий-24 (его период полураспада около 15 часов) применяют в медицине для диагностики и для лечения некоторых форм лейкемии — тяжелого заболевания крови.

КАК ПОЛУЧАЮТ НАТРИЙ. Современный электролизер для получения натрия — довольно внушительное сооружение, внешне напоминающее печь. Эта «печка» сложена из огнеупорного кирпича и снаружи окружена стальным кожухом. Снизу через дно электролизера введен графитовый анод, окруженный кольцеобразной сеткой — диафрагмой. Эта сетка не дает возможности натрию проникнуть в анодное пространство, где выделяется хлор. Иначе натрий сгорел бы в хлоре. Анод, кстати, тоже кольцеобразный. Он сделан из стали. Обязательная принадлежность электролизера — два колпака. Один устанавливают над анодом для сбора хлора, другой — над катодом для отвода натрия.

В электролизере загружают смесь тщательно высушенных хлористого натрия и хлористого кальция. Такая смесь плавится при более низкой температуре, чем чистый хлористый натрий. Обычно электролиз ведут при температуре около 600° С.

На электроды подают постоянный ток напряжением около 6 в; на катоде происходит разряд ионов Na^+ и выделение металлического натрия. Натрий всплывает и отводится в специальный сборник (разумеется, без доступа воздуха). На аноде разряжаются ионы хлора Cl^- и выделяется газообразный хлор — ценный побочный продукт натриевого производства.

Обычно электролизер работает под нагрузкой 25—30 тыс. А, при этом в сутки производится 400—500 кг натрия и 600—700 кг хлора.

«САМЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ». Так иногда называют натрий. Это не совсем справедливо: в менделеевской таблице нарастание металлических свойств происходит по мере продвижения справа налево и сверху вниз. Так что у аналогов натрия по группе — франция, рубидия, цезия, калия — металлические свойства выражены сильнее, чем у натрия. (Конечно, имеются в виду только химические свойства.) Но и у натрия есть полный комплекс «металлических» химических свойств. Он легко отдает свои валентные электроны (по одному на атом), всегда проявляет валентность 1+, обладает ярко выраженными восстановительными свойствами. Гидроокись натрия NaOH — сильная щелочь. Все это объясняется строением атома натрия, на внешней оболочке которого один электрон, и с ним атом легко расстается.

В кислороде, фторе и хлоре натрий горит, с серой реагирует уже при растирании в ступке, серную кислоту восстанавливает до серы или даже до сульфида, а «сухой лед» (твердая углекислота) при контакте с натрием взрывается (поэтому углекислотно-снежные огнетушители ни в коем случае нельзя применять для тушения горящего натрия). Не взаимодействует натрий только с азотом и с инертными газами.

Физические свойства натрия — тоже свойства типичного металла. Он весьма пластичен, даже мягок (легко режется ножом), свежий срез натрия блестит. Величины электропроводности и теплопроводности натрия достаточно высоки.

МАГНИЙ



Одной из основных «проблем», которые пытались разрешить средневековые алхимики, было получение «философского камня». Предполагалось, что он необходим для массового производства золота из «неблагородных» металлов.

Поиски велись в разных направлениях, но ни «камня философов», ни «элексира молодости» алхимики не нашли. Они делали много ошибок; некоторых из них современники уличали в плутнях, но для будущей химической науки, особенно для техники лабораторного эксперимента, алхимики сделали немало.

В XVII в. начался новый период в истории химической науки. Именно в этот период произошло открытие, в значительной степени предвосхитившее открытие элемента магния. В 1695 г. Н. Гро, выпаривая минеральную воду Эпсомского источника (Англия), получил соль, обладавшую горьким вкусом и слабительным действием. Спустя несколько лет выяснилось, что при взаимодействии с «постоянной щелочью» (так в те времена называли соду и поташ) эта соль образует белый рыхлый порошок. Точно такой же порошок получался при прокаливании минерала, найденного в окрестностях греческого города Магнезии. За это сходство эпсомская соль получила название белой магнезии.

В 1808 г. Хэмфри Дэви при электролизе слегка увлажненной белой магнезии с окисью ртути получил амальгаму нового металла, который вскоре был из нее выделен и назван магнием. Правда, магний, полученный Дэви, был загрязнен примесями; первый действительно чистый магний получен А. Бюсси в 1829 г.

Магний — серебристо-белый очень легкий металл, почти в 5 раз легче меди, в 4,5 раза легче железа; даже алюминий в 1,5 раза тяжелее магния. Плавится магний при 651° С, но в обычных условиях расплавить его довольно трудно: нагретый на воздухе до 550° С, он вспыхивает и мгновенно сгорает ослепительно ярким пламенем. Полоску магниевой фольги легко поджечь обыкновенной спичкой, а в атмосфере хлора магний самовозгорается даже при комнатной температуре.

При горении магния (внимание, любители загара!) выделяется большое количество ультрафиолетовых лучей и тепла — чтобы нагреть стакан ледяной воды до кипения, нужно сжечь всего 4 г магния.

На воздухе магний быстро тускнеет, так как покрывается окисной пленкой. Эта пленка служит надежным панцирем, предохраняющим металл от дальнейшего окисления.

Химические свойства магния довольно своеобразны. Он легко отнимает кислород и хлор у большинства элементов, не боится едких щелочей, соды, керосина, бензина и минеральных масел. В то же время он совершенно не выносит действия морской и минеральной воды и довольно быстро растворяется в них. Почти не реагируя с холодной пресной водой, он энергично вытесняет водород из воды горячей.

Двести минералов и три источника

Земная кора богата магнием — в ней содержится более 2,1% этого элемента. Лишь шесть элементов периодической системы встречаются на Земле чаще магния. Он входит в состав почти двухсот минералов. Но получают его в основном из трех — магнезита, доломита и карналлита.

В нашей стране богатые месторождения магнезита расположены на Среднем Урале (Саткинское) и в Оренбургской области (Халиловское). А в районе города Соликамска разрабатывается крупнейшее в мире месторождение карналлита. Доломит — самый распространенный из магнийсодержащих минералов — встречается в Донбассе, Московской и Ленинградской областях и многих других местах.

Получают металлический магний двумя способами — электротермическим (или металлотермическим) и электролитическим. Как явствует из названий, в обоих процессах участвует электричество. Но в первом случае его роль сводится к обогреву реакционных аппаратов, а восстанавливают окись магния, полученную из минералов, каким-либо восстановителем, например углем, кремнием, алюминием. Этот способ довольно перспективен, в последнее время он находит все большее применение. Однако основной промышленный способ получения магния — второй, электролитический.

Электролитом служит расплав безводных хлоридов магния, калия и натрия; металлический магний выделяется на железном катоде, а на графитовом аноде разряжаются ионы хлора. Процесс идет в специальных ваннах-электролизерах. Расплавленный магний всплывает на поверхность ванны, откуда его время от времени выбирают вакуум-ковшом и затем разливают по формам.

Но на этом процесс не заканчивается: в таком магнии еще слишком много примесей.

Поэтому неизбежен второй этап — очистка магния. Рафинировать магний можно двумя путями — переплавкой и флюсами или возгонкой в вакууме. Смысл первого метода общеизвестен: специальные добавки — флюсы — взаимодействуют с примесями и превращают их в соединения, которые легко отделить от металла механическим путем. Второй метод — вакуумная возгонка — требует более сложной аппаратуры, но с его помощью получают более чистый магний. Возгонку ведут в специальных вакуум-аппаратах — стальных цилиндрических ретортах. «Черновой» металл помещают на дно реторты, закрывают ее и выкачивают воздух. Затем нижнюю часть реторты нагревают, а верхняя все время охлаждается наружным воздухом. Под действием высокой температуры магний возгоняется — переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. Пары его поднимаются и конденсируются на холодных стенках верхней части реторты.

Таким путем можно получать очень чистый металл, содержащий свыше 99,99% магния.

Из царства Нептуна

Но не только земная кора богата магнием — практически неисчерпаемые и постоянно пополняющиеся запасы его хранят голубые кладовые океанов и морей. В каждом кубометре морской воды содержится около 4 кг магния. Всего же в водах мирового океана растворено более $6 \cdot 10^{16}$ т этого элемента.

Как добывают магний из моря? Морскую воду смешивают в огромных баках с известковым молоком, приготовленным из перемолотых морских раковин. При этом образуется так называемое магнезиальное молоко, которое высушивается и превращается в хлорид магния. Ну, а дальше в ход идут электролитические процессы.

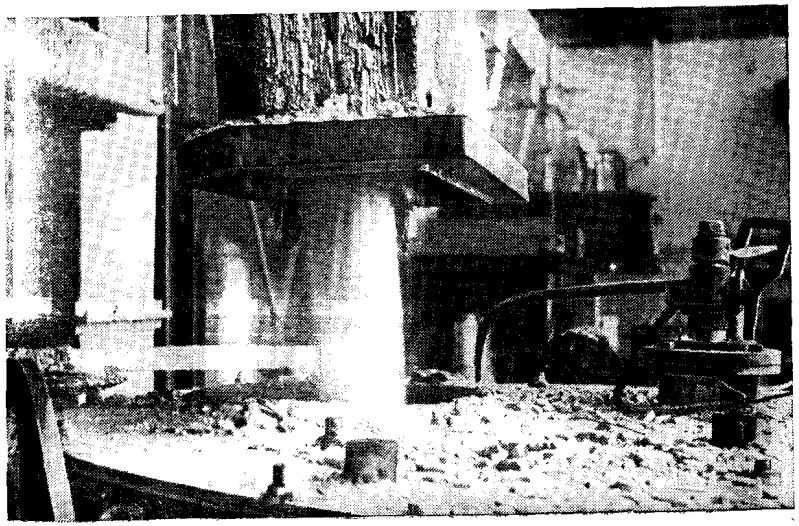
Источником магния может быть не только морская вода, но и вода соленых озер, содержащая хлористый магний. У нас в стране такие озера есть: в Крыму — Сакское и Сасык-Сивашское, в Поволжье — озеро Эльтон и многие другие.

Магниевая ракета не взлетит, но...

Для каких целей используют элемент № 12 и его соединения?

Магний чрезвычайно легок, и это свойство могло бы сделать его прекрасным конструкционным материалом, но, увы — чистый магний мягок и непрочен. Поэтому конструкторы используют магний в виде сплавов его с другими металлами. Особенно широко применяются сплавы магния с алюминием, цинком и марганцем. Каждый из компонентов вносит свой «пай» в общие свойства: алюминий и цинк увеличивают прочность сплава, марганец повышает его антикоррозионную стойкость. Ну, а магний? Магний придает сплаву легкость — детали из магниевого сплава на 20—30% легче алюминиевых и на 50—75% — чугунных и стальных. Есть немало элементов, которые улучшают магниевые сплавы, повышают их жаростойкость и пластичность, де-

Слив магния из реторты на Усть-Каменогорском титано-магниевом комбинате



лают устойчивее к окислению. Эти литий, бериллий, кальций, церий, кадмий, титан и другие.

Но есть, к сожалению, и «враги» — железо, кремний, никель; они ухудшают механические свойства сплавов, уменьшают их сопротивляемость коррозии.

Магниевые сплавы находят широкое применение. Авиация и реактивная техника, ядерные реакторы, детали моторов, баки для бензина и масла, приборы, корпуса вагонов, автобусов, легковых автомобилей, колеса, масляные насосы, отбойные молотки, пневмобуры, фото и киноаппараты, бинокли — вот далеко не полный перечень областей применения магниевых сплавов.

Немалую роль играет магний в металлургии. Он применяется как восстановитель в производстве некоторых ценных металлов — ванадия, хрома, титана, циркония. Магний, введенный в расплавленный чугун, модифицирует его, т. е. улучшает его структуру и повышает механические свойства. Отливки из модифицированного чугуна с успехом заменяют стальные поковки. Кроме того, металлурги используют магний для раскисления стали и сплавов.

Свойство магния (в виде порошка, проволоки или ленты) — гореть белым ослепительным пламенем — широко используется в военной технике для изготовления осветительных и сигнальных ракет, трассирующих пуль и снарядов, зажигательных бомб. Хорошо знакомы с магнием фотографы: «Спокойно! Снимаю!» — и яркая вспышка магния на мгновение ослепляет вас. Впрочем, в этой роли магний выступает все реже — электрическая лампа «блиц» вытеснила его практически повсеместно.

Место под солнцем

И еще в одной грандиозной работе — аккумуляции солнечной энергии — участвует магний. Он входит в состав хлорофилла, который поглощает солнечную энергию и с ее помощью превращает углекислый газ и воду в сложные органические вещества (сахар, крахмал и др.), необходимые для питания человека и животных. Без хлорофилла не было бы жизни, а без магния не было бы хлорофилла — в нем содержится 2% этого элемента. Много ли это? Судите сами: общее количество магния в хлорофилле всех растений Земли составляет около 100 млрд. т! Элемент № 12 входит и в состав практически всех живых организмов.

Если вы весите 60 кг, то приблизительно 25 г из них приходится на магний.

Услугами магния широко пользуется медицина: всем хорошо знакома «английская соль» $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. При приеме внутрь она служит надежным и быстродействующим слабительным, а при внутримышечных или внутривенных вливаниях снимает судорожное состояние, уменьшает спазмы сосудов. Чистая окись магния (жженая магнезия) применяется при повышенной кислотности желудочного сока, изжоге, отравлении кислотами. Перекись магния служит дезинфицирующим средством при желудочных расстройствах.

Но медициной не ограничиваются области применения соединений магния. Так, окись магния используют в производстве цементов, огнеупорного кирпича, в резиновой промышленности. Перекись магния («новозон») применяют для отбелки тканей. Сернокислый магний используют в текстильной и бумажной промышленности как протраву при крашении, водный раствор хлорида магния — для приготовления магнезиального цемента, ксилолита и других синтетических материалов. Карбонат магния $MgCO_3$ находит применение в производстве теплоизоляционных материалов.

И, наконец, еще одно обширное поле деятельности магния — органическая химия. Магниевый порошок используют для обезвоживания таких важных органических веществ, как спирт и анилин. Магнийорганические соединения широко применяют при синтезе многих органических веществ.

Итак, деятельность магния в природе и народном хозяйстве весьма многогранна.

Но вряд ли правы те, кто думает: «все, что мог, он уже совершил». Есть все основания считать, что лучшая роль магния — впереди.

СЫРЬЕ НА МОСТОВОЙ. При желании магний можно добывать даже из... простого булыжника: ведь в каждом килограмме камня, используемого для мощения дорог, содержится примерно 20 г магния. В таком процессе, правда, пока нет необходимости — магний из дорожного камня был бы слишком дорогим удовольствием.

МАГНИЙ, СЕКУНДА И ЭРА. Сколько содержится магния в океане? Представим себе, что с первых дней нашей эры люди начали

равномерно и интенсивно добывать магний из морской воды и к сегодняшнему дню исчерпали все водные запасы этого элемента. Как вы думаете, какова должна быть «интенсивность» добычи? Оказывается, каждую секунду в течение почти 2000 лет надо было бы добывать по... миллиону тонн! А ведь даже во время второй мировой войны, когда производство этого металла было максимальным, из морской воды получали ежегодно (!) всего лишь по 80 тыс. т магния.

ВКУСНЫЕ ЛЕКАРСТВА. Статистика утверждает, что у жителей районов с более теплым климатом спазмы кровеносных сосудов случаются реже, чем у северян. Медицина объясняет это особенностями питания тех и других. Ведь известно, что внутривенные и внутримышечные вливания растворов некоторых солей магния снимают спазмы и судороги. Накопить в организме необходимый запас этих солей помогают фрукты и овощи. Особенно богаты магнием абрикосы, персики и цветная капуста. Есть он и в обычной капусте, картофеле, помидорах.

ОСТОРОЖНОСТЬ НЕ ПОВРЕДИТ. Работа со сплавами магния иногда причиняет немало хлопот — магний легко окисляется. Плавку и литье этих сплавов приходится вести под слоем шлака — иначе расплавленный металл может загореться от соприкосновения с воздухом.

При шлифовке или полировке магниевых изделий над станком обязательно устанавливается раструб пылеотсасывающего устройства, потому что распыленные в воздухе мельчайшие частицы магния создают взрывоопасную смесь.

Однако это не значит, что всякая работа с магнием чревата опасностью пожара или взрыва. Поджечь магний можно, только расплавив его, а сделать это в обычных условиях не так-то просто — большая теплопроводность сплава не позволит спичке или даже факелу превратить литые изделия в белый порошок окиси. А вот со стружкой или тонкой лентой из магния нужно действительно обращаться очень осторожно.

ЖДАТЬ НЕ ПРИДЕТСЯ. Обычные радиолампы начинают нормально работать лишь после того, как их сетки нагреются до 800° С. Каждый раз, когда вы включаете радиоприемник или телевизор, приходится некоторое время ждать, прежде чем польются звуки музыки или замерцает голубой экран. Чтобы устранить этот недостаток радиоламп, польские ученые с кафедры электротехники Вроцлавского политехнического института предложили покрывать катоды ламп окисью магния: такие лампы начинают работать тотчас же после включения.

ПРОБЛЕМА ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ. Несколько лет назад ученые Миннесотского университета в США избрали объектом научного исследования яичную скорлупу. Им удалось установить, что скорлупа тем прочнее, чем больше она содержит магния. Значит, изменяя состав корма для несушек, можно повысить прочность скорлупы. О том, сколь важен этот вывод для сельского хозяйства, можно судить хотя бы по таким цифрам: только в штате Миннесота ежегодные потери из-за боя яиц превышают миллион долларов. Уж тут никто не скажет, что эта работа ученых «яйца выеденного не стоит».

МАГНИЙ И... ИНФАРКТ. Опыты, проведенные венгерскими учеными на животных, показали, что недостаток магния в организме повышает предрасположенность к инфарктам. Одним собакам давали пищу, богатую солями этого элемента, другим — бедную. К концу эксперимента те собаки, в рационе которых было мало магния, «заработали» инфаркт миокарда.

БЕРЕГИТЕ МАГНИЙ! Французские биологи считают, что магний поможет медикам в борьбе с таким серьезным недугом XX в., как переутомление. Исследования показывают, что в крови уставших людей содержится меньше магния, чем у здоровых, а даже самые ничтожные отклонения «магниевой крови» от нормы не проходят бесследно.

Важно помнить, что в тех случаях, когда человек часто и по любому поводу раздражается, магний, содержащийся в организме, «сгорает». Вот почему у нервных, легко возбудимых людей нарушения работы сердечных мышц наблюдаются значительно чаще.

УГЛЕКИСЛЫЙ МАГНИЙ И ЖИДКИЙ КИСЛОРОД. Большие емкости для хранения жидкого кислорода, как правило, изготовляются в форме цилиндра или шара — чтобы меньше были потери тепла. Но удачно выбранная форма хранилища — это еще не все. Нужна надежная теплоизоляция. Можно в этих целях воспользоваться глубоким вакуумом (как в сосуде Дьюара), можно минеральной ватой, но часто между внутренней и внешней стенкой хранилища засыпают рыхлый порошок углекислого магния. Эта теплоизоляция и дешева, и надежна.

АЛЮМИНИЙ



Около 100 лет назад Николай Гаврилович Чернышевский сказал об алюминии, что этому металлу суждено великое будущее, что алюминий — металл социализма. Он оказался провидцем: в XX в. элемент № 13 алюминий стал основой многих конструкционных материалов.

Любопытно проследить динамику производства алюминия за полтора столетия, прошедших с тех пор, как человек впервые (впервые ли? — см. заметку на с. 197) взял в руки кусочек легкого серебристого металла.

За первые 30 лет, с 1825 по 1855 г., точных цифр нет. Промышленных способов получения алюминия не существовало, в лабораториях же его получали в лучшем случае килограммами, а скорее — граммами. Когда в 1855 г. на Всемирной парижской выставке впервые был выставлен алюминиевый слиток, на него смотрели как на редчайшую драгоценность. А появился он на выставке потому, что как раз в 1855 г. французский химик Анри Этьенн Сент-Клер Девиль разработал первый промышленный способ получения алюминия, основанный на вытеснении элемента № 13 металлическим натрием из двойного хлорида натрия и алюминия $NaCl \cdot AlCl_3$.

За 36 лет, с 1855 по 1890 г., способом Сент-Клер Девиля было получено 200 т металлического алюминия.

В последнее десятилетие XIX в. (уже по новому способу) в мире получили 28 тыс. т алюминия.

В 1930 г. мировая выплавка этого металла составила 300 тыс. т.

Спустя еще полстолетия — в 1980 г. — только в капиталистических и развивающихся странах мира выплавлено 12,6 млн. т алюминия. Это почти в два раза больше, чем меди, почти втрое больше, чем цинка и свинца. Алюминий в наши дни — самый крупнотоннажный продукт цветной металлургии.

Столь же поразительны перемены и в стоимости алюминия. В 1825 г. он стоил в 1500 раз дороже железа, в наши дни — лишь втрое. Сегодня алюминий дороже простой углеродистой стали, но дешевле нержавеющей. Если рас-



Ганс Христиан Эрстед (1777—1851) — датский физик, известный работами в области электромагнетизма. В 1820 г. открыл воздействие электрического тока на магнитную стрелку. Он же был первым ученым, сумевшим получить металлический алюминий

считывать стоимость алюминиевых и стальных изделий с учетом их массы и относительной устойчивости к коррозии, то оказывается, что в наши дни во многих случаях значительно выгоднее применять алюминий, чем многие марки стали.

Проценты, проценты...

8,80% массы земной коры составлены алюминием — третьим по распространенности на нашей планете элементом. Мировое производство алюминия постоянно растет. Сейчас оно составляет около 2% от производства стали, если считать по массе. А если по объему, то 5—6%, поскольку алюминий почти втрое легче стали. Алюминий уверенно оттеснил на третье и последующие места медь и все другие цветные металлы, стал вторым по важности металлом продолжающегося железного века. По прогнозам, к концу нынешнего столетия доля алюминия в общем выпуске металлов должна достигнуть 4—5% по массе.

Причин тому множество, главные из них — распространенность алюминия, с одной стороны, и великолепный комплекс свойств — легкость, пластичность, коррозионная стойкость, электропроводность, универсальность в полном смысле этого слова,— с другой.

Алюминий поздно пришел в технику потому, что в природных соединениях он прочно связан с другими элемента-

ми, прежде всего с кислородом и через кислород с кремнием, и для разрушения этих соединений, высвобождения из них легкого серебристого металла нужно затратить много сил и энергии.

Первый металлический алюминий в 1825 г. получил известный датский физик Ганс Христиан Эрстед, известный в первую очередь своими работами по электромагнетизму. Эрстед пропускал хлор через раскаленную смесь глинозема (окись алюминия Al_2O_3) с углем и полученный безводный хлористый алюминий нагревал с амальгамой калия. Затем, как это делал еще Дэви, которому, кстати, попытка получить алюминий электролизом глинозема не удалась, амальгаму разлагали нагреванием, ртуть испарялась, и — алюминий явился на свет.

В 1827 г. Фридрих Вёлер получил алюминий иначе, вытеснив его из того же хлорида металлическим калием. Первый промышленный способ получения алюминия, как уже упоминалось, был разработан лишь в 1855 г., а технически важным металлом алюминий стал лишь на рубеже XIX—XX вв. Почему?

Самоочевидно, что далеко не всякое природное соединение алюминия можно рассматривать как алюминиевую руду. В середине и даже в конце XIX в. в русской химической литературе алюминий часто называли глинием, его окись до сих пор называют глиноземом. В этих терминах — прямое указание на присутствие элемента № 13 в повсеместно распространенной глине. Но глина — достаточно сложный конгломерат трех окислов — глинозема, кремнезема и воды (плюс разные добавки); выделить из нее глинозем можно, но сделать это намного труднее, чем получить ту же окись алюминия из достаточно распространенной, обычно красно-бурого цвета горной породы, получившей свое название в честь местности Ле-Бо на юге Франции.

Эта порода — боксит содержит от 28 до 60% Al_2O_3. Главное ее достоинство в том, что глинозема в ней по меньшей мере вдвое больше, чем кремнезема. А кремнезем — самая вредная в этом случае примесь, от нее избавиться труднее всего. Кроме этих окислов, боксит всегда содержит окись железа Fe_2O_3, бывают в нем также окислы титана, фосфора, марганца, кальция и магния.

В годы второй мировой войны, когда многим воюющим странам не хватало алюминия, полученного из боксита,

Памятник Чарльзу Мартину Холлу (1863—1914) — американскому химику и металлургу, который первым получил электролитический алюминий



использовали по необходимости и другие виды сырья: Италия получала алюминий из лавы Везувия, США и Германия — из каолиновых глин, Япония — из глинистых сланцев и алунита. Но обходился этот алюминий в среднем впятеро дороже алюминия из боксита, и после войны, когда были обнаружены колоссальные запасы этой породы в Африке, Южной Америке, а позже и в Австралии, алюминиевая промышленность всего мира вернулась к традиционному бокситовому сырью.

В Советском Союзе существуют опробованные в заводских масштабах способы производства алюминия на основе нефелинсиенитовых и нефелиноапатитовых пород. В Азербайджанской ССР давно начато промышленное освоение алунита как комплексного, в том числе и алюминиевого, сырья. Но и лучшим алюминиевым сырьем — бокситом природа нас не обделила. У нас есть Северо-Уральский и Тургайский (расположенный в Казахстане) бокситоносные районы: есть бокситы в Западной и Восточной Сибири, на северо-западе европейской части страны. На базе Тихвинского бокситового месторождения и энергии Волховской ГЭС начинал в 1932 г. свою работу первенец отечественной алюминиевой промышленности Волховский алюминиевый завод. Дешевая электроэнергия огромных сибирских ГЭС и ГРЭС стала важным

«компонентом» развивающейся высокими темпами алюминиевой промышленности Сибири.

Разговор об энергии мы повели не случайно. Алюминиевое производство энергоемко. Чистая окись алюминия плавится при температуре 2050° С и не растворяется в воде, а чтобы получить алюминий, ее надо подвергнуть электролизу. Необходимо было найти способ как-то снизить температуру плавления глинозема хотя бы до 1000° С; только при этом условии алюминий мог стать технически важным металлом. Эту задачу блестяще разрешил молодой американский ученый Чарльз Мартин Холл и почти одновременно с ним француз Поль Эру. Они выяснили, что глинозем хорошо растворяется в криолите $3NaF \cdot AlF_3$. Этот раствор и подвергают электролизу на нынешних алюминиевых заводах при температуре 950° С.

Аппарат для электролиза представляет собой железную ванну, футерованную огнеупорным кирпичом с угольными блоками, которые выполняют роль катодов. На них выделяется расплавленный алюминий, а на анодах — кислород, реагирующий с материалом анодов (обычно — углем). Ванны работают под невысоким напряжением — 4,0—4,5 В, но при большой силе тока — до 150 тыс. А.

По американским данным, за последние три десятилетия потребление энергии при выплавке алюминия сократилось на одну треть, но все равно это производство остается достаточно энергоемким.

Каков он есть

Из электролитических ванн алюминий обычно извлекают с помощью вакуум-ковша и после продувки хлором (для удаления в основном неметаллических примесей) разливают в формы. В последние годы алюминиевые слитки все чаще отливают непрерывным методом. Получается технически чистый алюминий, в котором основного металла 99,7% (главные примеси: натрий, железо, кремний, водород). Именно этот алюминий идет в большинство производств. Если же нужен более чистый металл, алюминий рафинируют тем или иным способом. Электролитическое рафинирование с помощью органических электролитов позволяет получать алюминий чистотой 99,999%. Еще более чистый алюминий для нужд промышленности получают зонной плавкой или дистилляцией через субфторид.

Последнее, видимо, нуждается в пояснении. Алюминий, который надо очистить, нагревают в вакууме до 1000° С в присутствии AlF_3. Эта соль возгоняется без плавления. Взаимодействие алюминия с фтористым алюминием приводит к образованию субфторида AlF, нестойкого вещества, в котором алюминий формально одновалентен. При температуре ниже 800° С субфторид распадается снова на фторид и чистый алюминий, подчеркиваем, чистый, ибо примеси в результате этой пертурбации переходят в состав фторида.

Повышение чистоты металла сказывается на его свойствах. Чем чище алюминий, тем он легче, хотя и не намного, тем выше его теплопроводность и электропроводность, отражательная способность, пластичность. Особенно заметен рост химической стойкости. Последнее объясняют большей сплошностью защитной окисной пленки, которой на воздухе покрывается и сверхчистый, и обычный технический алюминий.

Впрочем, все перечисленные достоинства сверхчистого алюминия в той или иной степени свойственны и обычному алюминию. Алюминий легок — это все знают, его плотность 2,7 г/см^3 — почти в 3 раза меньше, чем у стали, и в 3,3 раза меньше, чем у меди. А электропроводность алюминия лишь на одну треть уступает электропроводности меди. Эти обстоятельства и тот факт, что алюминий стал значительно дешевле меди (в наши дни — примерно в 2,5 раза), послужили причиной массового использования алюминия в проводах и вообще в электротехнике.

Высокая теплопроводность в сочетании с более чем удовлетворительной химической стойкостью сделали алюминий перспективным материалом для теплообменников и других аппаратов химической промышленности, домашних холодильников, радиаторов автомобилей и тракторов. Высокая отражательная способность алюминия оказалась очень кстати при изготовлении на его основе мощных рефлекторов, больших телевизионных экранов, зеркал. Малый захват нейтронов сделал алюминий одним из важнейших металлов атомной техники.

Все эти многочисленные достоинства алюминия становятся еще более весомыми оттого, что этот металл в высшей степени технологичен. Он прекрасно обрабатывается

давлением — прокаткой, прессованием, штамповкой, ковкой. В основе этого полезного свойства — кристаллическая структура алюминия. Его кристаллическая решетка составлена из кубов с центрированными гранями; расстояние между параллельными плоскостями 4,04 Å. Металлы, построенные таким образом, обычно хорошо воспринимают пластическую деформацию. Алюминий не стал исключением.

Но при этом алюминий малопрочен. Предел прочности чистого алюминия — всего 6—8 кг/мм², и если бы не его способность образовывать намного более прочные сплавы, вряд ли стал бы алюминий одним из важнейших металлов XX в.

О пользе старения и фазах-упрочнителях

«Алюминий весьма легко дает сплавы с различными металлами. Из них имеет техническое применение только сплав с медью. Его называют алюминиевою бронзою...»

Эти слова из менделеевских «Основ химии» отражают реальное положение вещей, существовавшее в первые годы нашего века. Именно тогда вышло последнее прижизненное издание знаменитой книги с последними коррективами автора. Действительно, из первых сплавов алюминия (самым первым из них был сплав с кремнием, полученный еще в 50-х годах прошлого века) практическое применение нашел лишь сплав, упомянутый Менделеевым. Впрочем, алюминия в нем было всего 11%, а делали из этого сплава в основном ложки и вилки. Очень немного алюминиевой бронзы шло в часовую промышленность.

Между тем в начале XX в. были получены первые сплавы семейства дюралюмина. Эти сплавы на алюминиевой основе с добавками меди и магния получал и исследовал в 1903—1911 гг. известный немецкий ученый А. Вильм. Он и открыл характерное для этих сплавов явление естественного старения, приводящее к резкому улучшению их прочностных свойств.

У дюралюмина после закалки — резкого охлаждения от 500° С до комнатной температуры и вылеживания при этой температуре в течение 4—5 суток — многократно увеличиваются прочность и твердость. Способность к деформации при этом не снижается, а величина предела прочности вырастает с 6—8 до 36—38 кг/мм². Это открытие имело

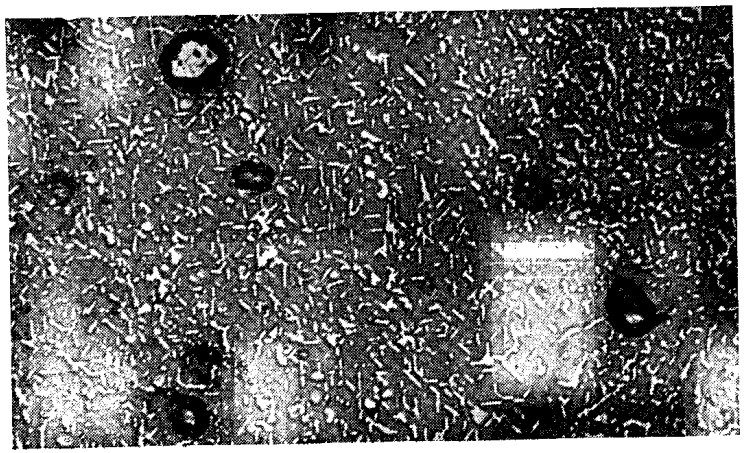
величайшее значение для развития алюминиевой промышленности.

И тотчас же начались дискуссии о механизме естественного старения сплавов, о том, почему происходит упрочнение. Было высказано предположение, что в процессе вылеживания закаленного дюралюмина из матрицы — пересыщенного раствора меди в алюминии — выделяются мельчайшие кристаллики состава $CuAl_2$ и эта упрочняющая фаза приводит к росту прочности и твердости сплава в целом.

Это объяснение казалось вполне удовлетворительным, но после его появления страсти разгорелись еще пуще, потому что в оптический микроскоп никому не удалось рассмотреть частицы состава $CuAl_2$ на отшлифованных пластинках дюралюмина. И реальность их существования в естественно состаренном сплаве стали подвергать сомнению. Оно было тем обоснованнее, что выделение меди из матрицы должно было снижать ее электросопротивление, а между тем при естественном старении дюралюмина оно росло, и это прямо указывало, что медь остается в твердом растворе.

Положение прояснил только рентгеноструктурный анализ. В последнее время благодаря мощным электронным микроскопам, позволяющим просматривать тонкие металлические пленки насквозь, картина стала наглядной. Исти-

Метастабильные частицы в сплаве ВАД23. Увеличено в 40 000 раз



на оказалась где-то «посредине». Медь не выделяется из твердого раствора и не остается внутри него в прежнем состоянии. В процессе старения она собирается в дискообразных участках толщиной в 1—3 атомных слоя и диаметром около 90 Å, образуя так называемые зоны Гинье — Престона. Они имеют искаженную кристаллическую структуру твердого раствора; искажается также прилегающая к зоне область самого твердого раствора.

Число таких образований огромно — оно выражается единицей с 16—18 нулями для 1 $см^3$ сплава. Изменения и искажения кристаллической решетки при образовании зон Гинье — Престона (зонное старение) и служат причиной повышения прочности дюралюмина при естественном старении. Эти же изменения увеличивают электрическое сопротивление сплава. При повышении температуры старения вместо зон, имеющих структуру, близкую к структуре алюминия, возникают мельчайшие частицы метастабильных фаз с собственной кристаллической решеткой (искусственное, или, точнее, фазовое старение). Это дальнейшее изменение структуры приводит к резкому повышению сопротивления малым пластическим деформациям.

Можно без преувеличения сказать, что крылья самолетов удерживаются в воздухе зонами или метастабильными частицами, и если в результате нагрева вместо зон и частиц появятся стабильные выделения, крылья потеряют свою прочность и просто согнутся.

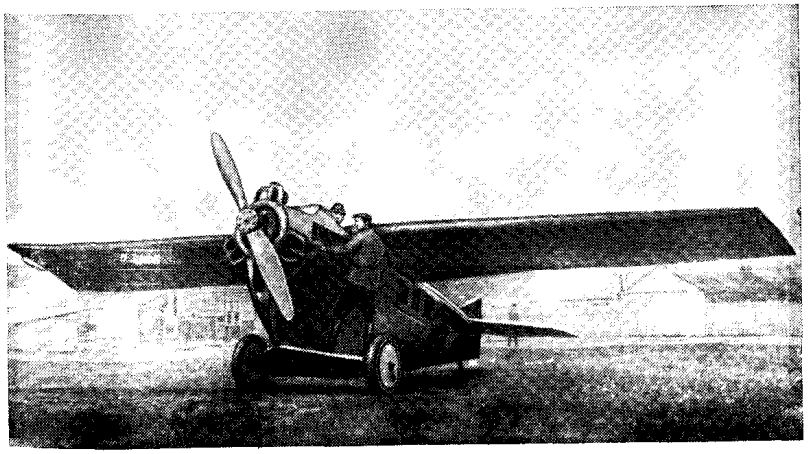
В Советском Союзе в 20-х годах инженер-металлург В. А. Буталов разработал отечественный вариант дюралюмина, названный кольчугалюминием. Слово «дюралюмин» происходит от названия германского города Дюрена, в котором было начато промышленное производство этого сплава. А кольчугалюминий делали в поселке (ныне городе) Кольчугино Владимирской области. Из кольчугалюминия был сделан первый советский металлический самолет АНТ-2 конструкции А. Н. Туполева.

Подобные сплавы и сейчас важны для техники. Из сплава Д1 делают, в частности, лопасти самолетных винтов. Во время войны, когда летчикам нередко приходилось садиться на случайные площадки или, не выпуская шасси, на «брюхо», много раз случалось, что лопасти винтов сгибались при ударе о землю. Сгибались, но не ломались! Тут же в полевых условиях их выпрямляли и снова летали с тем же винтом... Другой сплав того же семейства дюралюминов — Д16 используют в авиастроении иначе — из него делают нижние панели крыльев.

Принципиально новые сплавы появляются тогда, когда открываются новые фазы-упрочнители. Их искали, ищут и будут искать исследователи. Фазы — это, по существу, химические соединения-интерметаллиды, образующиеся в сплаве и заметно влияющие на его свойства. Разные фазы по-разному повышают прочность, коррозионную стойкость и другие практически важные характеристики сплава. Однако со времени открытия Вильма их найдено совсем немного — меньше десятка. Их образование возможно лишь при условии растворимости соответствующих элементов в алюминии. Очевидно, каждая из фаз-упрочнителей заслуживает достаточно обстоятельного рассказа.

Уже упоминалось, что первым алюминиевым сплавом был его сплав с кремнием, соседом по менделеевской таблице. Но свойства этого сплава были неудовлетворительны, и потому долгое время считали, что добавка кремния алюминию вредна. Но уже в начале 20-х годов нашего века было твердо установлено, что сплавы системы Al — Mg — Si (фаза Mg_2Si) обладают, подобно дюралюминам, эффектом упрочнения при старении. Предел прочности

Первый советский металлический самолет АНТ-2 был сделан из кольчугалюминия — сплава, подобного дюралюмину. Фотография 1924 г.



таких сплавов — от 12 до 36 кг/мм², в зависимости от содержания кремния и магния и от добавок меди и марганца.

Эти сплавы широко применяют в судостроении, а также в современном строительстве. Любопытная деталь: в наши дни в некоторых странах (в США, например) на строительство расходуется больше алюминия, чем на все виды транспорта, вместе взятые: самолеты, суда, железнодорожные вагоны, автомобили. В нашей стране алюминиевые сплавы широко применялись при строительстве Дворца пионеров на Ленинских горах и здания Комитета стандартов СССР на Ленинском проспекте в Москве, Дворца спорта в Киеве, а также многих других современных зданий. Тысячи сборных алюминиевых домиков успешно «работают» в Заполярье и в горных районах, там, где нет поблизости местных стройматериалов или строительство сопряжено с колоссальными трудностями. В такие места алюминиевые (в основном) дома доставляются алюминиевыми же (в основном) вертолетами.

Кстати, о вертолетах. Лопасти их винтов во всем мире делают из сплавов системы Al — Mg — Si, потому что эти сплавы обладают очень высокой коррозионной стойкостью и хорошо противостоят вибрационным нагрузкам. Именно это свойство первостепенно важно для вертолетчиков и их пассажиров. Малейшие коррозионные дефекты могут резко ускорить развитие усталостных трещин. Для спокойствия пассажиров отметим, что в действительности усталостные трещины развиваются достаточно медленно, и на всех вертолетах установлены приборы, подающие летчику сигнал о появлении первой мелкой трещинки. И тогда лопасти меняют, несмотря на то что они могли бы работать еще сотни часов.

Эффект старения присущ и сплавам системы Al — Zn — Mg. Эта система сразу же проявила себя дважды рекордсменом: рекордсменом по прочности — еще в 20-х годах получены алюминий-цинк-магниевые сплавы прочностью 55—60 кг/мм² — и «рекордсменом наоборот» по химической стойкости — листы и рулоны из таких тройных сплавов растрескивались, а то и рассыпались под влиянием атмосферной коррозии еще в процессе вылеживания, прямо на заводском дворе.

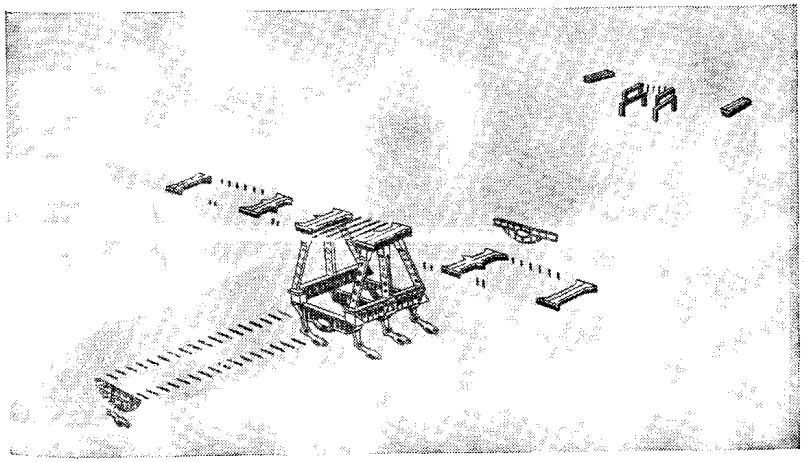
Десятки лет исследователи разных стран искали возможность повысить коррозионную стойкость подобных

сплавов. В конце концов уже в 50-х годах появились высокопрочные алюминиевые сплавы с цинком и магнием, обладающие удовлетворительной коррозионной стойкостью. Среди них — отечественные сплавы В95 и В96. В этих сплавах, помимо трех основных компонентов, есть также медь, хром, марганец, цирконий. При такой комбинации химических элементов существенно меняется характер распада пересыщенного твердого раствора, отчего и повышается коррозионная стойкость сплава.

Однако, когда авиаконструктор О. К. Антонов приступил к созданию гигантского самолета «Антей» и для силового каркаса «Антея» потребовались большие поковки и штамповки, равнопрочные во всех направлениях, сплавы В95 и В96 не подошли. В сплаве для «Антея» малые добавки марганца, циркония и хрома пришлось заменить железом. Так появился известный сплав В93.

В последние десятилетия возникли новые требования. Для широкофюзеляжных самолетов настоящего и ближайшего будущего, рассчитанных на 300—500 пассажиров и на 30—50 тыс. летных часов эксплуатации, повышаются главные критерии — надежность и долговечность. Широкофюзеляжные самолеты и аэробусы конструируют в основном из алюминиевых сплавов, от которых требуется и очень высокая прочность и очень высокая коррозионная стойкость. Почему прочность — понятно, почему

Силовой каркас «Антея» из сплава В93



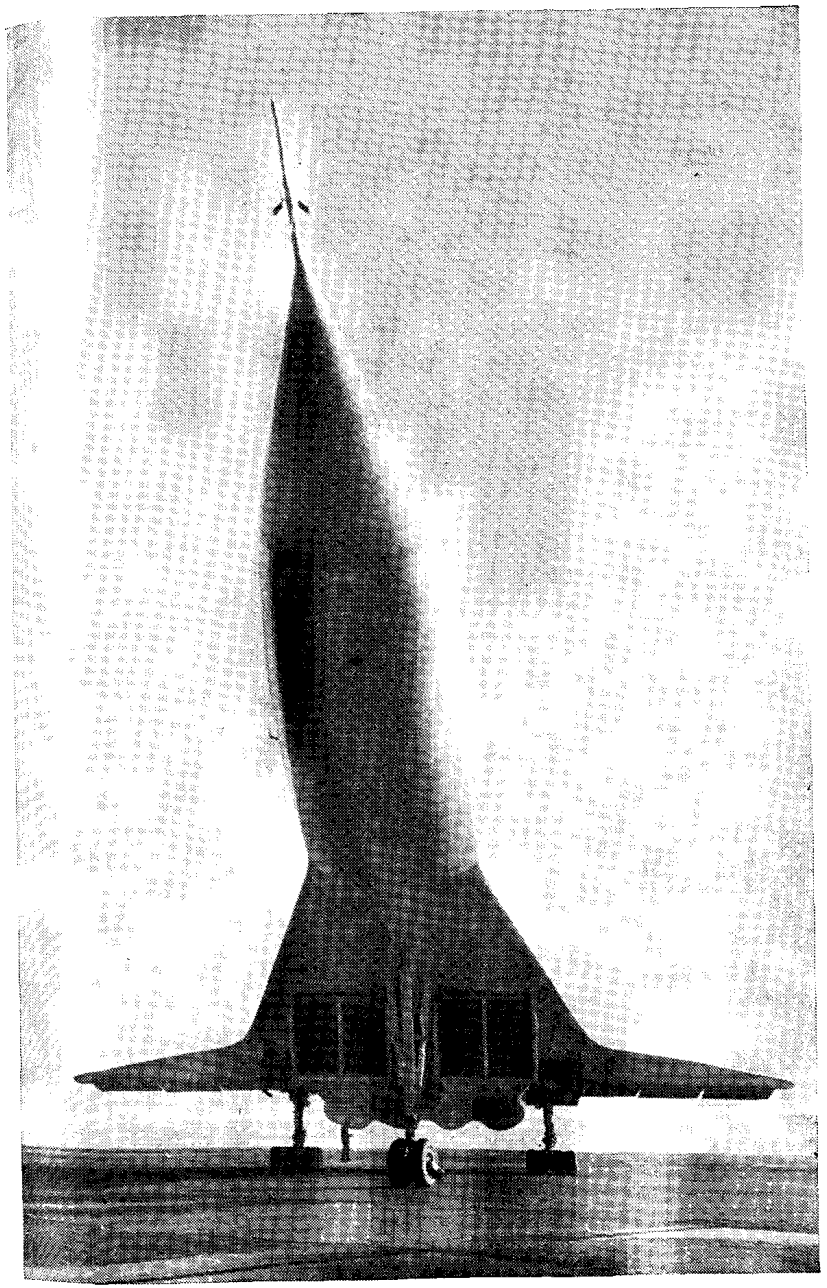
химическая стойкость — в меньшей мере, хотя приведенный выше пример с вертолетными лопастями, очевидно, достаточно нагляден. . .

Возникла концепция безопасно-повреждаемых конструкций, которая гласит: если в конструкции и появилась трещина, она должна развиваться медленно, и, даже достигнув значительных размеров, будучи легко обнаруживаемой, она, эта трещина, ни в коем случае не должна вызывать разрушения конструкции в целом. Это значит, что высокопрочные алюминиевые сплавы для таких самолетов должны обладать высокой вязкостью разрушения, высокой остаточной прочностью при наличии трещины, а это возможно лишь при высокой коррозионной стойкости.

Все эти свойства прекрасно сочетаются в алюминиевых сплавах повышенной чистоты: примесей железа — десятые доли процента, кремния — сотые, а натрия, микродобавки которого значительно улучшают свойства сплавов алюминия с кремнием, здесь должно быть не больше нескольких десятитысячных долей процента. А основа таких сплавов — система Al — Zn — Mg — Cu. Старение этих сплавов ведут таким образом, чтобы упрочняющие частицы стали несколько больше обычного (коагуляционное старение). Правда, при этом немного теряется прочность, и некоторые детали приходится делать более толстостенными, но это пока неизбежная плата за ресурс и надежность. Ирония судьбы: алюминиевые сплавы с цинком и магнием, бывшие когда-то самыми коррозионно-нестойкими, наука превратила в своего рода эталон коррозионной стойкости. Причины этого чудесного превращения — добавка меди и рациональные режимы старения.

Еще один пример совершенствования давно известных систем и сплавов. Если в классическом дюралюмине резко ограничить содержание магния (до сотых долей процента), но сохранить марганец и повысить концентрацию меди, то сплав приобретает способность хорошо свариваться плавлением. Конструкции из таких сплавов хорошо работают в температурном интервале от абсолютного нуля до +150—200° С.

В наше время некоторым техническим изделиям приходится попеременно воспринимать то умеренный жар, то неумеренный холод. Не случайно из подобных сплавов были изготовлены баки жидкого водорода и жидкого



Современный сверхзвуковой самолет

кислорода на американских ракетах «Сатурн», доставивших на Луну экипажи кораблей «Аполлон».

При решении земных проблем перевозки и хранения сжиженного газа с трехкомпонентными сплавами Al — Cu — Mn довольно успешно конкурируют очень легкие двухкомпонентные сплавы алюминия с магнием — магналии. Магналии не упрочняются термической обработкой. В зависимости от технологии изготовления и содержания магния их прочность меняется от 8 до 38 кг/мм². При температуре жидкого водорода они хрупки, но в среде жидкого кислорода и сжиженных горючих газов работают вполне успешно. Области их применения весьма обширны. В частности, они прекрасно зарекомендовали себя в судостроении: из магналиев изготовлены корпуса судов на подводных крыльях — «Ракет» и «Метеоров». Применяют их и в конструкциях некоторых ракет.

Особо следует отметить возможность использования малолегированных магналиев для упаковки пищевых продуктов. Консервные банки, обертка для сыров, фольга для тушения мяса, банки для пива, крышки для бутылок с молочнокислыми продуктами — вот не полный перечень околопищевых применений этих сплавов. Скоро в нашей стране алюминиевые консервные банки будут выпускаться миллиардами штук, и тогда определение Александра Евгеньевича Ферсмана — «металл консервной банки» — перейдет от олова к алюминию. Но вернемся к фазам-упрочнителям.

В 1965 г. группой советских ученых был открыт эффект упрочнения при старении в сплавах системы Al — Li — Mg. Эти сплавы, в частности сплав 01420, имеют такую же прочность, как дюралюмины, но при этом они на 12% легче и имеют более высокий модуль упругости. В конструкциях летательных аппаратов это позволяет получить 12—14%-ный выигрыш в весе. К тому же сплав 01420 хорошо сваривается, обладает высокой коррозионной стойкостью. К сплавам этой системы и сегодня во всем мире проявляют повышенный интерес.

Быстрое охлаждение преобразует кристаллы

Прежде чем получить слитки или фасонные отливки из алюминиевого сплава, металл нужно очистить от газов и твердых неметаллических включений. Из газов в

жидком алюминии растворен главным образом водород. Чем выше температура расплава, тем его больше. При остывании и кристаллизации он не успевает выделиться и остается в металле в виде мельчайших, а иногда и довольно крупных пор. Водород приносит много неприятностей: пустоты в фасонном литье, пузыри в листах и профилях, поры при сварке плавлением. И только в одном случае водород оказался весьма полезным — речь идет о так называемом пеноалюминии, напоминающем хороший голландский сыр (только пор в таком металле гораздо больше, и «слезу» он не пускает). Удельный вес пеноалюминия может быть доведен до 0,3—0,5 г/см³. Поры в нем замкнутые, и металл свободно плавает в воде. У него исключительно низкая тепло- и звукопроводность, он режется и паяется. Чтобы получить рекордное количество пустот, жидкий алюминий, по «рецепту» профессора М. Б. Альтмана, перегревают и затем вводят в него гидрид циркония или титана, который немедленно разлагается, выделяя водород. Тут же металл, вскипающий огромным количеством пузырьков, быстро разливают в формы.

Но во всех других случаях от водорода стараются избавиться. Самый лучший способ для этого — продувка расплава хлором. Пузырьки хлора, двигаясь через жидкий алюминий, вбирают в себя атомы и мельчайшие пузырьки водорода, захватывают взвешенные частицы шлака и окисных пленок. Большой эффект дает вакуумирование жидкого алюминия, что убедительно показано советским ученым К. Н. Михайловым.

Все неметаллические включения особенно вредны при медленной кристаллизации металла, поэтому при литье всегда стремятся увеличить скорость кристаллизации. Фасонные детали отливают не в земляные формы, а в металлические кокили; при литье слитков чугунные изложницы заменяют медными с водяным охлаждением. Но даже при самом быстром отводе тепла от стенки изложницы или формы после кристаллизации первого тонкого слоя между стенкой и этой корочкой появляется воздушный зазор. Воздух плохо проводит тепло... Скорость отвода тепла от металла резко падает.

Долгое время все попытки радикально ускорить охлаждение стенок терпели неудачу из-за этого воздушного зазора. В конце концов верное решение было найдено, как

это нередко бывает в технике, совершенно «с другой стороны»: вместо борьбы с потерями тепла в воздушном зазоре ликвидировали сам зазор. Охлаждающей водой стали орошать непосредственно кристаллизующийся металл. Так родился метод непрерывного литья алюминиевых слитков.

В медный или алюминиевый кристаллизатор небольшой высоты заливается жидкий металл. В кристаллизатор вдвинут поддон, заменяющий неподвижное дно. Как только начинается затвердевание алюминия, поддон медленно опускают — постепенно и с той же скоростью, с какой идет процесс кристаллизации. А сверху непрерывно доливают жидкий металл.

Процесс регулируют так, чтобы лунка расплавленного алюминия находилась в основном ниже кромки кристаллизатора, куда непосредственно на застывающий слиток подается вода.

Освоение непрерывного литья слитков из алюминиевых сплавов происходило в трудные годы войны. Но к 1945 г. на наших металлургических заводах не осталось ни одной изложницы для алюминиевых слитков. Качество литого металла радикально улучшилось. Большая роль в разработке непрерывного литья алюминия принадлежит А. Ф. Белову, В. А. Ливанову, С. М. Воронову и В. И. Добаткину. Кстати, метод непрерывной разливки стали в черной металлургии, освоение которого началось в последующие годы, многим обязан именно успешному освоению непрерывного литья алюминия.

Позже Ф. И. Квасов, З. Н. Гецелев и Г. А. Балахонцев выдвинули оригинальную идею, позволившую кристаллизовать многотонные алюминиевые слитки вообще без форм. В процессе кристаллизации жидкий металл удерживается в подвешенном состоянии электромагнитным полем.

Не менее остроумным был разработанный в годы войны В. Г. Головкиным непрерывный способ производства литой алюминиевой проволоки диаметром до 9 мм. Из горизонтального отверстия в печи непрерывно выливалась струя жидкого металла. Прямо на выходе на металл подавалась охлаждающая вода, а вскоре частично отвержденная струйка подхватывалась роликами и вытягивалась дальше. Поверхность такой проволоки получалась гладкой и блестящей, по прочности она не уступала холоднотянутой. А потребность в ней была громадной. Каждому, кто летал на самолете, приходилось видеть бесконечные ряды заклепок на крыльях и фюзеляже. Но, видимо, далеко не все знают, что число этих заклепок на истребителе военного времени доходило до 100—200 тыс. штук, а на бомбардировщике — даже до миллиона...

Рассказывая о фазах-упрочнителях, мы подчеркивали, что они — результат растворения соответствующих металлов в алюминии и химического взаимодействия с ним. Это в высшей степени полезные включения. С окисными же включениями ведут упорнейшую борьбу на всех стадиях производства. Но такова уж диалектика свойств вещества: нерастворимые в алюминии и наносящие ему вред окисные включения совершенно изменили свое качество, как только их превратили в наитончайшие пленки.

САП и САС

Если жидкий алюминий распылить, получатся более или менее округлые частицы, сплошь покрытые тонкими пленками окиси. Эти частицы (они называются пульверизатом) размалывают в шаровых мельницах. Получаются тончайшие «лепешки» толщиной 0,1 мкм. Если такую пудру предварительно не окислить, то при соприкосновении с воздухом она мгновенно взорвется — произойдет бурное окисление. Поэтому в мельницах создают инертную атмосферу с регулируемым содержанием кислорода, и процесс окисления пудры идет постепенно.

На первой стадии размола насыпной вес пудры уменьшается до 0,2 г/см^3, содержание окиси алюминия постепенно увеличивается до 4—8%. Размол продолжается, мелкие частицы укладываются более плотно, не слипаются между собой, так как к пудре специально добавляют жир, и насыпной вес материала повышается до 0,8 г/см^3. Окисление происходит достаточно интенсивно, и содержание окиси алюминия достигает 9—14%. Постепенно жир почти полностью улетучивается, и мельчайшие окисленные частицы «склепываются», сращиваются в более крупные конгломераты.

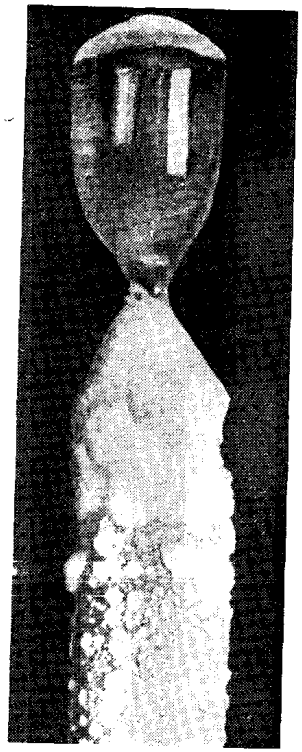
Такая «тяжелая» пудра (в ней содержится до 20—25% окиси) уже не летит как пух, ее можно спокойно ссыпать в стаканы. Затем порошок брикетируют в прессах под

давлением 30–60 кг/мм² и при температуре 550–650° С. После этого материал приобретает металлический блеск, он имеет сравнительно высокую прочность, электро- и теплопроводность. Из брикетов можно прессовать, прокатывать, ковать трубы, листы, прутки и другие изделия. Все эти полуфабрикаты именуются САП — по первым буквам слов «спеченный алюминиевый порошок».

При содержании окиси алюминия 20–25% прочность САП достигает максимума — 45–48 кг/мм². Иначе говоря, благодаря окиси прочность алюминия увеличивается в 6 раз. Объясняется это, конечно, не просто присутствием окиси алюминия, а ее дисперсностью, способом наращивания пленки, механизмом ее взаимодействия с алюминием.

Чем меньше расстояние между частицами, тем прочнее САП. Благодаря тому что природа дисперсных образований в обычных стареющих алюминиевых сплавах и в САП различна, эти материалы очень различаются и по своим свойствам. САП сохраняет высокую прочность до 500–600° С, а все алюминиевые сплавы при этой температуре переходят в полужидкое или вязкое состояние. Тысячи часов при температуре до 500° С в общем мало сказываются на прочности САП, потому что взаимодействие окисных частиц и алюминиевой матрицы мало меняется после нагрева. Сплавы же алюминия при таком испытании совершенно теряют прочность.

САП не нуждается в закалке, по коррозионной стойкости он близок к чистому алюминию. По



Були искусственного рубина, выращенная из окиси алюминия на аппарате конструкции советского ученого С. К. Попова. Такие кристаллы нужны часовой промышленности и лазерной технике

электропроводности и теплопроводности этот материал ближе к чистому алюминию, чем стареющие сплавы такой же прочности. Характерная особенность САП — адсорбция огромного количества влаги разветвленной поверхностью окисленных частиц.

Поэтому САП необходимо хорошо дегазировать в вакууме, нагревая материал до точки плавления алюминия. Из САП изготовляют поршни двигателей, работающих при температуре до 400 и даже 450° С, материал этот перспективен для судостроения и химического машиностроения.

Заканчивая рассказ о применении алюминия как конструкционного материала, надо упомянуть и о его спеченных сплавах с кремнием, никелем, железом, хромом, цирконием. Они называются САС — по первым буквам слов «спеченный алюминиевый сплав». Сплавы имеют низкий коэффициент линейного расширения, и это позволяет использовать их в сочетании со сталью в механизмах и приборах. У обычного же алюминия коэффициент линейного расширения примерно вдвое выше, чем у стали, и это вызывает большие напряжения, искажения размеров и нарушения прочности.

Рассказать об элементе № 13 можно, конечно же, гораздо больше, чем о металле алюминии. С «биографией» элемента № 13 связана судьба многих научных проблем и открытий, самых разных процессов и продуктов — красок, полимерных материалов, катализаторов и многих других.

И все-таки не будет ошибки, если утверждать, что металл алюминий по значимости в современной технике, в современной жизни — важнее, нежели все соединения алюминия, вместе взятые.

НЕ ТОЛЬКО ЛЕГЕНДА. Во многих популярных книгах по химии и металлургии приводится рассказ о том, что алюминий якобы был известен еще в древности. Некий изобретатель (имя его осталось неизвестным) принес одному из владык чашу из металла — очень легкого, но внешне похожего на серебро. История закончилась плачевно: изобретателя казнили, поскольку владыка боялся, как бы новый металл не обесценил его серебро.

Скорее всего, эта история — не больше чем красивая сказка. А вот некоторыми соединениями алюминия люди пользовались и в древности. И не только глиной, основу которой составляет Al_2O_3.

В «Естественной истории» Плиния Старшего упоминается, что квасцы (их формула $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) еще на рубеже старой и новой эры применяли в качестве протравы при крашении тканей. В начале нашей эры римский полководец Архелай во время войны с персами приказал обмазать деревянные башни квасцами. В результате дерево приобрело огнестойкость, и персы не смогли поджечь укрепления римлян.

АЛЮМИНОТЕРМИЯ. В 1865 г. известный русский химик Н. Н. Бекетов открыл метод восстановления металлов с помощью алюминия, получивший название алюминотермии. Сущность метода состоит в том, что при поджигании смеси окислов многих металлов с элементным алюминием происходит восстановление этих металлов. Если окисел взят в избытке, то полученный металл будет почти свободным от примеси элемента № 13. Этим методом сейчас широко пользуются при получении хрома, ванадия, марганца.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ КРИОЛИТ. Для получения алюминия электролизом необходим криолит. Этот минерал, внешне похожий на лед, позволяет намного снизить температуру плавления глинозема — сырья для производства алюминия. Состав криолита $3NaF \cdot AlF_3$. Единственное крупное месторождение этого минерала почти исчерпано, и можно сказать, что алюминиевая промышленность мира работает сейчас на синтетическом криолите. В нашей стране первые попытки получить искусственный криолит сделаны еще в 1924 г. В 1933 г. неподалеку от Свердловска вступил в строй первый криолитовый завод. Существуют два основных способа производства этого минерала — кислотный и щелочной, первый используется шире. В этом случае сырьем служит плавиковый шпат CaF_2, который обрабатывают серной кислотой и получают фтористый водород. Растворив в воде, его превращают в плавиковую кислоту, которая взаимодействует с гидроокисью алюминия. Полученную фторалюминиевую кислоту H_3AlF_6 нейтрализуют содой. В осадок выпадает мало растворимый в воде криолит.

ПЕРВЫЙ КАТАЛИЗАТОР. Уже много лет не прекращаются разговоры о катализаторах К. Циглера и Д. Натта — элементоорганических соединениях, революционизировавших производство многих полимерных материалов, прежде всего синтетических каучуков. Полимеры, полученные с помощью таких катализаторов, отличаются особенно четкой структурой и оттого — лучшими физико-химическими свойствами. Первыми катализаторами стереоспецифической полимеризации были алюминийорганические соединения.

И ВСЕ ЭТО — ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ! Алюминий давно уже перестал быть драгоценным металлом, но некоторые его соединения по-прежнему остаются драгоценными камнями. Монокристаллы окиси алюминия с небольшими добавками красящих окислов — это и ярко-красный рубин и сияющий синий сапфир — драгоценные камни первого — высшего порядка. Цвет им придают: сапфиру — ионы железа и титана, рубину — хрома. Чистая кристаллическая окись алюминия бесцветна, ее называют корундом. Алюминий входит также в состав турмалина, бесцветного лейкосапфира, желтого «восточного топаза» и многих других ценных камней. В заводских масштабах производятся искусственные корунд, сапфир и рубин, эти камни нужны не только ювелирам, но и многим отраслям современной техники. Достаточно вспомнить о рубиновых лазерах, о часах «на пятнадцати камнях», о наждаке, который делается преимущественно из корунда, получаемого в электропечах, о сапфировых окнах «Токамака» — одной из первых установок для изучения термоядерных процессов.

ТОЛЬКО ОДИН ИЗОТОП. Природный алюминий состоит только из одного «сорта» атомов — изотопа с массовым числом 27. Известны несколько искусственных радиоактивных изотопов элемента № 13, большинство из них — короткоживущие и лишь один — алюминий-26 имеет период полураспада около миллиона лет.

АЛЮМИНАТЫ. Алюминатами называют соли ортоалюминиевой H_3AlO_3 и метаалюминиевой $HAlO_2$ кислот. Среди природных алюминатов — благородная шпинель и драгоценный хризоберилл. Алюминат натрия $NaAlO_2$, образующийся при получении глинозема, применяют в текстильном производстве как протраву. В последнее время приобрели практическое значение и алюминаты редкоземельных элементов, отличающиеся высокой тугоплавкостью и характерной, во многих случаях красивой, окраской. Алюминаты лантана и самария — кремовые, европия, гадолиния и диспрозия — розовые, неодима — сиреневые, празеодима — желтые. Эти материалы считаются перспективными в производстве специальной керамики и оптических стекол, а также в ядерной энергетике: некоторые редкоземельные элементы отличаются исключительно высокой способностью к захвату тепловых нейтронов. Подробнее об этом — в рассказах о лантаноидах.

УЧИТЕЛЬ — ОБ УЧЕНИКЕ. «...Я считаю, что сделал открытие: открыл человека. В 1880 году вскоре после моего возвращения из Японии, где я преподавал четыре года химию, я обратил внимание на шестнадцатилетнего паренька. Этот юноша приходил в лабораторию, чтобы за несколько центов купить стеклянные трубки,

пробирки или еще что-нибудь в этом роде. Я ничего не знал об этом мальчике, но часто думал, что, возможно, он станет ученым — ведь он занимается исследованиями в те годы, когда другие подростки проводят время только в играх и развлечениях. Этот подросток и был Чарльз М. Холл, человек, в 23 года открывший метод выделения алюминия из руд.

Чарльз поступил в колледж, и после того как он прошел часть обязательного курса, я забрал его к себе в лабораторию. Как-то, беседуя со студентами, я сказал: «Изобретатель, которому удастся разработать дешевый способ получения алюминия и сделать алюминий металлом массового потребления, окажет большую услугу человечеству и заслужит славу выдающегося ученого».

Я услышал, как, обернувшись к одному из своих сокурсников, Чарльз сказал: «Я займусь этим металлом». И он принялся за работу. Он испробовал множество методов, но все безуспешно. Наконец, Холл остановился на электролизе. Я отдал ему старые, ненужные приборы и батареи. Те из вас, кто видел электрические батареи, рассмеялись бы при виде того, что смог соорудить Холл из разных чашек с кусками угля. Но ток мы получили такой, какой нам был нужен.

Вскоре после этого Холл закончил колледж и забрал это сооружение к себе. Он устроил свою лабораторию в лесу неподалеку от дома, упорно продолжал свои опыты и часто рассказывал мне о результатах.

Нужно было найти растворитель для окиси алюминия — основного алюминиевого сырья. И через шесть месяцев Холл установил, что окисел хорошо растворим в расплаве фтористого алюмината натрия $3NaF \cdot AlF_3$.

Однажды утром Холл вбежал ко мне с радостным возгласом: «Профессор, я получил его!» На протянутой ладони лежало двенадцать маленьких шариков алюминия, самого первого алюминия, полученного электролизом. Это произошло 23 февраля 1886 года».

Это рассказ профессора Иветта, перепечатанный нами из сборника «Вспышка гения», составленного по первоисточникам американским ученым А. Гарретом.

АЛЮМИНИЙ В РАКЕТНОМ ТОПЛИВЕ. При сгорании алюминия в кислороде и фторе выделяется много тепла. Поэтому его используют как присадку к ракетному топливу. Ракета «Сатурн», к примеру, сжигала за время полета 36 т алюминиевого порошка. Идею использования металлов в качестве компонента ракетного топлива впервые высказал Ф. А. Цандер.

КРЕМНИЙ



Чем знаменит кремний? Во-первых, этот элемент — второй по распространенности на Земле после кислорода. Масса земной коры более чем на четверть — 27,6% — состоит из кремния.

Во-вторых, этот элемент — ближайший аналог углерода со всеми, как говорится, вытекающими отсюда последствиями.

Очевидно, с этих точек зрения и стоит рассматривать кремний — достаточно обыкновенный и достаточно необыкновенный элемент.

Природные соединения

«Показывают мне,— писал в одной из своих популярных книг академик А. Е. Ферсман,— самые разнообразные предметы: прозрачный шар, сверкающий на солнце чистотой холодной ключевой воды, красивый, пестрого рисунка агат, яркой игры многоцветный опал, чистый песок на берегу моря, тонкую, как шелковинка, нитку из плавленого кварца или жароупорную посуду из него, красиво ограненные груды горного хрусталя, таинственный рисунок фантастической яшмы, окаменелое дерево, превращенное в камень, грубо обработанный наконечник стрелы древнего человека... все это одно и то же химическое соединение элементов кремния и кислорода».

Как ни разнообразен этот перечень, он, конечно, не исчерпывает многообразия природных соединений кремния. Начнем, однако, с упомянутых. «Грубо обработанный наконечник стрелы древнего человека» был сработан из кремня. А что такое кремень? Современный человек видел эти наконечники, равно, как и кремневые ружья, разве только в историческом музее. «Кремни», вставляемые в зажигалки курильщиков, ни внешне, ни по составу нимало не похожи на те кремни. Впрочем, многие из нас в детстве высекали искры, ударяя камешком о камешек, и скорее всего, тогда в наших руках были настоящие кремни.



Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848) — выдающийся шведский химик и минералог, продолживший труды Ломоносова, Лавуазье, Дальтона. Ему удалось первому выделить элементный кремний. В 1814 г. Берцелиус ввел современные обозначения химических элементов первыми буквами их латинских или греческих названий

Так что такое кремень? Химик на этот вопрос ответит буквально по Ферсману: двуокись кремния, кремнезем. Возможно, при этом добавит, что кремнезем кремня — аморфный, в отличие от кристаллического кремнезема кварцевого песка и горного хрусталя, и что часть химиков считает кремень кристаллогидратом $m\,SiO_2 \cdot n\,H_2O$.

Геолог на тот же вопрос ответит иначе, но тоже в общем-то буднично: минеральное образование, распространенное и мало интересное, пласты и «желваки» кремня обычно залегают среди известняков и меловых отложений...

И лишь гуманитарий-историк отзовется, должен отозваться, о кремне восторженно, ибо именно кремень — невзрачный и не очень прочный камень — помог в свое время человеку стать Человеком. Каменный век — век кремневых орудий труда. Причиной тому не только и не столько распространенность и доступность кремня, сколько способность его при сколе образовывать острые режущие кромки.

Обратимся теперь к кристаллическим аналогам кремня: «красиво ограненные груды горного хрусталя», «чистый песок на берегу моря»... Разница между ними небольшая, по существу лишь в размерах и примесях. Чистый песок — чистая кристаллическая двуокись кремния. Чистой воды горный хрусталь — то же самое. И что еще очень

важно, оба эти вещества — полимеры, неорганические полимеры.

Одним из первых предположение о полимерном строении двуокиси кремния высказал Дмитрий Иванович Менделеев. Именно этим обстоятельством объяснял он нелетучесть и тугоплавкость веществ состава SiO_2 или, правильнее, $(SiO_2)_n$. Рентгеноструктурные исследования наших дней подтвердили правильность этой догадки. Установлено, что кристаллический кремнезем представляет собой трехмерный сетчатый полимер. Цепочка кремнекислородных тетраэдров очень прочна, связь кремния с кислородом намного прочнее, чем, например, связь между атомами углерода в цепях органических полимеров. Кремнекислородным цепям хватает и гибкости, но в мире минералов они образуют жесткие сплетения в виде пространственных решеток и сеток, которые хрупки, неподатливы при механической обработке. Чтобы кремнекислородные цепочки остались гибкими, эластичными, их нужно изолировать одну от другой, окружить другими атомами или группами атомов. Это сделали химики, синтезировавшие

Кристаллы искусственного кварца, выращенного в промышленных условиях. Спичечный коробок, поставленный рядом,— свидетельство внушительных размеров искусственных кристаллов



многочисленные ныне кремнийорганические полимеры, речь о которых ниже. Впрочем, и природа дала великолепный образец волокнистого по структуре полимерного соединения кислорода и кремния — это асбест.

Сегодня очень непросто ответить на детский вопрос, какая из разновидностей кристаллической двуокиси кремния — песок или горный хрусталь — важнее для современного человека. Если брать в расчет только природный горный хрусталь, запасы которого практически исчерпаны, то ответ однозначен: конечно, песок. Из кварцевого песка делают кварцевое стекло, а из него — превосходную лабораторную посуду, баллоны ламп специального назначения и многое другое. Горный же хрусталь — не только поделочный материал, он и пьезоэлектрик. Он нужен радиотехнике во все возрастающих количествах, и вряд ли возможно было бы быстрое развитие этой отрасли, если бы люди не научились выращивать крупнокристаллический искусственный кварц в виде монокристаллов.

В 30-х годах Александр Евгеньевич Ферсман писал: «Через несколько десятков лет геологи не будут больше с опасностью для жизни взбираться на вершины Альп, Урала или Кавказа в погоне за кристаллами, не будут добывать их в безводных пустынях Южной Бразилии или в наносах Мадагаскара. Я уверен, что мы будем по телефону заказывать нужные куски кварца на государственном кварцевом заводе». Кварцевые заводы появились даже раньше, чем предсказывал ученый. Они выпускают кристаллы кварца, ничем не уступающие природному горному хрусталю, в количествах, достаточных не только для радиоэлектронной промышленности, не только для оптики, но и для украшений. Сомневающимся в этом утверждении рекомендуем обратиться в ближайший от их дома ювелирный магазин.

Кремний — элементный

Мы умышленно ограничили рассказ о природных соединениях кремния тремя веществами и одним, по существу, соединением. Обо всем в коротком очерке все равно не расскажешь, а соединения с кислородом — самые важные. Вернемся, однако, собственно к кремнию.

Несмотря на распространенность в природе, этот элемент открыли сравнительно поздно. В 1825 г. выдающийся шведский химик и минералог Йенс Якоб Берцелиус сумел в двух реакциях выделить не очень чистый аморфный кремний в виде коричневого порошка. Для этого он восстановил металлическим калием газообразное вещество, известное ныне как тетрафторид кремния SiF_4, и кроме того, провел такую реакцию: $K_2SiF_6+4K \rightarrow 6KF+Si$.

Новый элемент был назван силицием (от латинского silex — кремень). Русское название этого элемента появилось спустя девять лет, в 1834 г., и благополучно дожило, в отличие, скажем, от «буротвора», до наших дней.

Кремний, как и углерод, образует различные аллотропические модификации. Кристаллический кремний так же мало похож на аморфный, как алмаз на графит. Это твердое вещество серо-стального цвета с металлическим блеском и гранецентрированной кристаллической решеткой того же типа, что у алмаза. Впрочем, аморфный кремний, как выяснилось, тоже не аморфный, а мелкокристаллический.

Первый промышленный способ производства кремния, изобретенный во второй половине XIX в. известным русским химиком Н. Н. Бекетовым, основан на восстановлении четыреххлористого кремния $SiCl_4$ парообразным цинком. Технически чистый кремний (95—98% Si) сейчас получают главным образом восстановлением кремнезема в электрической дуге между графитовыми электродами. Используется до сих пор изобретенный еще в прошлом веке способ восстановления кремнезема коксом в электрических печах. Этот способ также дает технический кремний, нужный металлургии как раскислитель, связывающий и удаляющий из металла кислород, и как легирующая добавка, повышающая прочность и коррозионную стойкость сталей и многих сплавов на основе цветных металлов. Впрочем, здесь важно «не переборщить»: избыток кремния может привести к хрупкости.

Не отошел в прошлое и бекетовский способ получения кремния (в реакции между парами цинка и тетрахлоридом кремния — летучей бесцветной жидкостью с температурой кипения всего 57,6° С). Это один из способов получения высокочистого полупроводникового кремния, о котором определенно наслышаны читатели этой книги.

Полагают, что при абсолютном нуле идеально чистый и идеально правильный монокристаллический кремний должен быть идеальным электроизолятором. Но идеаль-

ная чистота так же недостижима, как и абсолютный нуль. В нашем случае это, что называется, к добру. Не идеальный, а просто высокочистый и сверхчистый кремний стал важнейшим полупроводниковым материалом. При температуре, отличной от абсолютного нуля, в нем возникает собственная проводимость, причем носителями электрического тока являются не только свободные электроны, но и так называемые дырки — места, покинутые электронами.

Вводя в сверхчистый кремний те или иные легирующие добавки (в микроколичествах; обычно это делается с помощью ионно-лучевых установок), в нем создают проводимость того или иного типа. Добавки элементов третьей группы менделеевской таблицы ведут к созданию дырочной проводимости, а пятой — электронной. Что значат для нас сегодня полупроводники, объяснять, вероятно, излишне. Расскажем лучше вкратце о способах получения полупроводникового кремния.

Один из этих способов упомянут выше. Заметим только, что реакцию высокочистых паров цинка с очень чистым четыреххлористым кремнием проводят при температуре 950° С в трубчатом реакторе, изготовленном из плавленого кварца. Элементный кремний образуется в виде игольчатых кристаллов, которые потом измельчают и промывают соляной кислотой, разумеется, тоже весьма чистой. Затем следует еще одна ступень очистки — зонная плавка, и лишь после нее поликристаллическую кремниевую массу превращают в монокристаллы.

Есть и другие реакции, в которых получают высокочистый полупроводниковый кремний. Это восстановление водородом трихлорсилана $SiHCl_3$ или четыреххлористого кремния $SiCl_4$ и термическое разложение моносилана, гидрида кремния SiH_4 или тетраиодида SiJ_4. В последнем случае разложение соединения происходит на разогретой до 1000° С танталовой ленте. Дополнительная очистка зонной плавкой следует после каждой из этих реакций.

В полупроводниковом кремнии содержание примесей крайне мало — 10^{-5}—10^{-6}% и даже меньше.

Кремнийорганика

Первое органическое соединение, содержащее кремний, было получено еще в 1845 г. в реакции этилового спирта с четыреххлористым кремнием: $SiCl_4+4C_2H_5OH \rightarrow Si(OC_2H_5)_4+4HCl$. Но это не был первый синтез кремнийорганического соединения в том смысле, какой вкладывает в это понятие современная химическая номенклатура. Кремнийорганическими сейчас признают лишь те соединения, в которых есть связь углерод — кремний. Так что первое кремнийорганическое соединение — тетраэтилсилиций $Si(C_2H_5)_4$ — было получено лишь в 1863 г.

Конечно, в то время никто не предполагал, что спустя 100 лет кремнийорганика разовьется в самостоятельную и важную ветвь химической науки, что кремнийорганические соединения, особенно полимерные, станут первостепенно важны для многих видов промышленности, для транспорта и строительства, даже для быта.

Опытная хозяйка перед стиркой смажет руки силиконовым кремом, который предохранит их не только от воды, но и от разъедающего действия соды или стирального порошка. Сдавая в чистку платье или костюм, мы охотно доплачиваем за несминаемую складку и за «пропитку», благодаря которой платье будет меньше грязниться. И в том и в другом случае нашу одежду на фабрике химической чистки обработают кремнийорганическими жидкостями...

Этот же раздел химической науки подарил нам самые теплостойкие и в то же время самые морозостойкие синтетические каучуки. Температурный интервал работоспособности кремнийорганических каучуков от —80 до +260° С, и эти каучуки уже давно существуют не в виде экзотических лабораторных образцов, а в виде массовой промышленной продукции.

Для современной электротехники очень важны кремнийорганические лаки, представляющие собой растворы кремнийорганических полимеров. Они обладают отличными электроизоляционными свойствами, устойчивы к атмосферным воздействиям, перепадам температур, солнечной радиации. Вот лишь один пример эффективности подобных материалов в технике. До внедрения кремнийорганических лаков изоляция электродвигателя врубовой машины в условиях шахты служила в среднем 5 месяцев. Когда в качестве изоляции стали применять кремнийорганический лак, срок службы двигателя до первого ремонта вырос до 3 лет.

Подобных примеров можно привести десятки, и число их будет множиться с каждым годом: появляются новые



Академик К. А. Андрианов (1904—1978) первым в мире получил кремнийорганические полимеры — полиорганосилоксаны. Под его руководством проведены работы по синтезу термостойких кремнийорганических полимеров и материалов на их основе, нашедших широкое применение во многих отраслях промышленности

вещества, в состав которых наряду с кремнием и традиционными элементами органического мира входят алюминий, титан и другие металлы. Каждый привносит в молекулу что-то свое, и на каком-то этапе количество переходит в качество.

Многие известные ученые работали и продолжают работать в этой области химии. Советскую школу кремнийоргаников основал академик К. А. Андрианов, который еще в 1937 г. получил первые в мире кремнийорганические полимеры — полиорганосилоксаны.

Кремний и жизнь

В обзорной статье о кремнии, написанной еще лет десять назад, такой раздел был бы необязателен. Слишком мало знала наука о роли кремния в жизни высших животных и человека. Известно было, что кремний (его двуокись) составляет основу скелетов у некоторых морских организмов — радиолярий, диатомей, некоторых губок, морских звезд. Известно также, что он нужен растениям: от злаков и осоки до пальм и бамбука. Чем жестче стебель растения, тем больше в его золе находят кремния. Растения, как и морские животные, берут кремний из воды. И в пресной, и в соленой воде растворено около 3 мг/л кремния (в виде кремниевых кислот и их солей). Роль же

кремния в жизни высших животных и человека долгое время оставалась неясной. Было широко распространено мнение о биологической инертности и бесполезности соединений кремния.

Но, с другой стороны, давно известно серьезное заболевание — силикоз, вызываемое длительным вдыханием пыли, содержащей свободную двуокись кремния. Некоторые кремнийорганические соединения — арилсилатроны оказались токсичными для всех теплокровных животных.

И в то же время известно, что в человеческом организме кремний есть практически повсеместно, больше всего — в костях, коже, соединительной ткани, а также в некоторых железах. При переломах костей содержание кремния в месте перелома возрастает почти в 50 раз. Минеральные воды с высоким содержанием кремния (например, известная кавказская вода «Джермук») оказывают благотворное влияние на здоровье людей, особенно пожилых.

Нельзя сказать, что роль кремния в жизни выяснена уже окончательно — скорее, наоборот: появление новой информации все больше осложняет картину. Синтезом и исследованием биологически активных соединений кремния сейчас заняты во многих лабораториях мира. Очень активно работают над комплексом проблем, который кратко можно назвать так же, как названа эта глава, т. е. кремний и жизнь, сотрудники Иркутского института органической химии во главе с членом-корреспондентом Академии наук СССР М. Г. Воронковым. В одной из своих статей он писал: «Уже имеющиеся многочисленные наблюдения позволяют прийти к заключению о необходимости широких и тщательных исследований (в том числе на молекулярном уровне) роли кремния в живых организмах и изыскания возможностей использовать соединения этого элемента для лечения и профилактики различных заболеваний и травм, а также для борьбы со старением». Пояснения здесь, наверное, требует лишь последний тезис. Дело в том, что установлены возрастные особенности кремниевого обмена в организме: с возрастом содержание этого элемента в костной ткани, артериях, коже существенно уменьшается...

Этот раздел наших знаний об элементе № 14 еще не стал сводом общепринятых, устоявшихся истин. Но, очевидно,

именно здесь проходит в наши дни передний край борьбы за познание кремния — ближайшего аналога углерода, жизненно важного элемента.

КОРОТКО ОБ ИЗОТОПАХ. Природный кремний состоит из трех изотопов с массовыми числами 28, 29 и 30. Преобладает (92,27%) легкий изотоп — кремний-28. Известны также несколько радиоактивных изотопов кремния; долгоживущий лишь один кремний-32 с периодом полураспада около 710 лет.

БОЛЬШЕ ВСЕГО — В СИЛИКАТАХ. Во всех природных соединениях кремний связан с кислородом. На долю кремнезема (во всех его разновидностях) приходится около 12% массы земной коры. Намного больше доля силикатов и алюмосиликатов: 75% массы земной коры составлено из этих соединений кремния, кислорода и других элементов, в первую очередь алюминия.

ФЕРРОСИЛИЦИЙ. Сплав кремния с железом — ферросилиций широко используется в черной металлургии и для изготовления кислотоупорных изделий. Этот сплав готовят, прокаливая смесь двуокиси кремния, угля и железной руды в доменных или электрических печах. На ферросилиций с 15% Si не действуют большинство кислот; правда, он подвержен разрушению соляной кислотой. Чтобы ферросилиций был устойчив к действию и этой кислоты, нужно, чтобы в нем было не меньше 50% Si.

КАРБОРУНД — СОПЕРНИК АЛМАЗА. Это соединение, как и многие карбиды, отличается прочностью, твердостью, жаропрочностью и химической стойкостью. По твердости кристаллы SiC уступают лишь алмазу и боразону, но поскольку карбид кремния значительно дешевле, его широко применяют для обработки твердых материалов. Получают карборунд в реакции кварцевого песка с углем, проходящей в электрической печи при температуре около 2000° С. Чистый карборунд бесцветен, ему, как и кремнию, свойственны качества полупроводника. А еще это единственное соединение, в котором есть связь кремний — углерод и которое тем не менее не относят к кремнийорганическим соединениям. Очевидно, потому, что вообще все карбиды считаются неорганическими соединениями.

СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ. На спутниках, луноходах, космических кораблях и станциях установлены солнечные батареи, преобразующие в электричество лучистую энергию Солнца. В них работают кристаллы полупроводниковых материалов и в первую очередь кремния. При поглощении кванта света в таком кристалле освобождаются электроны. Если такие кристаллы составят довольно внушительных размеров панели, то нетрудно соединить проводником освещенный и неосвещенный участки. По проводнику потечет ток. Кремниевые преобразователи солнечной энергии в электрическую уже работают не только в космосе, но и на земле. А в павильоне «Космос» на ВДНХ их может увидеть каждый.

СТЕКЛА, СТЕКЛА, СТЕКЛА... Перефразируя И. А. Крылова, можно сказать: «Что стекла разны, всякий знает». Что без стекла современному человеку пришлось бы худо,— тоже. Что в составе подавляющего большинства стекол есть двуокись кремния, тоже, пожалуй, знают почти все. А вот соотношение различных окислов в составе различных стекол известно лишь химикам. В «нормальном» стекле 75,3% SiO_2, в бутылочном — 73, оконном — 72, электроламповом — всего 69,4%. Зато в высокопрочном стекле «пирекс», отличающемся также повышенной химической стойкостью, двуокиси кремния 80,9% — больше, чем в любом другом стекле, кроме, конечно, кварцевого.

И РАСТВОРИМОЕ СТЕКЛО. Самый распространенный клей — силикатный, он же растворимое стекло, метасиликат натрия Na_2SiO_3. Это знает каждый школьник, но это не совсем верно. В растворимом стекле наряду с Na_2SiO_3 содержатся и более сложные силикаты натрия. Помутнение силикатного клея — результат отщепления части молекул SiO_2. Этот клей плохо пристает к резине, потому его лучше держать в сосуде с резиновой, а не корковой или тем более стеклянной пробкой.

КРЕМНИЙ В ГАЗАХ. Некоторые соединения кремния газообразны при обычных условиях. Во-первых, это его тетрафторид — бесцветный газ с резким запахом, который переходит в жидкое состояние лишь при температуре —77° С под давлением 2 атм. Газообразны и два простейших кремневодорода — моносилан SiH_4, аналог метана, и дисилан Si_2H_6, аналог этана. Оба эти газа чрезвычайно легко окисляются и обладают малоприятными запахами.

ЧТО ТАКОЕ АМЕТИСТ. Среди веществ состава SiO_2 немало поделочных и полудрагоценных камней. Знаменитый лиловый аметист — это природный, окрашенный примесью марганца горный хрусталь. При нагревании до 300—350° С аметисты необратимо обесцвечиваются или даже желтеют. А аметисты, обесцвеченные рентгеновским излучением, способны восстановить свою изначальную окраску.

ФОСФОР



«...Да! Это была собака, огромная, черная, как смоль. Но такой собаки еще никто из нас, смертных, не видывал. Из ее отверстой пасти вырывалось пламя, глаза метали искры, по морде и загривку переливался мерцающий огонь. Ни в чьем воспаленном мозгу не могло возникнуть видение более страшное, более омерзительное, чем это адское существо, выскочившее на нас из тумана... Страшный пес, величиной с молодую львицу. Его огромная пасть все еще светилась голубоватым пламенем, глубоко сидящие дикие глаза были обведены огненными кругами.

Я дотронулся до этой светящейся головы и, отняв руку, увидел, что мои пальцы тоже засветились в темноте. Фосфор,— сказал я».

Узнали? Артур Конан-Дойл. «Собака Баскервилей».

Вот в какой скверной истории оказался замешан элемент № 15.

Еще одна скверная история

Более трехсот лет отделяют нас от того момента, когда гамбургский алхимик Геннинг Бранд открыл новый элемент — фосфор. Подобно другим алхимикам, Бранд пытался отыскать эликсир жизни или философский камень, с помощью которых старики молодеют, больные выздоравливают, а неблагородные металлы превращаются в золото. Не забота о благе людском, а корысть руководила Брандом. Об этом свидетельствуют факты из истории единственного настоящего открытия, сделанного этим алхимиком.

В ходе одного из опытов он выпарил мочу, смешал остаток с углем, песком и продолжил выпаривание. Вскоре в реторте образовалось вещество, светившееся в темноте. Правда, kaltes Feuer (холодный огонь), или «мой огонь», как Бранд его называл, не превращал свинец в золото и не изменял облика старых людей, но то, что полученное вещество светилось без подогрева, было необычно и ново.

Этим свойством нового вещества Бранд не замедлил

воспользоваться. Он стал показывать фосфор различным привилегированным лицам, получая от них подарки и деньги. Хранить тайну получения фосфора было нелегко, и вскоре Бранд продал ее дрезденскому химику И. Крафту. Число демонстраторов фосфора увеличилось, когда рецепт его изготовления стал известен И. Кункелю и К. Кирхмейеру. В 1680 г. независимо от предшественников новый элемент был получен знаменитым английским физиком и химиком Робертом Бойлем. Но вскоре Бойль умер, а его ученик А. Ганквиц изменил чистой науке и вновь возродил «фосфорную спекуляцию». Лишь в 1743 г. А. Маркграф отыскал более совершенный способ получения фосфора и опубликовал свои данные для всеобщего сведения. Это событие положило конец брандовскому бизнесу и послужило началом серьезного изучения фосфора и его соединений.

На первом, пятидесятилетнем этапе истории фосфора, кроме открытия Бойля, лишь одно событие отмечено историей науки: в 1715 г. Генсинг установил наличие фосфора в мозговой ткани. После опытов Маркграфа история элемента, приобретшего много лет спустя номер 15, стала историей многих больших открытий.

Хронология этих открытий

В 1769 г. Ю. Ган доказал, что в костях содержится много фосфора. То же самое подтвердил через два года знаменитый шведский химик К. Шееле, предложивший способ получения фосфора из золы, образующейся при обжиге костей.

Еще несколькими годами позже Ж. Л. Пруст и М. Клапрот, исследуя различные природные соединения, доказали, что фосфор широко распространен в земной коре, главным образом в виде фосфата кальция.

Больших успехов в изучении свойств фосфора достиг в начале 70-х годов XVIII в. великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье. Сжигая фосфор с другими веществами в замкнутом объеме воздуха, Лавуазье доказал, что фосфор — самостоятельный элемент, а воздух имеет сложный состав и слагается по крайней мере из двух компонентов — кислорода и азота. «Таким образом он впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистической форме стояла на голове». Так Ф. Энгельс писал

о работах Лавуазье в предисловии ко второму тому «Капитала».

В 1799 г. Дондональд доказал, что соединения фосфора необходимы для нормального развития растений.

В 1839 г. другой англичанин, Лауз, впервые получил суперфосфат — фосфорное удобрение, легко усвояемое растениями.

В 1847 г. немецкий химик Шреттер, нагревая белый фосфор без доступа воздуха, получил новую разновидность (аллотропную модификацию) элемента № 15 — красный фосфор, а уже в XX в., в 1934 г., американский физик П. Бриджмен, изучая влияние высоких давлений на разные вещества, выделил похожий на графит черный фосфор. Таковы основные вехи в истории элемента № 15. Теперь проследим, что последовало за каждым из этих открытий.

«В 1715 году Генсинг установил наличие фосфора в мозговой ткани... В 1769 году Ган доказал, что в костях содержится много фосфора»

Фосфор — аналог азота. Хотя физические и химические свойства этих элементов очень сильно различаются, есть у них и общее, в частности то, что оба эти элемента совершенно необходимы животным и растениям. Академик А. Е. Ферсман называл фосфор «элементом жизни и мысли», и это определение вряд ли можно отнести к категории литературных преувеличений. Фосфор обнаружен буквально во всех органах зеленых растений: в стеблях, корнях, листьях, но больше всего его в плодах и семенах. Растения накапливают фосфор и снабжают им животных.

В организме животных фосфор сосредоточен главным образом в скелете, мышцах и нервной ткани.

Из продуктов человеческого питания особенно богат фосфором желток куриных яиц.

Тело человека содержит в среднем около 1,5 кг элемента № 15. Из этого количества 1,4 кг приходится на кости, около 130 г — на мышцы и 12 г — на нервы и мозг. Почти все важнейшие физиологические процессы, происходящие в нашем организме, связаны с превращениями фосфорорганических веществ. В состав костей фосфор входит главным образом в виде фосфата кальция. Зубная эмаль — это тоже соединение фосфора, которое по составу и кристаллическому строению соответствует важнейшему минералу фосфора апатиту $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$.

Естественно, что, как и всякий жизненно необходимый элемент, фосфор совершает в природе круговорот. Из почвы его берут растения, от растений этот элемент попадает в организмы человека и животных. В почву фосфор возвращается с экскрементами и при гниении трупов. Фосфоробактерии переводят органический фосфор в неорганические соединения.

Однако в единицу времени из почвы выводится значительно больше фосфора, чем поступает в почву. Мировой урожай сейчас ежегодно уносит с полей больше 3 млн. т фосфора.

Естественно, что для получения устойчивых урожаев этот фосфор должен быть возвращен в почву, и потому нет ничего удивительного в том, что мировая добыча фосфоритной руды сейчас составляет значительно больше 100 млн. т в год.

«...Пруст и Клапрот доказали, что фосфор широко распространен в земной коре, главным образом в виде фосфата кальция»

В земной коре фосфор встречается исключительно в виде соединений. Это главным образом малорастворимые соли ортофосфорной кислоты; катионом чаще всего служит ион кальция.

На долю фосфора приходится 0,08% веса земной коры. По распространенности он занимает 13-е место среди всех элементов. Фосфор содержится не менее чем в 190 минералах, из которых главнейшие: фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$, фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ с примесями.

Реже встречаются вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, монацит $(Ce, La)PO_4$, амблигонит $LaAl(PO_4)F$, трифилит $Li(Fe, Mn)PO_4$ и еще реже ксенотим YPO_4 и торбернит $Cu(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 12H_2O$.

Минералы фосфора делятся на первичные и вторичные. Из первичных особенно распространены апатиты, часто встречающиеся среди пород магматического происхождения. Эти минералы образовались в момент становления земной коры.

В отличие от апатитов фосфориты залегают среди пород осадочного происхождения, образовавшихся в результате отмирания живых существ. Это вторичные минералы.

В виде фосфидов железа, кобальта, никеля фосфор встречается в метеоритах. Разумеется, этот распространенный элемент есть и в морской воде ($6 \cdot 10^{-6}$%).

«Лавуазье доказал, что фосфор — самостоятельный химический элемент...»

Фосфор — неметалл (то, что раньше называли металлоид) средней активности. На наружной орбите атома фосфора находятся пять электронов, причем три из них не спарены. Поэтому он может проявлять валентности 3−, 3+ и 5+.

Для того чтобы фосфор проявлял валентность 5+, необходимо какое-либо воздействие на атом, которое бы превратило в неспаренные два спаренных электрона последней орбиты.

Фосфор часто называют многоликим элементом. Действительно, в разных условиях он ведет себя по-разному, проявляя то окислительные, то восстановительные свойства. Многоликость фосфора — это и его способность находиться в нескольких аллотропных модификациях.

Пожалуй, самая известная модификация элемента № 15 — мягкий, как воск, белый или желтый фосфор. Это ее открыл Бранд, и благодаря ее свойствам элемент получил свое имя: по-гречески «фосфор» значит светящийся, светоносный. Молекула белого фосфора состоит из четырех атомов, построенных в форме тетраэдра. Плотность 1,83, температура плавления 44,1° С. Белый фосфор ядовит, легко окисляется. Растворим в сероуглероде, жидких аммиаке и SO_2, бензоле, эфире. В воде почти не растворяется.

При нагревании без доступа воздуха выше 250° С белый фосфор превращается в красный. Это уже полимер, но не очень упорядоченной структуры. Реакционная способность у красного фосфора значительно меньше, чем у белого. Он не светится в темноте, не растворяется в сероуглероде, не ядовит *. Плотность его намного больше, структура мелкокристаллическая.

Менее известны другие, еще более высокомолекулярные модификации фосфора — фиолетовый, коричневый и черный, отличающиеся одна от другой молекулярным весом и степенью упорядоченности макромолекул. Черный фосфор, впервые полученный П. Бриджменом в условиях больших давлений (200 тыс. атм при температуре 200° С), скорее напоминает графит, чем белый или красный фосфор. Эти модификации — лабораторная экзотика и в отличие от белого и красного фосфора практического применения пока не нашли.

* Всегда содержит небольшие количества белого фосфора, вследствие чего может оказаться ядовитым.

Кстати, о применениях элементного фосфора; главные его потребители — производство спичек, металлургия, химические производства. В недавнем прошлом часть получаемого элементного фосфора расходовалась на военных предприятиях, его использовали для приготовления дымовых и зажигательных составов.

Металлурги обычно стремятся избавиться от примеси фосфора в металле — он ухудшает механические свойства, но иногда фосфор вводят в сплавы умышленно. Это делается, когда нужно, чтобы при затвердевании металл немного расширился и точно воспринял очертания формы. Широко используется фосфор и в химии. Часть его идет на приготовление хлоридов фосфора, нужных при синтезе некоторых органических препаратов; стадия производства элементного фосфора есть и в некоторых технологических схемах производства концентрированных фосфорных удобрений.

Теперь о его соединениях.

Фосфорный ангидрид P_2O_5 — превосходный осушитель, жадно поглощающий воду из воздуха и других веществ. Содержание P_2O_5 — основной критерий ценности всех фосфорных удобрений.

Фосфорные кислоты, в первую очередь ортофосфорная H_3PO_4, используются в основной химической промышленности. Соли фосфорных кислот — это прежде всего фосфорные удобрения (о них разговор особый) и фосфаты щелочных металлов, необходимые для производства моющих средств.

Галогениды фосфора (главным образом хлориды PCl_3 и PCl_5) используются в промышленности органического синтеза.

Из соединений фосфора с водородом наиболее известен фосфин PH_3 — сильно ядовитый бесцветный газ с чесночным запахом.

Среди соединений фосфора особое место принадлежит фосфорорганическим соединениям. Большинство их обла-

дает биологической активностью. Поэтому одни фосфорорганические соединения используются как лекарства, другие — как средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

Самостоятельный класс веществ составили фосфонитрилхлориды — соединения фосфора с азотом и хлором. Мономер фосфонитрилхлорида способен к полимеризации. С ростом молекулярного веса меняются свойства веществ этого класса, в частности заметно уменьшается их растворимость в органических жидкостях. Когда молекулярный вес полимера достигает нескольких тысяч, получается каучукоподобное вещество — единственный пока каучук, в составе которого совсем нет углерода. Дальнейший рост молекулярного веса приводит к образованию твердых пластмассоподобных веществ. «Безуглеродный каучук» обладает значительной термостойкостью: он начинает разрушаться лишь при 350° С.

«В 1839 г. англичанин Лауз впервые получил суперфосфат — фосфорное удобрение, легко усвояемое растениями»

Чтобы растения могли усваивать фосфор, он должен находиться в составе растворимого соединения. Чтобы получить эти соединения, фосфат кальция и серную кислоту смешивают в таких соотношениях, чтобы на одну грамм-молекулу фосфата приходилось две грамм-молекулы кислоты. В результате взаимодействия образуются сульфат и растворимый дигидрофосфат кальция: $Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4+Ca(H_2PO_4)_2$. Смесь этих двух солей известна под названием суперфосфата. В этой смеси сульфат кальция с точки зрения агрохимии — балласт, однако его обычно не отделяют, так как эта операция требует больших затрат и сильно удорожает удобрение. В простом суперфосфате содержится всего 14—20% P_2O_5.

Более концентрированное фосфорное удобрение — двойной суперфосфат. Его получают при взаимодействии фосфата кальция с фосфорной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

В двойном суперфосфате содержится 40—50% P_2O_5. По сути, его правильнее было бы называть тройным: он в три раза богаче фосфором, чем простой суперфосфат.

Иногда в качестве фосфорного удобрения используется преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, который получается при взаимодействии фосфорной кислоты с гидроокисью или с карбонатом кальция.

В этом удобрении 30—35% P_2O_5.

Фосфор содержат и некоторые комбинированные удобрения, например диамофос $(NH_4)_2HPO_4$, содержащий также и азот.

С разведанными запасами фосфорного сырья в нашей стране, как и во всем мире, дело обстоит не совсем благополучно. Академик С. И. Вольфкович с трибуны IX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии говорил: «Если сырьевая база азотной промышленности — воздушный океан, вода и природный газ — не ограничивает масштабов нового строительства, а разведанные к настоящему времени залежи калийных солей обеспечивают развитие производства калийных удобрений более чем на тысячелетие, то изученных к настоящему времени запасов отечественного фосфорного сырья при намеченных больших объемах производства удобрений хватит всего на несколько десятилетий».

В целом, это утверждение справедливо и для наших дней, несмотря на то, что масштабы производства фосфорных удобрений значительно выросли: в 1980 г. в СССР произведено больше 30 млн. т фосфатных удобрений и 4,4 млн. т фосфоритной муки — в 1965 г. было соответственно 8,04 и 3,24 млн. т.

Фосфор и сегодня остается лимитирующим элементом агрохимии, хотя возможности для дальнейшего расширения производства фосфорных удобрений есть. Много дополнительного фосфора можно будет получить при комплексной переработке минерального сырья, донных морских отложений и более детальной геологической разведке. Следовательно, особых оснований для пессимизма у нас нет, тем более что по учтенным запасам фосфорных руд СССР занимает первое место в мире. Тем не менее, искать новые месторождения, разрабатывать способы получения фосфорных удобрений из более бедных руд необходимо. Необходимо для будущего, потому что фосфор — «элемент жизни и мысли» — будет нужен человечеству всегда.

ИЗОТОПЫ ФОСФОРА. Природный фосфор в отличие от подавляющего большинства элементов состоит только из одного изотопа ^{31}P. В ядерных реакциях синтезировано несколько короткоживущих радиоактивных изотопов элемента № 15. Один из них — фосфор-30 оказался вообще первым изотопом, полученным искусственным путем. Это его получили в 1934 г. Фредерик и Ирен Жолио-Кюри при облучении алюминия альфа-частицами. Фосфор-30 имеет период полураспада 2,55 минуты и, распадаясь, излучает позитроны («положительные электроны»). Сейчас известны шесть радиоактивных изотопов фосфора. Наиболее долгоживущий из них ^{33}P имеет период полураспада 25 дней. Изотопы фосфора применяются главным образом в биологических исследованиях.

НАЧАЛО СУПЕРФОСФАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. Первое в мире промышленное производство суперфосфата было организовано в 1842 г. в Англии. В России подобные предприятия появились в 1868 и 1871 гг. До революции в нашей стране было построено всего шесть суперфосфатных заводов, их общая производительность не превышала 50 тыс. т в год. В годы первой мировой войны, иностранной интервенции и гражданской войны четыре завода из шести вышли из строя, и в 1918 г. в нашей стране было выпущено всего 2,8 тыс. т суперфосфата. А всего через 20 лет, в 1938 г., по производству фосфорных удобрений Советский Союз занял первое место в Европе и второе место в мире. Сейчас доля нашей страны в мировом производстве фосфоритной руды и фосфорных удобрений составляет примерно четвертую часть.

СВИДЕТЕЛЬСТВУЕТ Д. Н. ПРЯНИШНИКОВ. «...Как бы правильно ни хранился и применялся навоз, он не может веряуть почве того, чего он сам не содержит, т. е. крупной доли фосфора, отчужденного из хозяйства в продаяном зерне, костях животных, в молоке и пр.; таким образом, почва постепенно, но неуклонно теряет свой фосфор (или по крайней мере его усвояемую часть), и за известным пределом фосфор попадает в положение того «минимального фактора», которого наиболее недостает для получения хорошего урожая, как это совершенно правильно было подмечено еще Либихом». (Из статьи «О значении фосфатов для нашего земледелия и о расширении возможности непосредственного применения фосфоритов», 1924).

АПАТИТЫ ЗАПОЛЯРЬЯ. В 1926 г. А. Е. Ферсманом и его сотрудниками были открыты огромные запасы апатита на Кольском полуострове. Спустя много лет академик А. Е. Ферсман писал об этом месторождении: «...зеленый искристый апатит с серым нефелином образует сплошную стену в 100 м. На 25 км протягивается

этот замечательный пояс хибинских тундр, огибая их кольцом. Исследования показали, что апатитовая руда уходит в глубину даже ниже поверхности океана, и около двух миллиардов тонн этих ценнейших ископаемых накоплено здесь в Хибинах, не имея себе равных нигде в мире» («Занимательная минералогия», 1937). На базе этого месторождения был построен горнохимический комбинат «Апатит» им. С. М. Кирова. Незадолго до войны было открыто еще одно очень крупное месторождение фосфорного сырья — фосфориты Кара-Тау в Казахстане. Фосфориты есть и в других районах нашей страны, в частности в Подмосковье. Но лучшее сырье для производства фосфорных удобрений до сих пор дает апатитовый «пояс хибинских тундр».

КАК ВЫГЛЯДИТ АПАТИТ. Вновь обратимся к «Занимательной минералогии». «Апатит — это фосфорнокислый кальций, но внешний вид его такой разнообразный и странный, что недаром старые минералоги назвали его апатитом, что значит по-гречески «обманщик»: то это прозрачные кристаллики, до мелочей напоминающие берилл или даже кварц, то это плотные массы, неотличимые от простого известняка, то это радиально-лучистые шары, то порода зернистая и блестящая, как крупнозернистый мрамор».

КТО ЖЕ ПЕРВЫЙ? Французский историк Ф. Гефер утверждает, что общепринятое мнение, будто фосфор впервые получен алхимиком Г. Брандом в 1669 г., неверно. По его данным, фосфор умели получать еще в XII в. арабские алхимики, причем технология получения фосфора у них была такая же, как у Бранда: выпаривание мочи и нагревание сухого остатка с углем и песком. Если так, то человечество знакомо с элементом № 15 почти 800 лет.

КРАСНЫЙ И ФИОЛЕТОВЫЙ. Самые известные модификации фосфора — белая и красная, обе они используются в промышленности. Прочие разновидности элемента № 15 — фиолетовый, коричневый, черный фосфор — можно встретить только в лабораториях. Но фиолетовый фосфор стал известен людям намного раньше, чем красный. Русский ученый А. А. Мусин-Пушкин впервые получил его еще в 1797 г. В некоторых книгах можно встретить утверждение, что красный и фиолетовый фосфор — одно и то же. Но эти разновидности отличаются не только цветом. Кристаллы фиолетового фосфора крупнее. Красный фосфор получается при нагревании белого в замкнутом объеме уже при 250° С, а фиолетовый — только при 500° С.

«СВЕТЯЩИЙСЯ МОНАХ». Из воспоминаний академика С. И. Вольфковича: «Фосфор получался в электрической печи,

установленной в Московском университете на Моховой улице. Так как эти опыты проводились тогда в нашей стране впервые, я не предпринял тех предосторожностей, которые необходимы при работе с газообразным фосфором — ядовитым, самовоспламеняющимся и светящимся голубоватым цветом элементом. В течение многих часов работы у электропечи часть выделяющегося газообразного фосфора настолько пропитала мою одежду и даже ботинки, что когда ночью я шел из университета по темным, не освещенным тогда улицам Москвы, моя одежда излучала голубоватое сияние, а из-под ботинок (при трении их о тротуар) высекались искры.

За мной каждый раз собиралась толпа, среди которой, несмотря на мои объяснения, немало было лиц, видевших во мне «новоявленного» представителя потустороннего мира. Вскоре среди жителей района Моховой и по всей Москве из уст в уста стали передаваться фантастические рассказы о «светящемся монахе»...

ЧУДЕСА БЕЗ ЧУДЕС. Церковь не раз пользовалась белым фосфором для одурачивания верующих. Известны, как минимум, два вида «чудес», к которым причастно это вещество. Чудо первое: свеча, загорающаяся сама. Делается это так: на фитиль наносят раствор фосфора в сероуглероде, растворитель довольно быстро испаряется, а оставшиеся на фитиле крупинки фосфора окисляются кислородом воздуха и самовоспламеняются. Чудо второе: «божественные» надписи, вспыхивающие на стенах. Тот же раствор, те же реакции. Если раствор достаточно насыщен, то надписи сначала светятся, а затем вспыхивают и исчезают.

ФОСФОРОРГАНИКА И ЖИЗНЬ. О роли фосфорорганических соединений в важнейших биохимических реакциях организма написаны многие тома. В любом учебнике биохимии эти вещества не только многократно упоминаются, но и подробно описываются. Без фосфорорганических соединений не мог бы идти процесс обмена углеводов в ткани мозга. Фосфорсодержащий фермент фосфорилаза способствует не только распаду, но и синтезу полисахаридов в мозгу. В процессе окисления углеводов в ткани мозга важную роль играют дифосфопиридиннуклеотид и неорганический фосфат. Другой важнейший процесс — сокращение мышц поддерживается энергией, выделяющейся при реакциях с участием аденозинфосфатов. При сокращении мышцы молекула аденозинтрифосфата (АТФ) распадается на аденозиндифосфат и неорганическую фосфорную кислоту. При этом освобождается много энергии (8—11 ккал/моль). О важнейшей роли этих веществ свидетельствует и тот факт, что в мышечной ткани всегда поддерживается постоянный уровень АТФ.

СЕРА



Сера — одно из немногих веществ, которыми уже несколько тысяч лет назад оперировали первые «химики». Она стала служить человечеству задолго до того, как заняла в таблице Менделеева клетку под № 16.

Об одном из самых древних (хотя и гипотетических!) применений серы рассказывают многие старинные книги. Как источник тепла при термообработке грешников серу живописуют и Новый и Ветхий заветы. И если книги такого рода не дают достаточных оснований для археологических раскопок в поисках остатков райских кущ или геенны огненной, то их свидетельство о том, что древние были знакомы с серой и некоторыми ее свойствами, можно принять на веру.

Одна из причин этой известности — распространенность самородной серы в странах древнейших цивилизаций. Месторождения этого желтого горючего вещества разрабатывались греками и римлянами, особенно в Сицилии, которая вплоть до конца прошлого века славилась в основном серой.

С древнейших времен серу использовали для религиозно-мистических целей, ее зажигали при различных церемониях и ритуалах. Но так же давно элемент № 16 приобрел и вполне мирские назначения: серой чернили оружие, ее употребляли при изготовлении косметических и лекарственных мазей, ее жгли для отбелки тканей и для борьбы с насекомыми. Добыча серы значительно увеличилась после того, как был изобретен черный порох. Ведь сера (вместе с углем и селитрой) — непременный его компонент.

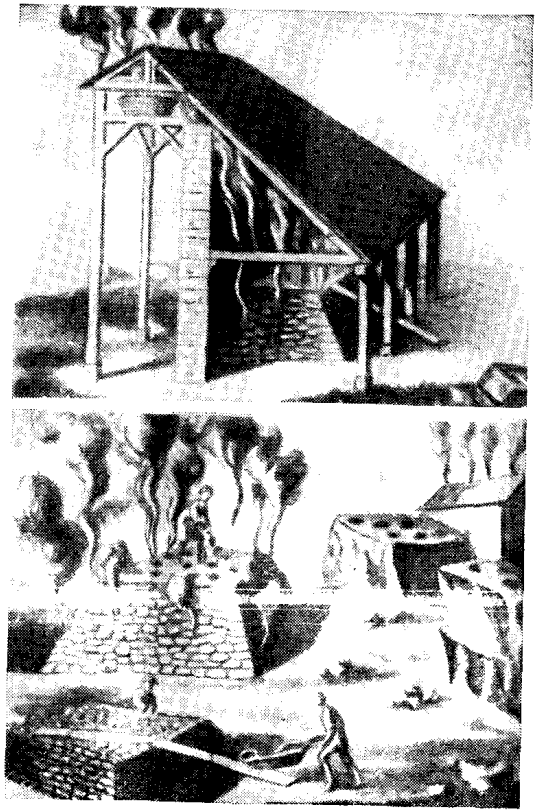
И сейчас пороховое производство потребляет часть добываемой серы, правда весьма незначительную. В наше время сера — один из важнейших видов сырья для многих химических производств. И в этом причина непрерывного роста мирового производства серы.

Происхождение серы

Большие скопления самородной серы встречаются не так уж часто. Чаще она присутствует в некоторых рудах. Руда самородной серы — это порода с вкраплениями серы.

Когда образовались эти вкрапления — одновременно с сопутствующими породами или позже? От ответа на этот вопрос зависит направление поисковых и разведочных работ. Но, несмотря на тысячелетия общения с серой, человечество до сих пор не имеет однозначного ответа. Существует несколько теорий, авторы которых придерживаются противоположных взглядов.

Теория сингенеза (т. е. одновременного образования серы и вмещающих пород) предполагает, что образование самородной серы происходило в мелководных бассейнах. Особые бактерии восстанавливали сульфаты, растворенные в воде, до сероводорода, который поднимался вверх, попадал в окислительную зону и здесь химическим путем или при участии других бактерий окислялся до элементной серы. Сера осаждалась на дно, и впоследствии содержащий серу ил образовал руду.



Обжиг пиритов. Гравюра из энциклопедии XVII в.

Теория эпигенеза (вкрапления серы образовались позднее, чем основные породы) имеет несколько вариантов. Самый распространенный из них предполагает, что подземные воды, проникая сквозь толщи пород, обогащаются сульфатами. Если такие воды соприкасаются с месторождениями нефти или природного газа, то ионы сульфатов восстанавливаются углеводородами до сероводорода. Сероводород поднимается к поверхности и, окисляясь, выделяет чистую серу в пустотах и трещинах пород.

В последние десятилетия находит все новые подтверждения одна из разновидностей теории эпигенеза — теория метасоматоза (в переводе с греческого «метасоматоз» означает «замещение»). Согласно ей в недрах постоянно происходит превращение гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и ангидрита $CaSO_4$ в серу и кальцит $CaCO_3$. Эта теория создана в 1935 г. советскими учеными Л. М. Миропольским и Б. П. Кротовым. В ее пользу говорит, в частности, такой факт.

В 1961 г. в Ираке было открыто месторождение Мишрак. Сера здесь заключена в карбонатных породах, которые образуют свод, поддерживаемый уходящими вглубь опорами (в геологии их называют крыльями). Крылья эти состоят в основном из ангидрита и гипса. Такая же картина наблюдалась на отечественном месторождении Шор-Су.

Геологическое своеобразие этих месторождений можно объяснить только с позиций теории метасоматоза: первичные гипсы и ангидриты превратились во вторичные карбонатные руды с вкраплениями самородной серы. Важно не только соседство минералов — среднее содержание серы в руде этих месторождений равно содержанию химически связанной серы в ангидрите. А исследования изотопного состава серы и углерода в руде этих месторождений дали сторонникам теории метасоматоза дополнительные аргументы.

Но есть одно «но»: химизм процесса превращения гипса в серу и кальцит пока не ясен, и потому нет оснований считать теорию метасоматоза единственно правильной. На Земле и сейчас существуют озера (в частности, Серное озеро близ Серноводска), где происходит сингенетическое отложение серы и сероносный ил не содержит ни гипса, ни ангидрита.

Все это означает, что разнообразие теорий и гипотез о происхождении самородной серы — результат не только

и не столько неполноты наших знаний, сколько сложности явлений, происходящих в недрах. Еще из элементарной школьной математики все мы знаем, что к одному результату могут привести разные пути. Этот закон распространяется и на геохимию.

Добыча серы

Серные руды добывают разными способами — в зависимости от условий залегания. Но в любом случае приходится уделять много внимания технике безопасности. Залежам серы почти всегда сопутствуют скопления ядовитых газов — соединений серы. К тому же нельзя забывать о возможности ее самовозгорания.

Добыча руды открытым способом происходит так. Шагающие экскаваторы снимают пласты пород, под которыми залегает руда. Взрывами рудный пласт дробят, после чего глыбы руды отправляют на обогатительную фабрику, а оттуда — на сероплавильный завод, где из концентрата извлекают серу. Методы извлечения различны. О некоторых из них будет рассказано ниже. А здесь уместно кратко описать скважинный метод добычи серы из-под земли, позволивший Соединенным Штатам Америки и Мексике стать крупнейшими поставщиками серы.

В конце прошлого века на юге Соединенных Штатов были открыты богатейшие месторождения серной руды. Но подступиться к пластам было непросто: в шахты (а именно шахтным способом предполагалось разрабатывать месторождение) просачивался сероводород и преграждал доступ к сере. Кроме того, пробиться к сероносным пластам мешали песчаные плавуны. Выход нашел химик Герман Фраш, предложивший плавить серу под землей и через скважины, подобные нефтяным, выкачивать ее на поверхность. Сравнительно невысокая (меньше 120° С) температура плавления серы подтверждала реальность идеи Фраша. В 1890 г. начались испытания, приведшие к успеху.

В принципе установка Фраша очень несложна: труба в трубе. В пространство между трубами подается перегретая вода и по нему идет в пласт. А по внутренней, обогреваемой со всех сторон, трубе поднимается расплавленная сера. Современный вариант установки Фраша дополнен третьей — самой узкой трубой. Через нее в скважину подается сжатый воздух, который помогает поднять расплавленную серу на поверхность. Одно из основных достоинств метода Фраша — в том, что он позволяет уже на первой стадии добычи получить сравнительно чистую серу. При разработке богатых руд этот метод весьма эффективен.

Раньше считалось, что метод подземной выплавки серы применим только в специфических условиях «соляных куполов» тихоокеанского побережья США и Мексики. Однако опыты, проведенные в Польше и СССР, опровергли это мнение. В Польше этим методом уже добывают большое количество серы; в 1968 г. пущены первые серные скважины и в СССР.

А руду, полученную в карьерах и шахтах, приходится перерабатывать (часто с предварительным обогащением), используя для этого различные технологические приемы.

Известно несколько методов получения серы из серных руд: пароводяные, фильтрационные, термические, центрифугальные и экстракционные.

Термические методы извлечения серы — самые старые. Еще в XVIII в. в Неаполитанском королевстве выплавляли серу в кучах — «сольфатарах». До сих пор в Италии выплавляют серу в примитивных печах — «калькаронах». Тепло, необходимое для выплавления серы из руды, получают, сжигая часть добытой серы. Процесс этот малоэффективен, потери достигают 45%.

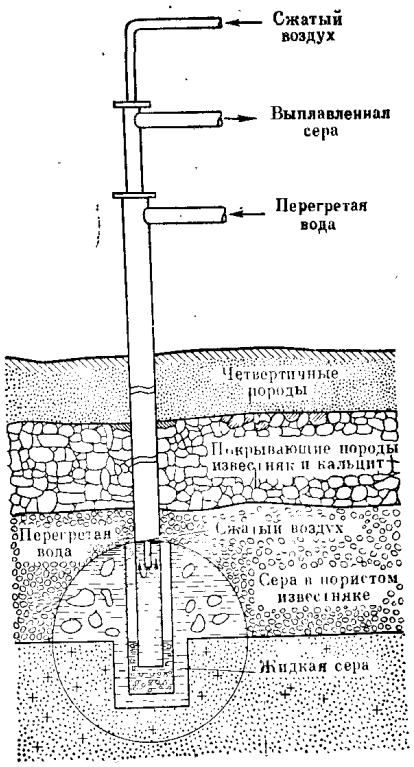


Схема добычи серы по методу Г. Фраша. По наружной трубе в пласт подается перегретая вода, по внутренней напорной трубе поднимается подпираемая водой расплавленная сера. Самая тонкая труба служит для подачи в пласт сжатого воздуха

Италия стала родиной и пароводяных методов извлечения серы из руд. В 1859 г. Джузеппе Джилль получил патент на свой аппарат — предшественник нынешних автоклавов. Автоклавный метод (значительно усовершенствованный, конечно) используется и сейчас во многих странах.

В автоклавном процессе обогащенный концентрат серной руды, содержащий до 80% серы, в виде жидкой пульпы с реагентами подается насосами в автоклав. Туда же под давлением подается водяной пар. Пульпа нагревается до 130° С. Сера, содержащаяся в концентрате, плавится и отделяется от породы. После недолгого отстоя выплавленная сера сливается. Затем из автоклава выпускаются «хвосты» — взвесь пустой породы в воде. Хвосты содержат довольно много серы и вновь поступают на обогатительную фабрику.

В России автоклавный способ был впервые применен инженером К. Г. Паткановым в 1896 г.

Современные автоклавы — это огромные аппараты высотой с четырехэтажный дом. Такие автоклавы установлены, в частности, на сероплавильном заводе Роздольского горно-химического комбината в Прикарпатье.

На некоторых производствах, например на крупном серном комбинате в Тарнобжеге (Польша), пустую породу отделяют от расплавленной серы на специальных фильтрах. Метод разделения серы и пустой породы на центрифугах разработан в нашей стране. Словом, «руду золотую (точнее — золотистую) отделять от породы пустой» можно по-разному.

В последнее время все большее внимание уделяется скважинным геотехнологическим способам добычи серы. На Язовском месторождении в Прикарпатье серу — классический диэлектрик плавят под землей токами высокой частоты и выкачивают на поверхность через скважины, как в методе Фраша. Ученые Института горно-химического сырья предложили способ подземной газификации серы. По этому способу серу поджигают в пласте, а на поверхность выкачивают сернистый газ, который идет на производство серной кислоты и других полезных продуктов.

По-разному и удовлетворяют свои потребности в сере разные страны. Мексика и США используют в основном метод Фраша. Италия, занимающая по добыче серы третье место среди капиталистических государств, продолжает

добывать и перерабатывать (разными методами) серные руды сицилийских месторождений и провинции Марке. У Японии есть значительные запасы серы вулканического происхождения. Франция и Канада, не имеющие самородной серы, развили крупное производство ее из газов. Нет собственных серных месторождений и в Англии и ФРГ. Свои потребности в серной кислоте они покрывают за счет переработки серусодержащего сырья (преимущественно пирита), а элементную серу импортируют из других стран.

Советский Союз и социалистические страны полностью удовлетворяют свои потребности благодаря собственным источникам сырья. После открытия и освоения богатых Прикарпатских месторождений СССР и Польша значительно увеличили производство серы. Эта отрасль промышленности продолжает развиваться. В последние годы построены новые крупные предприятия на Украине, реконструированы старые комбинаты на Волге и в Туркмении, расширено производство серы из природного газа и отходящих газов.

Кристаллы и макромолекулы

В том, что сера — самостоятельный химический элемент, а не соединение, первым убедился великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье в XVIII в.

С тех пор представления о сере как элементе изменились не очень сильно, но значительно углубились и дополнились.

Сейчас известно, что элемент № 16 состоит из смеси четырех устойчивых изотопов с массовыми числами 32, 33, 34 и 36. Это типичный неметалл.

Лимонно-желтые кристаллы чистой серы полупрозрачны. Форма кристаллов не всегда одинакова. Чаще всего встречается ромбическая сера (наиболее устойчивая модификация). В эту модификацию при комнатной (или близкой к комнатной) температуре превращаются все прочие модификации. Известно, например, что при кристаллизации из расплава (температура плавления серы 119,5° С) сначала получаются игольчатые кристаллы (моноклинная форма). Но эта модификация неустойчива, и при температуре 95,6° С она переходит в ромбическую. Подобный процесс происходит и с другими модификациями серы.

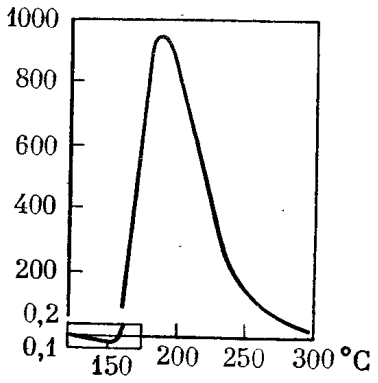
Напомним известный опыт — получение пластической серы.

Если расплавленную серу вылить в холодную воду, образуется эластичная, во многом похожая на резину масса. Ее можно получить и в виде нитей. Но проходит несколько дней, и масса перекристаллизуется, становится жесткой и ломкой.

Молекулы кристаллов серы всегда состоят из восьми атомов (S_8), а различие в свойствах модификаций серы объясняется полиморфизмом — неодинаковым строением кристаллов. Атомы в молекуле серы построены в замкнутый цикл, образующий своеобразный венец. При плавлении связи в цикле рвутся, и циклические молекулы превращаются в линейные.

Необычному поведению серы при плавлении даются различные толкования. Одно из них — такое. При температуре от 155 до 187°, по-видимому, происходит значительный рост молекулярного веса, это подтверждается многократным увеличением вязкости. При 187° С вязкость расплава достигает чуть ли не тысячи пуаз, получается почти твердое вещество. Дальнейшей рост температуры приводит к уменьшению вязкости (молекулярный вес падает). При 300° С сера вновь переходит в текучее состояние, а при 444,6° С закипает.

У паров серы с повышением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \xrightarrow{(800°C} \rightarrow S_2$. При 1700° С пары серы одноатомны.



Изменение вязкости серы (в пуазах) при нагревании. Плавление происходит при 112—120° С (в зависимости от чистоты образца, модификации, давления паров). При постепенном повышении температуры до 155° С вязкость расплава становится все меньше, но затем в интервале 155—187° С она возрастает в тысячи раз. Затем снова наступает спад. Необычному поведению серы при плавлении дают разные объяснения. Одно из них приведено в главе «Кристаллы и макромолекулы»

Коротко о соединениях серы

По распространенности элемент № 16 занимает 15-е место. Содержание серы в земной коре составляет 0,05% по весу. Это немало.

К тому же сера химически активна и вступает в реакции с большинством элементов. Поэтому в природе сера встречается не только в свободном состоянии, но и в виде разнообразных неорганических соединений. Особенно распространены сульфаты (главным образом щелочных и щелочноземельных металлов) и сульфиды (железа, меди, цинка, свинца). Сера есть и в ископаемых углях, сланцах, нефти, природных газах, в организмах животных и растений.

При взаимодействии серы с металлами, как правило, выделяется довольно много тепла. В реакциях с кислородом сера дает несколько окислов, из них самые важные SO_2 и SO_3 — ангидриды сернистой H_2SO_3 и серной H_2SO_4 кислот. Соединение серы с водородом — сероводород H_2S — очень ядовитый зловонный газ, всегда присутствующий в местах гниения органических остатков. Земная кора в местах, расположенных близ месторождений серы, часто содержит довольно значительные количества сероводорода. В водном растворе этот газ обладает кислотными свойствами. Хранить его растворы на воздухе нельзя, он окисляется с выделением серы:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S.$$

Сероводород — сильный восстановитель. Этим его свойством пользуются во многих химических производствах.

Для чего нужна сера

Среди вещей, окружающих нас, мало таких, для изготовления которых не нужны были бы сера и ее соединения. Бумага и резина, эбонит и спички, ткани и лекарства, косметика и пластмассы, взрывчатка и краска, удобрения и ядохимикаты — вот далеко не полный перечень вещей и веществ, для производства которых нужен элемент № 16. Для того чтобы изготовить, например, автомобиль, нужно израсходовать около 14 кг серы. Можно без преувеличения сказать, что промышленный потенциал страны довольно точно определяется потреблением серы.

За недостатком места мы коротко перечислим лишь несколько отраслей производства, в которых не обойтись без элемента № 16 в виде простого вещества.

Значительную часть мировой добычи серы поглощает бумажная промышленность (соединения серы помогают выделить целлюлозу). Для того чтобы произвести 1 т целлюлозы, нужно затратить более 100 кг серы. Много элементной серы потребляет и резиновая промышленность — для вулканизации каучуков.

В сельском хозяйстве сера применяется как в элементном виде, так и в различных соединениях. Она входит в состав минеральных удобрений и препаратов для борьбы с вредителями. Наряду с фосфором, калием и другими элементами сера необходима растениям. Впрочем, бóльшая часть вносимой в почву серы не усваивается ими, но помогает усваивать фосфор. Серу вводят в почву вместе с фосфоритной мукой. Имеющиеся в почве бактерии окисляют ее, образующиеся серная и сернистая кислоты реагируют с фосфоритами, и в результате получаются фосфорные соединения, хорошо усваиваемые растениями.

Однако основной потребитель серы — химическая промышленность. Примерно половина добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты. Чтобы получить 1 т H_2SO_4, нужно сжечь около 300 кг серы. А роль серной кислоты в химической промышленности сравнима с ролью хлеба в нашем питании.

Значительное количество серы (и серной кислоты) расходуется при производстве взрывчатых веществ и спичек. Чистая, освобожденная от примесей сера нужна для производства красителей и светящихся составов.

Соединения серы находят применение в нефтехимической промышленности. В частности, они необходимы при производстве антидетонаторов, смазочных веществ для аппаратуры сверхвысоких давлений; в охлаждающих маслах, ускоряющих обработку металла, содержится иногда до 18% серы.

Перечисление примеров, подтверждающих первостепенную важность элемента № 16, можно было бы продолжить, но «нельзя объять необъятное». Поэтому вскользь упомянем, что сера необходима и таким отраслям промышленности, как горнодобывающая, пищевая, текстильная, и — поставим точку.

*

Наш век считается веком «экзотических» материалов — трансурановых элементов, титана, полупроводников и так далее. Но внешне непритязательный, давно известный элемент № 16 продолжает оставаться абсолютно необходимым. Подсчитано, что в производстве 88 из 150 важнейших химических продуктов используют либо саму серу, либо ее соединения. Это ли не свидетельство первостепенной важности элемента № 16? Элемента, древнего как мир...

ИЗ ДРЕВНИХ И СРЕДНЕВЕКОВЫХ КНИГ. «Сера применяется для очищения жилищ, так как многие держатся мнения, что запах и горение серы могут предохранить от всяких чародейств и прогнать всякую нечистую силу».

Плиний Старший.
«Естественная история». I в. н. э.

«Если травы чахлы, бедны соками, а ветви и листва деревьев имеют окраску тусклую, грязную, темноватую вместо блестящего зеленого цвета, это признак, что подпочва изобилует минералами, в которых господствует сера.»

«Если руда очень богата серой, ее зажигают на широком железном листе с множеством отверстий, через которые сера вытекает в горшки, наполненные доверху водой.»

«Сера входит также в состав ужасного изобретения — порошка, который может метать далеко вперед куски железа, бронзы или камня — орудие войны нового типа.»

Агрикола.
«О царстве минералов». XVI в.

КАК ИСПЫТЫВАЛИ СЕРУ в XIV ВЕКЕ. «Если ты хочешь испытать серу, хороша она или нет, то возьми кусок серы в руку и поднеси к уху. Если сера трещит так, что ты слышишь ее треск, значит она хороша; если же сера молчит и не трещит, то она нехороша...»

Этот своеобразный метод определения качества материала на слух (применительно к сере) может быть использован и сейчас. Экспериментально подтвердилось, что «трещит» только сера, содержащая не больше одного процента примесей. Иногда дело не ограничивается только треском — кусок серы раскалывается на части.

УДУШАЮЩИЙ СЕРНЫЙ ГАЗ. Как известно, выдающийся естествоиспытатель древности Плиний Старший погиб в 79 г. н. э.

при извержении вулкана. Его племянник в письме историку Тациту писал: «...Вдруг раздались раскаты грома, и от горного пламени покатились вниз черные серные пары. Все разбежались. Плиний поднялся и, опираясь на двух рабов, думал тоже уйти; но смертоносный пар окружил его со всех сторон, его колени подогнулись, он снова упал и задохся».

«Черные серные пары», погубившие Плиния, состояли, конечно, не только из парообразной серы. В состав вулканических газов входят и сероводород, и двуокись серы. Эти газы обладают не только резким запахом, но и большой токсичностью. Особенно опасен сероводород. В чистом виде он убивает человека почти мгновенно. Опасность велика даже при незначительном (порядка 0,01%) содержании сероводорода в воздухе. Сероводород тем более опасен, что он может накапливаться в организме. Он соединяется с железом, входящим в состав гемоглобина, что может привести к тяжелейшему кислородному голоданию и смерти. Сернистый газ (двуокись серы) менее токсичен, однако выпуск его в атмосферу приводил к тому, что вокруг металлургических заводов гибла вся растительность. Поэтому на всех предприятиях, производящих или использующих эти газы, вопросам техники безопасности уделяется особое внимание.

СЕРНИСТЫЙ ГАЗ И СОЛОМЕННАЯ ШЛЯПКА. Соединяясь с водой, сернистый газ образует слабую сернистую кислоту H_2SO_3, существующую только в растворах. В присутствии влаги сернистый газ обесцвечивает многие красители. Это свойство используется для отбелки шерсти, шелка, соломы. Но такие соединения, как правило, не обладают большой стойкостью, и белые соломенные шляпки со временем приобретают первоначальную грязно-желтую окраску.

НЕ АСБЕСТ, ХОТЯ И ПОХОЖ. Сернистый ангидрид SO_3 в обычных условиях представляет собой бесцветную очень летучую жидкость, кипящую при 44,8° С. Твердеет он при —16,8° С и становится очень похожим на обыкновенный лед. Но есть и другая — полимерная модификация твердого серного ангидрида (формулу его в этом случае следовало бы писать $(SO_3)_n$). Внешне она очень похожа на асбест, ее волокнистую структуру подтверждают рентгенограммы. Строго определенной точки плавления эта модификация не имеет, что свидетельствует о ее неоднородности.

ГИПС и АЛЕБАСТР. Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — один из самых распространенных минералов. Но распространенные в медицинской практике «гипсовые шины» делаются не из природного гипса, а из алебастра. Алебастр отличается от гипса только количеством

кристаллизационной воды в молекуле, его формула $2CaSO_4 \cdot H_2O$. При «варке» алебастра (процесс идет при 160—170° С в течение 1,5—2 часов) гипс теряет три четверти кристаллизационной воды, и материал приобретает вяжущие свойства. Алебастр жадно захватывает воду, при этом происходит быстрая беспорядочная кристаллизация. Разрастись кристаллики не успевают, но сплетаются друг с другом; масса, образованная ими, в мельчайших подробностях воспроизводит форму, в которой происходит твердение. Химизм происходящего в это время процесса обратен происходящему при варке: алебастр превращается в гипс. Поэтому отливка — гипсовая, маска — гипсовая, повязка — тоже гипсовая, а делаются они из алебастра.

ГЛАУБЕРОВА СОЛЬ. Соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, открытая крупнейшим немецким химиком XVII в. Иоганном Рудольфом Глаубером и названная в его честь, до сих пор широко применяется в медицине, стеклоделии, кристаллографических исследованиях. Глаубер так описывал ее: «Эта соль, если она хорошо приготовлена, имеет вид льда; она образует длинные, совершенно прозрачные кристаллы, которые растапливаются на языке, как лед. У нее вкус обыкновенной соли, без всякой едкости. Брошенная на пылающие угли, она не растрескивается с шумом, как обыкновенная кухонная соль, и не воспламеняется со взрывом, как селитра. Она без запаха и выносит любую степень жара. Ее можно применять с выгодой в медицине как снаружи, так и внутрь. Она заживляет свежие раны, не раздражая их. Это превосходное внутреннее лекарство: будучи растворена в воде и дана больному, она очищает кишки».

Минерал глауберовой соли называется мирабилитом (от латинского «mirabilis» — удивительный). Название происходит от имени, которое дал Глаубер открытой им соли; он назвал ее чудесной. Крупнейшие в мире разработки этого вещества находятся в нашей стране, чрезвычайно богата глауберовой солью вода знаменитого залива (теперь озера) Кара-Богаз-Гол.

СУЛЬФИТЫ, СУЛЬФАТЫ, ТИОСУЛЬФАТЫ... Если вы фотолюбитель, вам необходим фиксаж, т. е. натриевая соль серноватистой (тиосерной) кислоты $H_2S_2O_3$. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ (он же гипосульфит) служил поглотителем хлора в первых противогазах.

Если вы порезались во время бритья, кровь можно остановить кристаллом алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Если вы хотите побелить потолки, покрыть медью какой-либо предмет или уничтожить вредителей в саду — вам не обойтись без темно-синих кристаллов медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Если врачи порекомендовали вам очистить желудок, воспользуйтесь

зуйтесь горькой солью $MgSO_4$. (Она же придает горький вкус морской воде.)

Бумага, на которой напечатана эта книга, сделана с помощью гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$.

Широко используются также железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, хромовые квасцы $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и многие другие соли серной, сернистой и тиосерной кислот.

КИНОВАРЬ. Если в лаборатории разлили ртуть (возникла опасность отравления ртутными парами!), ее первым делом собирают, а те места, из которых серебристые капли не извлекаются, засыпают порошкообразной серой. Ртуть и сера вступают в реакцию даже в твердом состоянии — при простом соприкосновении. Образуется кирпично-красная киноварь — сульфид ртути — химически крайне инертное и безвредное вещество.

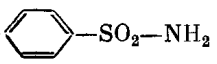
Выделить ртуть из киновари несложно. Многие другие металлы, в частности железо, вытесняют ртуть из киновари.

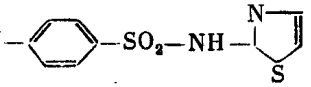
СЕРОБАКТЕРИИ. В природе постепенно происходит круговорот серы, подобный круговороту азота или углерода. Растения потребляют серу — ведь ее атомы входят в состав белка. Растения берут серу из растворимых сульфатов, а гнилостные бактерии превращают серу белков в сероводород (отсюда — отвратительный запах гниения).

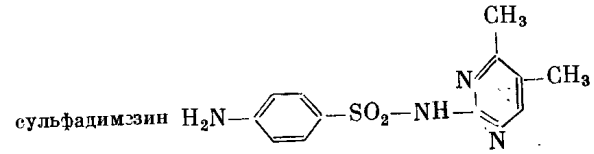
Но есть так называемые серобактерии, которым вообще не нужна органическая пища. Они питаются сероводородом, и в их организмах в результате реакции между H_2S, CO_2 и O_2 образуются углеводы и элементная сера. Серобактерии нередко оказываются переполнены крупинками серы — почти всю их массу составляет сера с очень небольшой «добавкой» органических веществ.

СЕРА — ФАРМАЦЕВТАМ. Все сульфамидные препараты — сульфидин, сульфазол, норсульфазол, сульгин, сульфадимезин, стрептоцид и другие подавляют активность многочисленных микробов. И все эти лекарства — органические соединения серы.

Вот структурные формулы некоторых из них:

белый стрептоцид 

норсульфазол 

сульфадимезин 

После появления антибиотиков роль сульфамидных препаратов несколько уменьшилась. Впрочем, и многие антибиотики можно рассматривать как органические производные серы. В частности, она обязательно входит в состав пенициллина.

Мелкодисперсная элементная сера — основа мазей, применяемых при лечении грибковых заболеваний кожи.

ЧТО МОЖНО ПОСТРОИТЬ ИЗ СЕРЫ. В 70-х годах в некоторых странах мира производство серы превысило потребности в ней. Поэтому сере стали искать новые применения, прежде всего в таких материалоемких областях, как строительство. В результате этих поисков появились серный пенопласт — как теплоизоляционный материал, бетонные смеси, в которых серой частично или полностью заменен портландцемент, покрытия для автострад, содержащие элементную серу.

ЧЕРНАЯ СЕРА. Соединение необычного состава S_4N_4 получено американскими химиками в конце 70-х годов. Это вещество получалось при взаимодействии безводного аммиака с одним из хлоридов серы. Соединение — чрезвычайно нестойкое, разлагается со взрывом, и хранят его либо при очень высоком давлении, либо под слоем бензола. В этих оранжево-красных кристаллах обнаружили черные прожилки, которые, как оказалось, состоят из элементной серы. Черная сера из тетранитрида оказалась новой аллотропной модификацией давно известного простого вещества.

НЕМЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ. В 1980 г. журнал «Письма в ЖЭТФ» опубликовал сообщение о том, что сера при высоком давлении может переходить в металлическое и даже сверхпроводящее состояние.

ХЛОР



На западе Фландрии лежит крошечный городок. Тем не менее его название известно всему миру и долго еще будет сохраняться в памяти человечества как символ одного из величайших преступлений против человечества. Этот городок — Ипр. Креси *— Ипр — Хиросима — вехи на пути превращения войны в гигантскую машину уничтожения.

...В начале 1915 г. на линии западного фронта образовался так называемый Ипрский выступ. Союзные англо-французские войска к северо-востоку от Ипра вклинились на территорию, занятую германской армией. Германское командование решило нанести контрудар и выровнять линию фронта. Утром 22 апреля, когда дул ровный норд-ост, немцы начали необычную подготовку к наступлению — они провели первую в истории войн газовую атаку. На ипрском участке фронта были одновременно открыты 6000 баллонов хлора. В течение пяти минут образовалось огромное, весом в 180 т, ядовитое желто-зеленое облако, которое медленно двигалось по направлению к окопам противника.

Этого никто не ожидал. Войска французов и англичан готовились к атаке, к артиллерийскому обстрелу, солдаты надежно окопались, но перед губительным хлорным облаком они были абсолютно безоружными. Смертоносный газ проникал во все щели, во все укрытия. Результаты первой химической атаки (и первого нарушения Гаагской конвенции 1907 г. о неприменении отравляющих веществ!) были ошеломляющими — хлор поразил около 15 тысяч человек, причем примерно 5 тысяч — насмерть. И все это — ради того, чтобы выровнять линию фронта длиной в 6 км! Спустя два месяца немцы предприняли хлорную атаку и на восточном фронте. А через два года Ипр приумножил свою печальную известность. Во время тяжелого сражения 12 июля 1917 г. в районе этого города было впервые применено отравляющее вещество, названное впоследствии ипритом. Иприт — это производное хлора, дихлордиэтилсульфид.

Об этих эпизодах истории, связанных с одним маленьким городком и одним химическим элементом, мы напомнили для того, чтобы показать, как опасен может быть элемент № 17 в руках воинствующих безумцев. Это — самая мрачная страница истории хлора.

Но было бы совершенно неверно видеть в хлоре только отравляющее вещество и сырье для производства других отравляющих веществ...

* В битве при Креси в 1346 г. английскими войсками впервые в Европе применено огнестрельное оружие.

История хлора

История элементного хлора сравнительно коротка, она ведет начало с 1774 г. История соединений хлора стара, как мир. Достаточно вспомнить, что хлористый натрий — это поваренная соль. И, видимо, еще в доисторические времена была подмечена способность соли консервировать мясо и рыбу.

Самые древние археологические находки — свидетельства использования соли человеком относятся примерно к 3—4 тысячелетию до н. э. А самое древнее описание добычи каменной соли встречается в сочинениях греческого историка Геродота (V в. до н. э.). Геродот описывает добычу каменной соли в Ливии. В оазисе Синах в центре Ливийской пустыни находился знаменитый храм бога Аммона-Ра. Поэтому-то Ливия и именовалась «Ammonia», и первое название каменной соли было «sal ammoniacum». Позднее, начиная примерно с XIII в. н. э., это название закрепилось за хлористым аммонием.

В «Естественной истории» Плиния Старшего описан метод отделения золота от неблагородных металлов при прокаливании с солью и глиной. А одно из первых описаний очистки хлористого натрия находим в трудах великого арабского врача и алхимика Джабир ибн-Хайяна (в европейском написании — Гебер).

Весьма вероятно, что алхимики сталкивались и с элементным хлором, так как в странах Востока уже в IX, а в Европе в XIII в. была известна «царская водка» — смесь соляной и азотной кислот. В выпущенной в 1668 г. книге голландца Ван-Гельмонта «Hortus Medicinae» говорится, что при совместном нагревании хлористого аммония и

азотной кислоты получается некий газ. Судя по описанию, этот газ очень похож на хлор.

Подробно хлор впервые описан шведским химиком Шееле в его трактате о пиролюзите. Нагревая минерал пиролюзит с соляной кислотой, Шееле заметил запах, характерный для царской водки, собрал и исследовал желто-зеленый газ, порождавший этот запах, и изучил его взаимодействие с некоторыми веществами. Шееле первым обнаружил действие хлора на золото и киноварь (в последнем случае образуется сулема) и отбеливающие свойства хлора.

Шееле не считал вновь открытый газ простым веществом и назвал его «дефлогистонированной соляной кислотой». Говоря современным языком, Шееле, а вслед за ним и другие ученые того времени полагали, что новый газ — это окисел соляной кислоты.

Несколько позже Бертоле и Лавуазье предложили считать этот газ окислом некоего нового элемента «мурия». В течение трех с половиной десятилетий химики безуспешно пытались выделить неведомый мурий.

Сторонником «окиси мурия» был поначалу и Дэви который в 1807 г. разложил электрическим током поваренную соль на щелочной металл натрий и желто-зеленый газ. Однако, спустя три года, после многих бесплодных попыток получить мурий Дэви пришел к выводу, что газ, открытый Шееле,— простое вещество, элемент, и назвал его chloric gas или chlorine (от греческого χλωρος — желто-зеленый). А еще через три года Гей-Люссак дал новому элементу более короткое имя — хлор. Правда, еще в 1811 г. немецкий химик Швейгер предложил для хлора другое название — «галоген» (дословно оно переводится как солерод), но это название поначалу не привилось, а впоследствии стало общим для целой группы элементов, в которую входит и хлор.

«Личная карточка» хлора

На вопрос, что же такое хлор, можно дать минимум десяток ответов. Во-первых, это галоген; во-вторых, один из самых сильных окислителей; в-третьих, чрезвычайно ядовитый газ; в-четвертых, важнейший продукт основной химической промышленности; в-пятых, сырье для производства пластмасс и ядохимикатов, каучука и искусственного волокна, красителей и медикаментов; в-шестых, вещество, с помощью которого получают титан и кремний, глицерин и фторопласт; в-седьмых, средство для очистки питьевой воды и отбеливания тканей...

Это перечисление можно было бы продолжить.

При обычных условиях элементный хлор — довольно тяжелый желто-зеленый газ с резким характерным запахом. Атомный вес хлора 35,453, а молекулярный —70,906, потому что молекула хлора двухатомна. Один литр газообразного хлора при нормальных условиях (температура 0° С и давление 760 мм ртутного столба) весит 3,214 г. При охлаждении до температуры —34,05° С хлор конденсируется в желтую жидкость (плотностью 1,56 г/см^3), а при температуре —101,6° С затвердевает. При повышенном давлении хлор можно превратить в жидкость и при более высоких температурах вплоть до +144° С. Хлор хорошо растворяется в дихлорэтане и некоторых других хлорсодержащих органических растворителях.

Элемент № 17 очень активен — он непосредственно соединяется почти со всеми элементами периодической системы. Поэтому в природе он встречается только в виде соединений. Самые распространенные минералы, содержащие хлор, галит NaCl, сильвинит KCl NaCl, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Это их в первую очередь «вина» (или «заслуга»), что содержание хлора в земной коре составляет 0,20% по весу. Для цветной металлургии очень важны некоторые относительно редкие хлорсодержащие минералы, например роговое серебро AgCl.

По электропроводности жидкий хлор занимает место среди самых сильных изоляторов: он проводит ток почти в миллиард раз хуже, чем дистиллированная вода, и в 10^{22} раз хуже серебра.

Скорость звука в хлоре примерно в полтора раза меньше, чем в воздухе.

И напоследок — об изотопах хлора.

Сейчас известны десять изотопов этого элемента, но в природе встречаются только два — хлор-35 и хлор-37. Первого примерно в три раза больше, чем второго.

Остальные восемь изотопов получены искусственно. Самый короткоживущий из них — ^{32}Cl имеет период полураспада 0,306 секунды, а самый долгоживущий — ^{36}Cl — 310 тыс. лет.

Как получают хлор

Первое, на что обращаешь внимание, попав на хлорный завод, это многочисленные линии электропередачи. Хлорное производство потребляет много электроэнергии — она нужна для того, чтобы разложить природные соединения хлора.

Естественно, что основное хлорное сырье — это каменная соль. Если хлорный завод расположен вблизи реки, то соль завозят не по железной дороге, а на баржах — так экономичнее. Соль — продукт недорогой, а расходуется ее много: чтобы получить тонну хлора, нужно примерно 1,7—1,8 т соли.

Соль поступает на склады. Здесь хранятся трех — шестимесячные запасы сырья — хлорное производство, как правило, многотоннажное.

Соль измельчают и растворяют в теплой воде. Этот рассол по трубопроводу перекачивается в цех очистки, где в огромных, высотой с трехэтажный дом баках рассол очищают от примесей солей кальция и магния и осветляют (дают ему отстояться). Чистый концентрированный раствор хлористого натрия перекачивается в основной цех хлорного производства — в цех электролиза.

В водном растворе молекулы поваренной соли превращаются в ионы Na^+ и Cl^-. Ион Cl^- отличается от атома хлора только тем, что имеет один лишний электрон. Значит, для того чтобы получить элементный хлор, необходимо оторвать этот лишний электрон. Происходит это в электролизере на положительно заряженном электроде (аноде). С него как бы «отсасываются» электроны: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$. Аноды сделаны из графита, потому что любой металл (кроме платины и ее аналогов), отбирая у ионов хлора лишние электроны, быстро корродирует и разрушается.

Существуют два типа технологического оформления производства хлора: диафрагменный и ртутный. В первом случае катодом служит перфорированный железный лист, а катодное и анодное пространства электролизера разделены асбестовой диафрагмой. На железном катоде происходит разряд ионов водорода и образуется водный раствор едкого натра. Если в качестве катода применяют ртуть, то на нем разряжаются ионы натрия и образуется амальгама натрия, которая потом разлагается водой. Получаются водород и едкий натр. В этом случае разделительная диафрагма не нужна, а щелочь получается более чистой и концентрированной, чем в диафрагменных электролизерах.

Итак, производство хлора — это одновременно производство едкого натра и водорода.

Водород отводят по металлическим, а хлор по стеклянным или керамическим трубам. Свежеприготовленный хлор насыщен парами воды и потому особенно агрессивен. В дальнейшем его сначала охлаждают холодной водой в высоких башнях, выложенных изнутри керамическими плитками и наполненных керамической насадкой (так называемыми кольцами Рашига), а затем сушат концентрированной серной кислотой. Это единственный осушитель хлора и одна из немногих жидкостей, с которыми хлор не взаимодействует.

Сухой хлор уже не так агрессивен, он не разрушает, например, стальную аппаратуру. Транспортируют хлор обычно в жидком состоянии в железнодорожных цистернах или баллонах под давлением до 10 атм.

В России производство хлора было впервые организовано еще в 1880 г. на Бондюжском заводе. Хлор получали тогда в принципе тем же способом, каким в свое время получил его Шееле — при взаимодействии соляной кислоты с пиролюзитом. Весь производимый хлор расходовался на получение хлорной извести. В 1900 г. на заводе «Донсода» впервые в России был введен в эксплуатацию цех электролитического производства хлора. Мощность этого цеха была всего 6 тыс. т в год. В 1917 г. все хлорные заводы России выпускали лишь 12 тыс. т хлора.

Зачем нужен хлор

Все многообразие практического применения хлора можно без особой натяжки выразить одной фразой: хлор необходим для производства хлорпродуктов, т. е. веществ, содержащих «связанный» хлор. А вот говоря об этих самых хлорпродуктах, одной фразой не отделаешься. Они очень разные — и по свойствам, и по назначению.

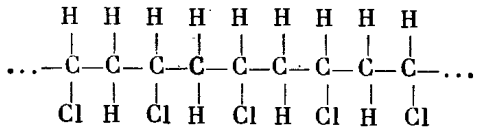
Рассказать обо всех соединениях хлора не позволяет ограниченный объем нашей статьи, но без рассказа хотя бы о некоторых веществах, для получения которых нужен хлор, наш «портрет» элемента № 17 был бы неполным и неубедительным.

Как это ни странно, много хлора тратится на производство хлоридов, хотя именно из хлорида — каменной соли — получается сам хлор. Но хлорид хлориду рознь. Многие хлориды — натрия, калия, магния, кальция, меди, серебра, ртути и т. д.— существуют в природе. Но не всегда в тех формах и в том количестве, которые нужны современной промышленности. Другие же приходится получать, воздействуя хлором на соединения соответствующих элементов ради того, чтобы таким обходным путем выделить из сырья и полупродуктов чрезвычайно важные для современной техники цветные металлы и полупроводниковые материалы.

Большинство хлоридов — твердые кристаллические вещества, а вот хлориды фосфора PCl_3, кремния $SiCl_4$, германия $GeCl_4$ — жидкости. Последние два очень важны для производства полупроводниковых кремния и германия. Тетрахлорид титана $TiCl_4$ — тоже жидкость — служит исходным продуктом для получения металлического титана, а насколько важен сейчас этот металл, вряд ли нужно объяснять.

Много хлора идет и на нужды промышленности основного органического синтеза. Широко применяются хлорированные углеводороды, не утратили значения хлорорганические инсектициды.

Если попросить любого школьника перечислить известные ему пластики, он одним из первых назовет поливинилхлорид (иначе, винипласт). С точки зрения химика, ПВХ (так часто поливинилхлорид обозначают в литературе) — это полимер, в молекуле которого на цепочку углеродных атомов «нанизаны» атомы водорода и хлора:



В этой цепочке может быть несколько тысяч звеньев.

А с потребительской точки зрения ПВХ — это изоляция для проводов и плащи-дождевики, линолеум и граммпластинки, защитные лаки и упаковочные материалы, химическая аппаратура и пенопласты, игрушки и детали приборов.

Поливинилхлорид образуется при полимеризации винилхлорида, который чаще всего получают, обрабатывая ацетилен хлористым водородом: $HC{\equiv}CH+HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl$. Существует и другой способ получения винилхлорида — термический крекинг дихлорэтана: $CH_2Cl-CH_2Cl \longrightarrow CH_2{=}CHCl+HCl$. Представляет интерес сочетание двух этих методов, когда в производстве винилхлорида по ацетиленовому способу используют HCl, выделяющийся при крекинге дихлорэтана.

Хлористый винил — бесцветный газ с приятным, несколько пьянящим эфирным запахом, легко полимеризуется. Для получения полимера жидкий винилхлорид под давлением нагнетают в теплую воду, где он дробится на мельчайшие капельки. Чтобы они не сливались, в воду добавляют немного желатины или поливинилового спирта, а чтобы начала развиваться реакция полимеризации, туда же вводят инициатор полимеризации — перекись бензоила. Через несколько часов капельки затвердевают, и образуется суспензия полимера в воде. Порошок полимера отделяют на фильтре или на центрифуге.

Полимеризация обычно происходит при температуре от 40 до 60° С, причем, чем ниже температура полимеризации, тем длиннее образующиеся полимерные молекулы.

*

Мы рассказали только о двух веществах, для получения которых необходим элемент № 17. Только о двух из многих сотен. Подобных примеров можно привести очень много. И все они говорят о том, что хлор — это не только ядовитый и опасный газ, но очень важный, очень полезный элемент.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ РАСЧЕТ. При получении хлора электролизом раствора поваренной соли одновременно получаются водород и едкий натр: $2NaCl+2H_2O=H_2+Cl_2+2NaOH$. Конечно, водород — очень важный химический продукт, но есть более дешевые и удобные способы производства этого вещества, например конверсия природного газа... А вот едкий натр получают почти исключительно электролизом растворов поваренной соли — на долю других методов приходится меньше 10%. Поскольку производства хлора и NaOH полностью взаимосвязаны (как следует из уравнения реакции, получение одной грамм-молекулы — 71 г хлора — неизменно сопровождается получением двух грамм-молекул — 80 г

электролитической щелочи), зная производительность цеха (или завода, или государства) по щелочи, можно легко рассчитать, сколько хлора он производит. Каждой тонне NaOH «сопутствуют» 890 кг хлора.

НУ И СМАЗКА! Концентрированная серная кислота — практически единственная жидкость, не взаимодействующая с хлором. Поэтому для сжатия и перекачивания хлора на заводах используют насосы, в которых роль рабочего тела и одновременно смазки выполняет серная кислота.

ПСЕВДОНИМ ФРИДРИХА ВЁЛЕРА. Исследуя взаимодействие органических веществ с хлором, французский химик XIX в. Жан Дюма сделал поразительное открытие: хлор способен замещать водород в молекулах органических соединений. Например, при хлорировании уксусной кислоты сначала один водород метильной группы замещается на хлор, затем другой, третий... Но самым поразительным было то, что по химическим свойствам хлоруксусные кислоты мало чем отличались от самой уксусной кислоты. Обнаруженный Дюма класс реакций был совершенно необъясним господствовавшими в то время электрохимической гипотезой и теорией радикалов Берцелиуса *. Берцелиус, его ученики и последователи бурно оспаривали правильность работ Дюма. В немецком журнале «Annalen der Chemie und Pharmacie» появилось издевательское письмо знаменитого немецкого химика Фридриха Вёлера под псевдонимом S. C. H. Windler (по-немецки «Schwindler» значит «лжец», «обманщик»). В нем сообщалось, что автору удалось заместить в клетчатке $(C_6H_{10}O_5)_n$ все атомы углерода, водорода и кислорода на хлор, причем свойства клетчатки при этом не изменились. И что теперь в Лондоне делают теплые набрюшники из ваты, состоящей... из чистого хлора.

ХЛОР И ВОДА. Хлор заметно растворяется в воде. При 20° С в одном объеме воды растворяется 2,3 объема хлора. Водные растворы хлора (хлорная вода) — желтого цвета. Но со временем, особенно при хранении на свету, они постепенно обесцвечиваются. Объясняется это тем, что растворенный хлор частично взаимодействует с водой, образуются соляная и хлорноватистая кислоты: $Cl_2+H_2O \longrightarrow HCl+HOCl$. Последняя неустойчива и постепенно распадается на HCl и кислород. Поэтому раствор хлора в воде постепенно превращается в раствор соляной кислоты.

* По выражению французского химика Лорана, открытие хлоруксусной кислоты было подобно метеору, который разрушил всю старую школу.

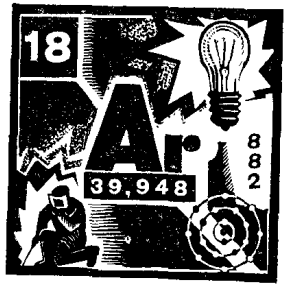
Но при низких температурах хлор и вода образуют кристаллогидрат необычного состава — $Cl_2 \cdot 5^3/_4 H_2O$. Эти зеленовато-желтые кристаллы (устойчивые только при температурах ниже 10° С) можно получить, пропуская хлор через воду со льдом. Необычная формула объясняется структурой кристаллогидрата, а она определяется в первую очередь структурой льда. В кристаллической решетке льда молекулы H_2O могут располагаться таким образом, что между ними появляются закономерно расположенные пустоты. Элементарная кубическая ячейка содержит 46 молекул воды, между которыми есть восемь микроскопических пустот. В этих пустотах и оседают молекулы хлора. Точная формула кристаллогидрата хлора поэтому должна быть записана так: $8Cl_2 \cdot 46H_2O$.

ОТРАВЛЕНИЕ ХЛОРОМ. Присутствие в воздухе уже около 0,0001% хлора раздражающе действует на слизистые оболочки. Постоянное пребывание в такой атмосфере может привести к заболеванию бронхов, резко ухудшает аппетит, придает зеленоватый оттенок коже. Если содержание хлора в воздухе составляет 0,1%, то может наступить острое отравление, первый признак которого — приступы сильнейшего кашля. При отравлении хлором необходим абсолютный покой; полезно вдыхать кислород или аммиак (нюхая нашатырный спирт), или пары спирта с эфиром. По существующим санитарным нормам содержание хлора в воздухе производственных помещений не должно превышать 0,001 мг/л, т. е. 0,00003%.

НЕ ТОЛЬКО ЯД. «Что волки жадны, всякий знает». Что хлор ядовит — тоже. Однако в небольших дозах ядовитый хлор иногда может служить и противоядием. Так, пострадавшим от сероводорода дают нюхать нестойкую хлорную известь. Взаимодействуя, два яда взаимно нейтрализуются.

АНАЛИЗ НА ХЛОР. Для определения содержания хлора пробу воздуха пропускают через поглотители с подкисленным раствором иодистого калия. (Хлор вытесняет иод, количество последнего легко определяется титрованием с помощью раствора $Na_2S_2O_3$.) Для определения микроколичеств хлора в воздухе часто применяется колориметрический метод, основанный на резком изменении окраски некоторых соединений (бензидина, ортотолуидина, метилоранжа) при окислении их хлором. Например, бесцветный подкисленный раствор бензидина приобретает желтый цвет, а нейтральный — синий. Интенсивность окраски пропорциональна количеству хлора.

АРГОН



В 1785 г. английский химик и физик Г. Кавендиш обнаружил в воздухе какой-то новый газ, необыкновенно устойчивый химически. На долю этого газа приходилась примерно одна сто двадцатая часть объема воздуха. Но что это за газ, Кавендишу выяснить не удалось.

Об этом опыте вспомнили 107 лет спустя, когда Джон Уильям Стратт (лорд Рэлей) натолкнулся на ту же примесь, заметив, что азот воздуха тяжелее, чем азот, выделенный из соединений. Не найдя достоверного объяснения аномалии, Рэлей через журнал «Nature» обратился к коллегам-естествоиспытателям с предложением вместе подумать и поработать над разгадкой ее причин...

Спустя два года Рэлей и У. Рамзай установили, что в азоте воздуха действительно есть примесь неизвестного газа, более тяжелого, чем азот, и крайне инертного химически.

Когда они выступили с публичным сообщением о своем открытии, это произвело ошеломляющее впечатление. Многим казалось невероятным, чтобы несколько поколений ученых, выполнивших тысячи анализов воздуха, проглядели его составную часть, да еще такую заметную — почти процент!

Кстати, именно в этот день и час, 13 августа 1894 г., аргон и получил свое имя, которое в переводе с греческого значит «недеятельный». Его предложил председательствовавший на собрании доктор Медан.

Между тем нет ничего удивительного в том, что аргон так долго ускользал от ученых. Ведь в природе он себя решительно ничем не проявлял! Напрашивается параллель с ядерной энергией: говоря о трудностях ее выявления, А. Эйнштейн заметил, что нелегко распознать богача, если он не тратит своих денег...

Скепсис ученых был быстро развеян экспериментальной проверкой и установлением физических констант аргона. Но не обошлось без моральных издержек: расстроенный нападками коллег (главным образом химиков) Рэлей оставил изучение аргона и химию вообще и сосредоточил



Джон Уильям Стратт, позже лорд Рэлей (1842—1919) — английский физик и химик, один из первооткрывателей аргона. Из-за трений и споров, возникших вокруг этого открытия, ученый вскоре оставил химию и полностью переключился на исследования в области оптики, акустики, теории колебаний. Им открыт закон рассеяния света, который так и называют законом Рэлея

свои интересы на физических проблемах. Большой ученый, он и в физике достиг выдающихся результатов, за что в 1904 г. был удостоен Нобелевской премии. Тогда в Стокгольме он вновь встретился с Рамзаем, который в тот же день получал Нобелевскую премию за открытие и исследование благородных газов, в том числе и аргона.

Облик «недеятельного» газа

Химическая инертность аргона (как и других газов этой группы) и одноатомность его молекул объясняются прежде всего предельной насыщенностью электронных оболочек. Тем не менее разговор о химии аргона сегодня не беспредметен.

Есть основания считать, что исключительно нестойкое соединение Hg — Ar, образующееся в электрическом разряде,— это подлинно химическое (валентное) соединение. Не исключено, что будут получены валентные соединения аргона с фтором и кислородом, которые, скорее всего, будут неустойчивыми, как нестойки и даже взрывоопасны окислы ксенона — газа, более тяжелого и явно более склонного к химическим реакциям, чем аргон.

Еще в конце прошлого века француз Вийяр, сжимая аргон под водой при 0° С, получил кристаллогидрат состава $Ar \cdot 6H_2O$, а в 20—30-х годах XX столетия Б. А. Ники-

тиным, Р. А. Франкраном и другими исследователями при повышенных давлениях и низких температурах были получены кристаллические клатратные соединения аргона с H_2S, SO_2, галогеноводородами, фенолами и некоторыми другими веществами. В 1976 г. появилось сообщение о синтезе гидрида аргона, но гидрид этот особый.

В мета-стабильном — электронно-возбужденном — состоянии аргон, как и другие благородные газы, способен образовывать короткоживущие соединения, время жизни которых измеряется пикосекундами. Но как только атом аргона возвращается из этого возбужденного состояния в основное, происходит распад этих необычных соединений. Вот пока и все успехи химии...

Из подгруппы тяжелых инертных газов аргон самый легкий. Он тяжелее воздуха в 1,38 раза. Жидкостью становится при — 185,9° С, затвердевает при — 189,4° С (в условиях нормального давления). В отличие от гелия и неона, он довольно хорошо адсорбируется на поверхностях твердых тел и растворяется в воде (3,29 $см^3$ в 100 г воды при 20° С). Еще лучше растворяется аргон во многих органических жидкостях. Зато он практически нерастворим в металлах и не диффундирует сквозь них.

Как все инертные газы, аргон диамагнитен. Это значит, что его магнитная восприимчивость отрицательна, он оказывает большее противодействие магнитным силовым линиям, чем пустота. Это свойство аргона (как и многие другие) объясняется «замкнутостью» электронных оболочек.

Под действием электрического тока аргон ярко светится, сине-голубое свечение аргона широко используется в светотехнике.

Теперь о влиянии аргона на живой организм.

При вдыхании смеси из 69% Ar, 11% азота и 20% кислорода под давлением 4 атм возникают явления наркоза которые выражены гораздо сильнее, чем при вдыхании воздуха под тем же давлением. Наркоз мгновенно исчезает после прекращения подачи аргона. Причина — в неполярности молекул аргона, повышенное же давление усиливает растворимость аргона в нервных тканях.

Биологи нашли, что аргон благоприятствует росту растений. Даже в атмосфере чистого аргона семена риса, кукурузы, огурцов и ржи выкинули ростки. Лук, морковь и салат хорошо прорастают в атмосфере, состоящей из 98% аргона и только 2% кислорода.

На Земле и во Вселенной

На Земле аргона намного больше, чем всех прочих элементов его группы, вместе взятых. Его среднее содержание в земной коре (кларк) в 14 раз больше, чем гелия, и в 57 раз больше, чем неона. Есть аргон и в воде, до 0,3 $см^3$ в литре морской и до 0,55 $см^3$ в литре пресной воды. Любопытно, что в воздухе плавательного пузыря рыб аргона находят больше, чем в атмосферном воздухе. Это потому, что в воде аргон растворим лучше, чем азот...

Главное «хранилище» земного аргона — атмосфера. Его в ней (по весу) 1,286%, причем 99,6% атмосферного аргона — это самый тяжелый изотоп — аргон-40. Еще больше доля этого изотопа в аргоне земной коры. Между тем у подавляющего большинства легких элементов картина обратная — преобладают легкие изотопы.

Причина этой аномалии обнаружена в 1943 г. В земной коре находится мощный источник аргона-40 — радиоактивный изотоп калия ^{40}K. Этого изотопа на первый взгляд в недрах немного — всего 0,0119% от общего содержания калия. Однако абсолютное количество калия-40 велико, поскольку калий — один из самых распространенных на нашей планете элементов. В каждой тонне изверженных пород 3,1 г калия-40.

Радиоактивный распад атомных ядер калия-40 идет одновременно двумя путями. Примерно 88% калия-40 подвергается бета-распаду и превращается в кальций-40. Но в 12 случаях из 100 (в среднем) ядра калия-40 не излучают, а, наоборот, захватывают по одному электрону с ближайшей к ядру К-орбиты («К-захват»). Захваченный электрон соединяется с протоном — образуется новый нейтрон в ядре и излучается нейтрино. Атомный номер элемента уменьшается на единицу, а масса ядра остается практически неизменной. Так калий превращается в аргон.

Период полураспада ^{40}K достаточно велик — 1,3 млрд. лет. Поэтому процесс образования ^{40}Ar в недрах Земли будет продолжаться еще долго, очень долго. Поэтому, хотя и чрезвычайно медленно, но неуклонно будет возрастать содержание аргона в земной коре и атмосфере, куда аргон «выдыхается» литосферой в результате вулканических процессов, выветривания и перекристаллизации горных пород, а также водными источниками.

Правда, за время существования Земли запас радиоактивного калия основательно истощился — он стал в 10 раз меньше (если возраст Земли считать равным 4,5 млрд. лет).

Соотношение изотопов $^{40}Ar : {}^{40}K$ и $^{40}Ar : {}^{36}Ar$ в горных породах легло в основу аргонного метода определения абсолютного возраста минералов. Очевидно, чем больше эти отношения, тем древнее порода. Аргонный метод считается наиболее надежным для определения возраста изверженных пород и большинства калийных минералов. За разработку этого метода профессор Э. К. Герлинг в 1963 году удостоен Ленинской премии.

Итак, весь или почти весь аргон-40 произошел на Земле от калия-40. Поэтому тяжелый изотоп и доминирует в земном аргоне.

Этим фактором объясняется, кстати, одна из аномалий периодической системы. Вопреки первоначальному принципу ее построения — принципу атомных весов — аргон поставлен в таблице впереди калия. Если бы в аргоне, как и в соседних элементах, преобладали легкие изотопы (как это, по-видимому, имеет место в космосе), то атомный вес аргона был бы на две-три единицы меньше...

Теперь о легких изотопах.

Откуда берутся ^{36}Ar и ^{38}Ar? Не исключено, что какая-то часть этих атомов реликтового происхождения, т. е. часть легкого аргона пришла в земную атмосферу из космоса при формировании нашей планеты и ее атмосферы. Но большая часть легких изотопов аргона родилась на Земле в результате ядерных процессов.

Вероятно, еще не все такие процессы обнаружены. Скорее всего некоторые из них давно прекратились, так как исчерпались короткоживущие атомы-«родители», но есть и поныне протекающие ядерные процессы, в которых рождаются аргон-36 и аргон-38. Это бета-распад хлора-36, обстрел альфа-частицами (в урановых минералах) серы-33 и хлора-35:

$$^{36}_{17}Cl \xrightarrow{\beta^-} {}^{36}_{18}Ar + {}^{0}_{-1}e + \nu,$$

$$^{33}_{16}S + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{36}_{18}Ar + {}^{1}_{0}n,$$

$$^{35}_{17}Cl + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e.$$

В материи Вселенной аргон представлен еще обильнее, чем на нашей планете. Особенно много его в веществе

горячих звезд и планетарных туманностей. Подсчитано, что аргона в космосе больше, чем хлора, фосфора, кальция, калия — элементов, весьма распространенных на Земле.

В космическом аргоне главенствуют изотопы ^{36}Ar и ^{38}Ar, аргона-40 во Вселенной очень мало. На это указывает масс-спектральный анализ аргона из метеоритов. В том же убеждают подсчеты распространенности калия. Оказывается, в космосе калия примерно в 50 тыс. раз меньше, чем аргона, в то время как на Земле их соотношение явно в пользу калия — 660 : 1. А раз мало калия, то откуда же взяться аргону-40?!

Как добывают аргон

Земная атмосфера содержит $66 \cdot 10^{13}$ т аргона. Этот источник аргона неисчерпаем, тем более что практически весь аргон рано или поздно возвращается в атмосферу, поскольку при использовании он не претерпевает никаких физических или химических изменений. Исключение составляют весьма незначительные количества изотопов аргона, расходуемые на получение в ядерных реакциях новых элементов и изотопов.

Получают аргон как побочный продукт при разделении воздуха на кислород и азот. Обычно используют воздухоразделительные аппараты двукратной ректификации, состоящие из нижней колонны высокого давления (предварительное разделение), верхней колонны низкого давления и промежуточного конденсатора-испарителя. В конечном счете азот отводится сверху, а кислород — из пространства над конденсатором.

Летучесть аргона больше, чем кислорода, но меньше, чем азота. Поэтому аргонную фракцию отбирают в точке, находящейся примерно на трети высоты верхней колонны, и отводят в специальную колонну. Состав аргонной фракции: 10—12% аргона, до 0,5% азота, остальное — кислород. В «аргонной» колонне, присоединенной к основному аппарату, получают аргон с примесью 3—10% кислорода и 3—5% азота. Дальше следует очистка «сырого» аргона от кислорода (химическим путем или адсорбцией) и от азота (ректификацией). В промышленных масштабах ныне получают аргон до 99,99%-ной чистоты. Аргон извлекают также из отходов аммиачного производства —

из азота, оставшегося после того, как большую его часть связали водородом.

Аргон хранят и транспортируют в баллонах емкостью 40 л, окрашенных в серый цвет с зеленой полосой и зеленой надписью. Давление в них 150 атм. Более экономична перевозка сжиженного аргона, для чего используют сосуды Дьюара и специальные цистерны.

Искусственные радиоизотопы аргона получены при облучении некоторых стабильных и радиоактивных изотопов (^{37}Cl, ^{36}Ar, ^{40}Ar, ^{40}Ca) протонами и дейтронами, а также при облучении нейтронами продуктов, образовавшихся в ядерных реакторах при распаде урана. Изотопы ^{37}Ar и ^{41}Ar используются как радиоактивные индикаторы: первый — в медицине и фармакологии, второй — при исследовании газовых потоков, эффективности систем вентиляции и в разнообразных научных исследованиях. Но, конечно, не эти применения аргона самые важные.

«Недеятельный» — деятельный

Как самый доступный и относительно дешевый благородный газ аргон стал продуктом массового производства, особенно в последние десятилетия.

Первоначально главным потребителем элемента № 18 была электровакуумная техника. И сейчас подавляющее большинство ламп накаливания (миллиарды штук в год) заполняют смесью аргона (86%) и азота (14%). Переход с чистого азота на эту смесь повысил светоотдачу ламп. Поскольку в аргоне удачно сочетаются значительная плотность с малой теплопроводностью, металл нити накаливания испаряется в таких лампах медленнее, передача тепла от нити к колбе в них меньше. Используется аргон и в современных люминесцентных лампах для облегчения зажигания, лучшей передачи тока и предохранения катодов от разрушения.

Однако в последние десятилетия наибольшая часть получаемого аргона идет не в лампочки, а в металлургию, металлообработку и некоторые смежные с ними отрасли промышленности. В среде аргона ведут процессы, при которых нужно исключить контакт расплавленного металла с кислородом, азотом, углекислотой и влагой воздуха. Аргонная среда используется при горячей обработке титана, тантала, ниобия, бериллия, циркония, гафния, вольфрама, урана, тория, а также щелочных металлов. В атмосфере аргона обрабатывают плутоний, получают некоторые соединения хрома, титана, ванадия и других элементов. Продувка аргоном жидкой стали намного повышает ее качество.

Уже существуют металлургические цехи объемом в несколько тысяч кубометров с атмосферой, состоящей из аргона высокой чистоты. В этих цехах работают в изолирующих костюмах, а дышат подаваемым через шланги воздухом (выдыхаемый воздух отводится также через шланги); запасные дыхательные аппараты закреплены на спинах работающих.

Защитные функции выполняет аргон и при выращивании монокристаллов (полупроводников, сегнетоэлектриков), а также в производстве твердосплавных инструментов. Продувкой аргона через жидкую сталь из нее удаляют газовые включения. Это улучшает свойства металла.

Все шире применяется дуговая электросварка в среде аргона. В аргонной струе можно сваривать тонкостенные изделия и металлы, которые прежде считались трудносвариваемыми.

Не будет преувеличением сказать, что электрическая дуга в аргонной атмосфере внесла переворот в технику резки металлов. Процесс намного ускорился, появилась возможность резать толстые листы самых тугоплавких металлов. Продуваемый вдоль столба дуги аргон (в смеси с водородом) предохраняет кромки разреза и вольфрамовый электрод от образования окисных, нитридных и иных пленок. Одновременно он сжимает и концентрирует дугу на малой поверхности, отчего температура в зоне резки достигает 4000—6000° С. К тому же эта газовая струя выдувает продукты резки. При сварке в аргонной струе нет надобности во флюсах и электродных покрытиях, а стало быть, и в зачистке шва от шлака и остатков флюса.

Таковы важнейшие применения аргона. Он стал нужен многим отраслям науки и техники, в том числе самым современным отраслям. Не следует, однако, считать, что все возможности элемента № 18 уже исчерпаны.

Стремление использовать свойства и возможности сверхчистых материалов — одна из тенденций современной техники. Для сверхчистоты нужны инертные защитные среды, разумеется, тоже чистые; аргон — самый де-

шевый и доступный из благородных газов. Поэтому его производство и потребление росло, растет и будет расти.

ПРЕДСКАЗАНИЕ Н. МОРОЗОВА. В январе 1881 г. в Петропавловскую, а затем в Шлиссельбургскую крепость за революционную деятельность был заточен русский ученый-самородок, человек энциклопедического ума Николай Морозов. Четверть века провел он в заключении. В жутких условиях каземата он продумал и написал около 60 книг и статей по различным вопросам естествознания. Развивая идеи Менделеева, он построил таблицу «минеральных элементов», в которой в отличие от менделеевской таблицы была последняя группа; в нее Морозов включил предполагаемые химически не активные элементы с атомными массами 4, 20, 36 (или 40), 82 и т. д. Позже, в 1903 г., он писал: «Аналогия подсказывала, что недостающие элементы должны быть... газообразными... Искать их, по теории, следовало именно в атмосфере... Атомы у этих безвалентных... газов не должны быть менее прочны, чем у остальных элементов.

...Велика была моя радость, когда впервые дошла до меня весть об открытии Рамзаем и Рэлеем первого вестника из этой недоставшей серии элементов — аргона!»

И У ВЕЛИКИХ БЫВАЮТ ОШИБКИ. Об одной из таких ошибок рассказывал в автобиографическом очерке Рамзай. После сжижения сырого аргона он обнаружил на стенках сосуда какое-то вещество, при испарении которого образовался газ. Спектр газа был необычным, и ученый поспешил сообщить об открытии еще одного компонента воздуха, который он назвал метаргоном. Но при последующей проверке оказалось, что этот необычный спектр дала... смесь аргона с CO. Откуда попала в жидкий воздух окись углерода — сказать трудно. Важно, что и в этой — мало приятной для ученого — ситуации Рамзай оказался на высоте. Вот его собственные слова по этому поводу: «Достойно сожаления, конечно, если случается обнародовать нечто неточное. Тем не менее я осмеливаюсь думать, что случайная ошибка извинительна... Непогрешимым быть невозможно, а в случае ошибок найдется всегда очень большое число друзей, которые быстро исправят ошибку».

КАЛИЙ



Человечество знакомо с калием больше полутора веков. В лекции, прочитанной в Лондоне 20 ноября 1807 г., Хэмфри Дэви сообщил, что при электролизе едкого кали он получил «маленькие шарики с сильным металлическим блеском... Некоторые из них сейчас же после своего образования сгорали со взрывом». Это и был калий.

Калий — замечательный металл. Замечателен он не только потому, что режется ножом, плавает в воде, вспыхивает на ней со взрывом и горит, окрашивая пламя в фиолетовый цвет. И не только потому, что этот элемент — один из самых активных химически. Все это можно считать естественным, потому что соответствует положению щелочного металла калия в таблице Менделеева. Калий замечателен своей незаменимостью для всего живого и примечателен как всесторонне «нечетный» металл.

Обратите внимание: его атомный номер 19, атомная масса 39, во внешнем электронном слое — один электрон, валентность 1+. Как считают химики, именно этим объясняется исключительная подвижность калия в природе. Он входит в состав нескольких сотен минералов. Он находится в почве, в растениях, в организмах людей и животных. Он — как классический Фигаро: здесь — там — повсюду.

Калий и почва

Вряд ли можно объяснить случайностью или прихотью лингвистов тот факт, что в русском языке одним словом обозначаются и сама наша планета, и ее верхний слой — почва. «Земля-матушка», «земля-кормилица» — это, скорее, о почве, чем о планете в целом...

Но что такое почва?

Самостоятельное и весьма своеобразное природное тело. Оно образуется из поверхностных слоев разнообразных горных пород под действием воздуха, воды, температурных перепадов, жизнедеятельности всевозможных обитателей Земли. Ниже, под почвой, скрыты так называемые

материнские горные породы, сложенные из различных минералов. Они постепенно разрушаются и пополняют «запасы» почвы.

А в почве, помимо чисто механического, постоянно происходит и другое разрушение. Его называют химическим выветриванием. Вода и углекислый газ (в меньшей мере другие вещества) постепенно разрушают минералы.

Почти 18% веса земной коры приходится на долю калийсодержащего минерала — ортоклаза. Это двойная соль кремневой кислоты $K_2Al_2Si_6O_{16}$ или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Вот что происходит с ортоклазом в результате химического выветривания:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2.$$

Ортоклаз превращается в каолин (разновидность глины), песок и поташ. Песок и глина идут на построение минерального костяка почвы, а калий, перешедший из ортоклаза в поташ, «раскрепощается», становится доступным для растений. Но не весь сразу.

В почвенных водах молекулы K_2CO_3 диссоциируют: $K_2CO_3 \rightleftarrows K^+ + KCO_3^- \rightleftarrows 2K^+ + CO_3^{2-}$. Часть ионов калия остается в почвенном растворе, который для растений служит источником питания. Но большая часть ионов калия поглощается коллоидными частицами почвы, откуда корням растений извлечь их довольно трудно. Вот и получается, что, хотя калия в земле много, часто растениям его не хватает.

Из-за того, что комочки почвы «запирают» большую часть калия, содержание этого элемента в морской воде почти в 50 раз меньше, чем натрия. Подсчитано, что из тысячи атомов калия, освобождающихся при химическом выветривании, только два достигают морских бассейнов, а 998 остаются в почве. «Почва поглощает калий, и в этом ее чудодейственная сила»,— писал академик А. Е. Ферсман.

Калий и растение

Калий содержится во всех растениях. Отсутствие калия приводит растение к гибели. Почти весь калий находится в растениях в ионной форме — K^+. Часть ионов находится в клеточном соке, другая часть поглощена структурными элементами клетки.

Ионы калия участвуют во многих биохимических процессах, происходящих в растении. Установлено, что в клетках растений эти ионы находятся главным образом в протоплазме. В клеточном ядре они не обнаружены. Следовательно, в процессах размножения и в передаче наследственных признаков калий не участвует. Но и без этого роль калия в жизни растения велика и многообразна.

Калий входит и в плоды, и в корни, и в стебли, и в листья, причем в вегетативных органах его, как правило, больше, чем в плодах. Еще одна характерная особенность: в молодых растениях больше калия, чем в старых. Замечено также, что по мере старения отдельных органов растений ионы калия перемещаются в точки наиболее интенсивного роста.

При недостатке калия растения медленнее растут, их листья, особенно старые, желтеют и буреют по краям, стебель становится тонким и непрочным, а семена теряют всхожесть.

Установлено, что ионы калия активизируют синтез органических веществ в растительных клетках. Особенно сильно влияют они на процессы образования углеводов. Если калия не хватает, растение хуже усваивает углекислый газ, и для синтеза новых молекул углеводов ему недостает углеродного «сырья». Одновременно усиливаются процессы дыхания, и сахара́, содержащиеся в клеточном соке, окисляются. Таким образом, запасы углеводов в растениях, оказавшихся на голодном пайке (по калию), не пополняются, а расходуются. Плоды такого растения — это особенно заметно на фруктах — будут менее сладкими, чем у растений, получивших нормальную дозу калия. Крахмал — тоже углевод, поэтому и на его содержание в плодах сильно влияет калий.

Но и это не все. Растения, получившие достаточно калия, легче переносят засуху и морозные зимы. Это объясняется тем, что калий влияет на способность коллоидных веществ растительных клеток поглощать воду и набухать. Не хватает калия — клетки хуже усваивают и удерживают влагу, сжимаются, отмирают.

Ионы калия влияют и на азотный обмен веществ. При недостатке калия в клетках накапливается избыток аммиака. Это может привести к отравлению и гибели растения.

Уже упоминалось, что калий влияет и на дыхание растений, а усиление дыхания сказывается не только на содержании углеводов. Чем интенсивнее дыхание, тем активнее идут все окислительные процессы, и многие органические вещества превращаются в органические кислоты. Избыток кислот может вызвать распад белков. Продукты этого распада — весьма благоприятная среда для грибков и бактерий. Вот почему при калийном голодании растения намного чаще поражаются болезнями и вредителями. Фрукты и овощи, содержащие продукты распада белков, плохо переносят транспортировку, их нельзя долго хранить.

Одним словом, хочешь получать вкусные и хорошо сохраняющиеся плоды — корми растение калием вволю. А для зерновых калий важен еще по одной причине: он увеличивает прочность соломы и тем самым предупреждает полегание хлебов...

Калийные удобрения

Растения ежегодно извлекают из почвы большое количество калия.

Самое дешевое (фактически даровое) и в то же время прекрасное по качеству калийное удобрение — печная зола. В ней калий находится в виде поташа K_2CO_3. Состав золы различных растений далеко не одинаков. Больше всего калия в золе подсолнечника — 36,3% K_2O (содержание калия в калийных удобрениях принято пересчитывать на K_2O). В золе дров окиси калия значительно меньше — от 3,2% (еловые дрова) до 13,8% (березовые дрова). Еще меньше калия в золе торфа.

Конечно, одной золой калийный голод растений не утолить. Самым важным калийным удобрением стали природные калийные соли, в первую очередь сильвинит и каинит. Сильвинит — очень распространенный минерал. Его состав обозначают формулой $mKCl \cdot nNaCl$. Кроме хлоридов натрия и калия, в нем есть примеси солей кальция, магния и других элементов. Обычно в сильвините 14—18% K_2O. В каините $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ окиси калия меньше — 10—12%.

Значительную часть природных калийных солей перерабатывают в технический продукт — хлористый калий (содержание калия в пересчете на K_2O 50—62%).

Из сильвинита хлористый калий получают методами галургии или флотации. Первый основан на различной растворимости KCl и NaCl в воде при повышенных температурах. Второй — на разной смачиваемости этих веществ.

Первый метод используется шире. При нормальной температуре растворимость хлоридов калия и натрия почти одинакова. С повышением температуры растворимость NaCl почти не меняется, а растворимость KCl сильно возрастает. На холоде готовят насыщенный раствор обеих солей, затем его нагревают и обрабатывают им сильвинит. При этом раствор дополнительно насыщается хлористым калием, а часть поваренной соли вытесняется из раствора, выпадает в осадок и отделяется фильтрованием. Раствор охлаждают, и из него выкристаллизовывается избыточный хлористый калий. Кристаллы отделяют на центрифугах и сушат, а маточный раствор идет на обработку новой порции сильвинита.

Технический хлористый калий применяют и самостоятельно и в смеси с природными калийными солями.

В качестве удобрения используется также более дорогой, но не гигроскопичный и не слеживающийся сульфат калия K_2SO_4. Это удобрение можно применять на любых почвах. А ионы хлора, вносимые хлористым калием, для некоторых почв явно нежелательны. Противопоказаны они и некоторым растениям. Избыток ионов Cl^- снижает содержание крахмала в клубнях картофеля, ухудшает качество льняных волокон, а персики, виноград и цитрусовые делает более кислыми.

Таким образом, удобряя землю хлористым калием, мы одновременно делаем все, чтобы улучшить и... ухудшить качество будущих плодов. Последнего можно избежать, если применять наиболее рациональные, химически обоснованные способы внесения калийных солей.

Ионы хлора в отличие от ионов калия почвой не поглощаются: они легко вымываются грунтовыми водами и уносятся в нижние горизонты. Поэтому, чтобы сохранить в почве калий, но убрать из нее хлор, нужно хлорсодержащие калийные удобрения вносить в почву осенью. Пока семена прорастут и корневая система начнет усваивать ионы из почвы, осенние дожди и талые воды успеют унести ионы хлора вглубь.

Кстати, любое калийное удобрение нужно не просто разбрасывать равномерно по полю, а заделывать его плугом на глубину пахоты — так намного эффективнее.

В сельскохозяйственной практике принято вносить от 30 до 90 кг K_2O на гектар посева. Но эти дозы весьма условны, поскольку потребность в калийных удобрениях определяется не только составом почвы, но и тем, какая культура на этом поле посеяна. Свекле, картофелю, бобовым культурам, подсолнечнику, гречихе нужно больше калия, нежели пшенице, ржи, ячменю.

Агрономы считают, что при благоприятных условиях один килограмм K_2O в среднем дает такие прибавки урожая: зерна — от 3 до 8 кг, картофеля — 35 кг, сахарной свеклы — 40 кг.

В нашей стране находятся самые богатые в мире месторождения калийных солей (район Соликамска — Березняков и в Белоруссии). В 1980 г. в нашей стране произведено 19,4 млн. т калийных удобрений — в 3,1 раза больше, чем в 1970 г.

Калий — человеку

Собственно, все, о чем рассказано выше,— тоже на тему «калий — человеку». А здесь коротко — о биологической роли элемента № 19 в жизни наиболее сложного из живых организмов Земли.

Установлено, что соли калия не могут быть заменены в организме человека никакими другими солями. В основном калий содержится в крови и протоплазме клеток. Богаты калием печень и селезенка. Значительна роль этого элемента в регулировании деятельности ферментов.

Нельзя забывать еще об одной роли калия в нашей жизни. Природный калий состоит из трех изотопов: двух стабильных — ^{39}K и ^{41}K и одного радиоактивного — ^{40}K с периодом полураспада около 1,3 млрд. лет. Этот изотоп содержится в живых организмах и своим излучением вносит значительный вклад в общую сумму естественного (фонового) облучения...

Организм ребенка, как и молодое растение, требует больше калия, чем организм взрослого человека. Суточная потребность в калии у ребенка составляет 12—13 мг на 1 кг веса, а у взрослого —2—3 мг, т. е. в 4—6 раз меньше.

Бо́льшую часть необходимого ему калия человек получает из пищи растительного происхождения. Недостаток калия сказывается на разных системах и органах, а также на обмене веществ.

Видимо, не очень преувеличивал Александр Евгеньевич Ферсман, написавший в одной из своих книг: «калий — основа жизни».

ВСТРЕЧА С КАЛИЕМ? Если на складе или на товарной станции вы увидите стальные ящики с надписями: «Огнеопасно!», «От воды взрывается», то весьма вероятно, что вы встретились с калием.

Много предосторожностей предпринимают при перевозке этого металла. Поэтому, вскрыв стальной ящик, вы не увидите калия, а увидите тщательно запаянные стальные банки. В них — калий и инертный газ — единственная безопасная для калия среда. Большие партии калия перевозят в герметических контейнерах под давлением инертного газа, равным 1,5 атм.

ЗАЧЕМ НУЖЕН МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КАЛИЙ? Металлический калий используют как катализатор в производстве некоторых видов синтетического каучука, а также в лабораторной практике. В последнее время основным применением этого металла стало производство перекиси калия K_2O_2, используемой для регенерации кислорода. Сплав калия с натрием служит теплоносителем в атомных реакторах, а в производстве титана — восстановителем.

ИЗ СОЛИ И ЩЕЛОЧИ. Получают калий чаще всего в обменной реакции расплавленных едкого кали и металлического натрия: $KOH+Na \longrightarrow NaOH+K$. Процесс идет в ректификационной колонне из никеля при температуре 380—440° С. Подобным образом получают элемент № 19 и из хлористого калия, только в этом случае температура процесса выше — 760—800° С. При такой температуре и натрий, и калий превращаются в пар, а хлористый калий (с добавками) плавится. Пары́ натрия пропускают через расплавленную соль и конденсируют полученные пары́ калия. Этим же способом получают и сплавы натрия с калием. Состав сплава в большой мере зависит от условий процесса.

КАК БЫТЬ, ЕСЛИ вы впервые имеете дело с металлическим калием.

Необходимо помнить о высочайшей реакционной способности этого металла, о том, что калий воспламеняется от малейших следов воды. Работать с калием обязательно в резиновых перчатках

и защитных очках, а лучше — в маске, закрывающей все лицо. С большими количествами калия работают в специальных камерах, заполненных азотом или аргоном. (Разумеется, в специальных скафандрах.)

А если калий все-таки воспламенился, его тушат не водой, а содой или поваренной солью.

КАК БЫТЬ С ОТХОДАМИ. Правила безопасности категорически запрещают накапливать в лабораториях больше двух граммов остатков или отходов какого-либо щелочного металла, калия в том числе. Отходы подлежат уничтожению на месте. Классический способ — образование под действием этилового спирта этилата калия C_2H_5OK: просто льют в отходы спирт. Но есть и другой — бесспиртовой способ. Отходы заливают керосином или бензином. Калий с ними не реагирует и, будучи легче воды, но тяжелее этих органических жидкостей, оседает на дно. И тогда в наклоненный сосуд начинают по каплям добавлять воду. Когда вода доберется до металла, произойдет реакция и калий превратится в едкое кали. Слои щелочного раствора и керосина или бензина довольно легко разделяются на делительной воронке.

ЕСТЬ ЛИ В РАСТВОРЕ ИОНЫ КАЛИЯ? Выяснить это несложно. Проволочное колечко опустите в раствор, а затем внесите в пламя газовой горелки. Если калий есть, пламя окрасится в фиолетовый цвет, правда, не в такой яркий, как желтый цвет, придаваемый пламени соединениями натрия.

Сложнее определить, сколько калия в растворе. Нерастворимых в воде соединений у этого металла немного. Обычно калий осаждают в виде перхлората — соли очень сильной хлорной кислоты $HClO_4$. Кстати, перхлорат калия — очень сильный окислитель и в этом качестве применяется в производстве некоторых взрывчатых веществ и ракетных топлив.

ДЛЯ ЧЕГО НУЖЕН ЦИАНИСТЫЙ КАЛИЙ? Для извлечения золота и серебра из руд. Для гальванического золочения и серебрения неблагородных металлов. Для получения многих органических веществ. Для азотирования стали — это придает ее поверхности бо́льшую прочность.

К сожалению, это очень нужное вещество чрезвычайно ядовито. А выглядит KCN вполне безобидно: мелкие кристаллы белого цвета с коричневатым или серым оттенком.

ЧТО ТАКОЕ ХРОМПИК? Точнее — хромпик калиевый. Это оранжевые кристаллы состава $K_2Cr_2O_7$. Хромпик используют в производстве красителей, а его растворы — для «хромового» дубления

кож, а также в качестве протравы при окраске и печатании тканей. Раствор хромпика в серной кислоте — хромовая смесь, которую во всех лабораториях применяют для мытья стеклянной посуды.

ЗАЧЕМ НУЖНО ЕДКОЕ КАЛИ? В самом деле, зачем? Ведь свойства этой щелочи и более дешевого едкого натра практически одинаковы. Разницу между этими веществами химики обнаружили лишь в XVIII в. Самое заметное различие между NaOH и KOH в том, что едкое кали в воде растворяется еще лучше, чем едкий натр. KOH получают электролизом растворов хлористого калия. Чтобы примесь хлоридов была минимальной, используют ртутные катоды. А нужно это вещество прежде всего как исходный продукт для получения различных солей калия. Кроме того, без едкого кали не обойтись в производстве жидких мыл, некоторых красителей и органических соединений. Раствор едкого кали используется в качестве электролита в щелочных аккумуляторах.

СЕЛИТРА ИЛИ СЕЛИТРЫ? Правильнее — селитры. Это общее название азотнокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Если же говорят просто «селитра» (не «натриевая» или «кальциевая» или «аммиачная», а просто — «селитра»), то имеют в виду нитрат калия. Этим веществом человечество пользуется уже больше тысячи лет — для получения черного пороха. Кроме того, селитра — первое двойное удобрение: из трех важнейших для растений элементов в ней есть два — азот и калий. Вот как описал селитру Д. И. Менделеев в «Основах химии»:

«Селитра представляет бесцветную соль, имеющую особый прохладительный вкус. Она легко кристаллизуется длинными, по бокам бороздчатыми, ромбическими, шестигранными призмами, оканчивающимися такими же пирамидами. Ее кристаллы (уд. вес 1,93) не содержат воды. При слабом накаливании (339°) селитра плавится в совершенно бесцветную жидкость. При обыкновенной температуре в твердом виде KNO_3 малодеятельна и неизменна, но при возвышенной температуре она действует как весьма сильное окисляющее средство, потому что может отдать смешанным с нею веществам значительное количество кислорода. Брошенная на раскаленный уголь селитра производит быстрое его горение, а механическая смесь ее с измельченным углем загорается от прикосновения с накаленным телом и продолжает сама собою гореть. При этом выделяется азот, а кислород селитры идет на окисление угля, вследствие чего и получаются углекалиевая соль * и углекислый газ...

* Имеется в виду поташ.

В химической практике и технике селитра употребляется во многих случаях как окислительное средство, действующее при высокой температуре. На этом же основано применение ее для обыкновенного пороха, который есть механическая смесь мелко измельченных: серы, селитры и угля».

ГДЕ И ДЛЯ ЧЕГО ПРИМЕНЯЮТСЯ ПРОЧИЕ СОЛИ КАЛИЯ? Бромистый калий KBr — в фотографии, чтобы предохранить негатив или отпечаток от вуали.

Иодистый калий KI — в медицине и как химический реактив.

Фтористый калий KF — в составе металлургических флюсов и для введения фтора в органические соединения.

Углекислый калий (поташ) K_2CO_3 — в стекольном и мыловаренном производствах, а также как удобрение.

Фосфаты калия, в частности $K_4P_2O_7$ и $K_5P_3O_{10}$, — как компоненты моющих средств.

Хлорат калия (бертолетова соль) $KClO_3$ — в спичечном производстве и пиротехнике.

Кремнефтористый калий K_2SiF_6 — как добавка к шихте при извлечении редкоземельных элементов из минералов.

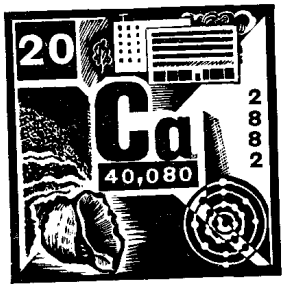
Железистосинеродистый калий (желтая кровяная соль) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ — как протрава при крашении тканей и в фотографии.

ПОЧЕМУ КАЛИЙ НАЗВАЛИ КАЛИЕМ? Слово это арабского происхождения. По-арабски, «аль-кали» — зола растений. Впервые калий получен из едкого кали, а едкое кали — из поташа, выделенного из золы растений... Впрочем, в английском и других европейских языках сохранилось название potassium, данное калию его первооткрывателем Х. Дэви.

В русскую химическую номенклатуру название «калий» введено в 1831 г. Г. И. Гессом.

ОТНЮДЬ НЕ ТОЛЬКО В КУРАГЕ. Сердечникам, в первую очередь людям, перенесшим инфаркт, для восполнения потерь калия в организме настоятельно рекомендуют есть курагу. Или в крайнем случае изюм. В 100 граммах кураги до 2 г калия. Столько же ее в урюке (но для точности при расчете надо вычесть вес косточек). Изюм содержит калия примерно вдвое меньше. Но не надо думать, будто сухофрукты — единственный источник калия. Его довольно много почти в любой растительной пище. Например, сорок граммов жареного картофеля эквивалентны 10 граммам отборной кураги. Богаты калием бобовые, чай, порошок какао. Одним словом, суточную дозу калия (2,5—5 г) при нормальном питании получить нетрудно.

КАЛЬЦИЙ



Кальций — один из самых распространенных элементов на Земле. В природе его очень много: из солей кальция образованы горные массивы и глинистые породы, он есть в морской и речной воде, входит в состав растительных и животных организмов.

Кальций постоянно окружает горожан: почти все основные стройматериалы — бетон, стекло, кирпич, цемент, известь — содержат этот элемент в значительных количествах.

Даже пролетая в самолете на многокилометровой высоте, мы не избавляемся от постоянного соседства с элементом № 20. Если, допустим, в самолете 100 человек, то, значит, этот самолет несет на борту примерно 150 кг кальция — в организме каждого взрослого человека не меньше килограмма элемента № 20. Не исключено, что во время полета количество кальция вблизи нас намного больше: известно, что сплавы кальция с магнием применяются в самолетостроении, и потому не исключено, что в самолете есть не только «органический», но и «собственный», «конструкционный» кальций.

Кальций — элементный

Несмотря на повсеместную распространенность элемента № 20, даже химики и то не все видели элементный кальций. А ведь этот металл и внешне и по поведению совсем непохож на щелочные металлы, общение с которыми чревато опасностью пожаров и ожогов. Его можно спокойно хранить на воздухе, он не воспламеняется от воды. Механические свойства элементного кальция не делают его «белой вороной» в семье металлов: по прочности и твердости кальций превосходит многие из них; его можно обтачивать на токарном станке, вытягивать в проволоку, ковать, прессовать.

И все-таки в качестве конструкционного материала элементный кальций не применяется. Для этого он слишком активен. Кальций легко реагирует с кислородом, серой, галогенами. Даже с азотом и водородом при оп-

ределенных условиях он вступает в реакции. Среда окислов углерода, инертная для большинства металлов, для кальция — агрессивная. Он сгорает в атмосфере CO и CO_2.

Естественно, что, обладая такими химическими свойствами, кальций не может находиться в природе в свободном состоянии. Зато соединения кальция — и природные и искусственные — приобрели первостепенное значение. О них (хотя бы самых важных) стоит рассказать подробнее.

Кальций — углекислый

Карбонат кальция $CaCO_3$ — одно из самых распространенных на Земле соединений. Минералы на основе $CaCO_3$ покрывают около 40 млн. км² земной поверхности. Мел, мрамор, известняки, ракушечники — все это $CaCO_3$ с незначительными примесями, а кальцит — чистый $CaCO_3$.

Самый важный из этих минералов — известняк. (Правильнее говорить не об известняке, а об известняках: известняки разных месторождений отличаются по плотности, составу и количеству примесей.) Известняки есть практически везде. В европейской части СССР известняки встречаются в отложениях почти всех геологических возрастов. Ракушечники — известняки органического происхождения — особенно распространены на северном побережье Черного моря. Знаменитые Одесские катакомбы — это бывшие каменоломни, в которых добывали ракушечник. Из известняков главным образом сложены и западные склоны Урала.

В чистом виде известняки — белого или светло-желтого цвета, но примеси придают им более темную окраску.

Наиболее чистый $CaCO_3$ образует прозрачные кристаллы известкового или исландского шпата, широко применяемого в оптике. А обычные известняки используются очень широко — почти во всех отраслях народного хозяйства.

Больше всего известняка идет на нужды химической промышленности. Он незаменим в производстве цемента, карбида кальция, соды, всех видов извести (гашеной, негашеной, хлорной), белильных растворов, цианамида кальция, известковой воды и многих других полезных веществ.

Значительное количество известняка расходует и металлургия — в качестве флюсов.

Без известняка не обходится ни одно строительство. Во-первых, из него самого строят, во-вторых, из известняка делают многие строительные материалы.

Известняками (щебенкой) укрепляют дороги, известняками (в виде порошка) уменьшают кислотность почв. В сахарной промышленности известняк используют для очистки свекловичного сока.

Другая разновидность углекислого кальция — мел. Мел — это не только зубной порошок и школьные мелки. Его используют в бумажной и резиновой промышленности — в качестве наполнителя, в строительстве и при ремонте зданий — для побелки.

Третья разновидность карбоната кальция — мрамор — встречается реже. Считается, что мрамор образовался из известняка в давние геологические эпохи. При смещениях земной коры отдельные залежи известняка оказывались погребенными под слоями других пород. Под действием высокого давления и температуры там происходил процесс перекристаллизации, и известняк превращался в более плотную кристаллическую породу — мрамор.

Естественный цвет мрамора — белый, но чаще всего различные примеси окрашивают его в разнообразные цвета. Чистый белый мрамор встречается не часто и идет в основном в мастерские скульпторов. Из менее ценных сортов белого мрамора делают распределительные щиты и панели в электротехнике. В строительстве мрамор (всех цветов и оттенков) используют не столько как конструкционный, сколько как облицовочный материал.



Канова и Роден не могли обойтись без кальция — углекислого кальция в виде мрамора. Скульптура Антонио Кановы «Геба»

И, чтобы покончить с углекислым кальцием, несколько слов о доломите — важном огнеупорном материале и сырье для производства цемента.

Это двойная магние-кальциевая соль угольной кислоты, ее состав — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Кальций — сернокислый

Сульфат кальция $CaSO_4$ тоже широко распространен в природе. Известный минерал гипс — это кристаллогидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Как вяжущее гипс используют уже много веков, чуть ли не со времен египетских пирамид. Но природному гипсу (гипсовому камню) несвойственна способность твердеть на воздухе и при этом скреплять камни.

Это свойство гипс приобретает при обжиге.

Если природный гипс прокалить при температуре не выше 180° С, он теряет три четверти связанной с ним воды. Получается кристаллогидрат состава $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Это алебастр, или жженый гипс, который и используется в строительстве. Помимо вяжущих свойств у жженого гипса есть еще одно полезное свойство. Затвердевая, он немного увеличивается в объеме. Это позволяет получать хорошие слепки из гипса. В процессе твердения жженого гипса, смешанного с водой (гипсового теста), полторы молекулы воды, потерянные при обжиге, присоединяются, и снова получается гипсовый камень $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Если обжиг гипсового камня вести при температуре выше 500° С, получается безводный сернокислый кальций — «мертвый гипс». Он не может быть использован в качестве вяжущего.

«Оживить» мертвый гипс можно. Для этого нужно прокалить его при еще более высоких температурах — 900—1200° С. Образуется так называемый гидравлический гипс, который, будучи замешанным с водой, вновь дает затвердевающую массу, очень прочную и стойкую к внешним воздействиям.

Кальций — фосфорнокислый

Кальциевая соль ортофосфорной кислоты — основной компонент фосфоритов и апатитов. Эти минералы (тоже достаточно распространенные) — сырье для производства

фосфорных удобрений и некоторых других химических продуктов. Поскольку полезнейшая часть фосфоритов и апатитов — не кальций, а фосфор, мы не будем подробно рассказывать о них, отослав читателя к статье об элементе № 15. Упомянем только, что кальциевые соли фосфорных кислот, прежде всего трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$, всегда есть в организмах людей и животных. $Ca_3(PO_4)_2$ — главный «конструкционный материал» наших костей.

Кальций — хлористый

Эта соль кальция встречается в природе намного реже, чем карбонат, сульфат или фосфат кальция. Ее получают как побочный продукт в производстве соды аммиачным способом. Природный хлористый кальций это обычно кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, который при нагревании теряет сначала четыре молекулы воды, а затем и остальные.

Безводный хлористый кальций сильно гигроскопичен, его применяют для сушки жидкостей и газов.

Хлористый кальций хорошо растворяется в воде. Если полить таким раствором грунтовую или щебеночную дорогу, она останется влажной намного дольше, чем после поливки водой. Это происходит потому, что упругость пара над раствором хлористого кальция очень мала; такой раствор поглощает влагу из воздуха и поэтому долго не высыхает.

Другое применение этой соли связано с низкими температурами замерзания растворов хлористого кальция. Эти растворы используют в холодильных системах. А смеси этой соли со снегом или мелко истолченным льдом плавятся при температурах намного ниже нуля. Точка плавления холодильной смеси состава 58,8% $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 41,2% снега минус 55° С.

Хлористый кальций широко применяют и в медицине. В частности, внутривенные инъекции растворов $CaCl_2$ снимают спазмы сердечно-сосудистой системы, улучшают свертываемость крови, помогают бороться с отеками, воспалениями, аллергией. Растворы хлористого кальция врачи прописывают не только внутривенно, но и просто как внутреннее лекарство. Хлорид кальция стал также одним из компонентов витамина B_{15}.

Кальций — фтористый

В отличие от $CaCl_2$ и других галогенидов кальция эта соль практически нерастворима в воде. Фтористый кальций входит в состав апатита, там это бесполезная примесь. Зато чистый кристаллический дифторид кальция — вещество очень полезное. Это один из главных металлургических флюсов — веществ, помогающих отделять металлы от пустой породы. В этом качестве фтористый кальций используют очень давно, и не случайно одно из названий этого минерала — плавиковый шпат. Плавиковый — от «плавить».

Иногда в природе встречаются крупные, весом до 20 кг, абсолютно прозрачные кристаллы этой соли. У них другое минералогическое название — флюорит. Такие кристаллы представляют чрезвычайную ценность для оптики, потому что они пропускают ультрафиолетовые и инфракрасные лучи намного лучше, чем стекло, кварц или вода. Спрос на кристаллы флюорита намного превышает запасы разведанных месторождений, и не случайно флюорит стали получать в промышленных масштабах искусственным путем.

Искусственным путем...

Природные соединения кальция не всегда и не во всем удовлетворяют человека. Поэтому многие из них превращают в другие вещества. Некоторые соединения кальция, получаемые искусственным путем, стали даже более известными и привычными, чем известняки или гипс. Так, гашеную $Ca(OH)_2$ и негашеную CaO известь применяли еще строители древности.

Цемент — это тоже соединение кальция, полученное искусственным путем. Сначала обжигают смесь глины или песка с известняком и получают клинкер, который затем размалывают в тонкий серый порошок. О цементе (вернее, о цементах) можно рассказывать очень много, это тема самостоятельной статьи.

То же самое относится и к стеклу, в состав которого тоже обычно входит элемент № 20.

А карбид кальция — вещество, открытое случайно при испытании новой конструкции печи! Еще недавно карбид кальция CaC_2 использовали главным образом для автогенной сварки и резки металлов. При взаимодействии карбида с водой образуется ацетилен, а горение ацетилена в струе кислорода позволяет получать температуру почти 3000° С. В последнее время ацетилен, а вместе с ним и карбид все меньше расходуются для сварки и все больше — в химической промышленности.

Искусственным путем получают и гидрид кальция — сильнейший восстановитель, и активные окислители — хлорную известь $Ca(ClO)Cl$ и гипохлорит кальция $Ca(ClO)_2$.

Число примеров, подтверждающих первостепенную важность элемента № 20 и его соединений — природных и искусственных,— можно еще увеличить. Но вряд ли в этом есть необходимость.

ИЗОТОПЫ КАЛЬЦИЯ. Природный кальций состоит из шести изотопов с массовыми числами 40, 42, 43, 44, 46 и 48. Основной изотоп — ^{40}Ca; его содержание в металле около 97%. Полученные искусственным путем изотопы с массовыми числами 37, 38, 39, 41, 45, 47, 49 и 50 — радиоактивны. Один из них — ^{45}Ca может быть получен облучением металлического кальция или его соединений нейтронами в урановом реакторе. Наша промышленность выпускает следующие препараты с изотопом ^{45}Ca: кальций металлический, $CaCO_3$, CaO, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, CaC_2O_4.

Радиоактивный кальций широко используют в биологии и медицине в качестве изотопного индикатора при изучении процессов минерального обмена в живом организме. С его помощью установлено, что в организме происходит непрерывный обмен ионами кальция между плазмой, мягкими тканями и даже костной тканью. Большую роль сыграл ^{45}Ca также при изучении обменных процессов, происходящих в почвах, и при исследовании процессов усвоения кальция растениями. С помощью этого же изотопа удалось обнаружить источники загрязнения стали и сверхчистого железа соединениями кальция в процессе выплавки.

ЗУБЫ И МЕТАЛЛЫ ЧИСТИТ РАЗНЫЙ МЕЛ. Природный мел в виде порошка входит в составы для полировки металлов. Но чистить зубы порошком из природного мела нельзя, так как он содержит остатки раковин и панцирей мельчайших животных, которые обладают повышенной твердостью и разрушают зубную эмаль. Поэтому зубной порошок готовят только из химически осажденного мела.

ЖЕСТКАЯ ВОДА. Комплекс свойств, определяемых одним словом «жесткость», воде придают растворенные в ней соли кальция и

магния. Жесткая вода непригодна во многих случаях жизни. Она образует слой накипи в паровых котлах и котельных установках, затрудняет окраску и стирку тканей, не годится для варки мыла и приготовления эмульсий в парфюмерном производстве. Поэтому раньше, когда способы умягчения воды были несовершенны, текстильные и парфюмерные предприятия обычно размещались поблизости от источников «мягкой» воды.

Различают жесткость временную и постоянную. Временную (или карбонатную) жесткость придают воде растворимые гидрокарбонаты $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Устранить ее можно простым кипячением, при котором гидрокарбонаты превращаются в нерастворимые в воде карбонаты кальция и магния.

Постоянная жесткость создается сульфатами и хлоридами тех же металлов. И ее можно устранить, но сделать это намного сложнее.

Сумма обеих жесткостей составляет общую жесткость воды. Оценивают ее в разных странах по-разному. В СССР принято выражать жесткость воды числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в одном литре воды. Если в литре воды меньше 4 мг-экв, то вода считается мягкой; по мере увеличения их концентрации — все более жесткой и, если содержание превышает 12 единиц,— очень жесткой.

Жесткость воды обычно определяют с помощью раствора мыла. Такой раствор (определенной концентрации) прибавляют по каплям к отмеренному количеству воды. Пока в воде есть ионы Ca^{2+} или Mg^{2+}, они будут мешать образованию пены. По затратам мыльного раствора до появления пены вычисляют содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Интересно, что аналогичным путем определяли жесткость воды еще в Древнем Риме. Только реактивом служило красное вино — его красящие вещества тоже образуют осадок с ионами кальция и магния.

«КИПЕЛКА» И «ПУШОНКА». Еще в I в. н. э. Диоскорид — врач при римской армии — в сочинении «О лекарственных средствах» ввел для окиси кальция название «негашеная известь», которое сохранилось и в наше время. Строители ее называют «кипелкой» — за то, что при гашении выделяется много тепла, и вода закипает. Образующийся при этом пар разрыхляет известь, она распадается с образованием пушистого порошка. Отсюда строительное название гашеной извести — «пушонка». В зависимости от количества воды, добавляемой к извести, гашение идет до получения пушонки, известкового теста, известкового молока или известковой воды. Все они нужны для приготовления вяжущих растворов.

БЕТОНУ — ДВЕ ТЫСЯЧИ ЛЕТ. Бетон — важнейший строительный материал наших дней. Но это вещество (точнее, одну из его разновидностей — смесь дробленого камня, песка и извести) применяют с давних пор. Плиний Старший (I в. н. э.) так описывает постройку цистерн из бетона: «Для постройки цистерн берут пять частей чистого гравийного песка, две части самой лучшей гашеной извести и обломки силекса (твердая лава.— *Ред.*) весом не больше фунта каждый, после смешивания уплотняют как следует нижнюю и боковые поверхности ударами железной трамбовки».

ПОЧЕМУ КАЛЬЦИЙ — КАЛЬЦИЙ. В латинском языке слово «calx» обозначает известь и сравнительно мягкие, легко обрабатываемые камни, в первую очередь мел и мрамор. От этого слова и произошло название элемента № 20.

ЧТО ТАКОЕ «АРБОЛИТ»? Так назван материал, в состав которого входят отходы древесины, цемент, хлористый кальций и вода. После смешения компонентов и уплотнения вибрационным способом получается строительный материал с исключительно ценными свойствами: он не горит, не гниет, легко пилится пилой, обрабатывается на станке. Стоимость такого материала невелика. Плиты из арболита используют в строительстве малоэтажных зданий.

КАК ХРАНЯТ КАЛЬЦИЙ. Металлический кальций длительно хранить можно в кусках весом от 0,5 до 60 кг. Такие куски хранят в бумажных мешках, вложенных в железные оцинкованные барабаны с пропаянными и покрашенными швами. Плотно закрытые барабаны укладывают в деревянные ящики. Куски весом меньше 0,5 кг подолгу хранить нельзя — они быстро превращаются в окись, гидроокись и карбонат кальция.

КАК ПОЛУЧАЮТ КАЛЬЦИЙ. Кальций впервые получен Дэви в 1808 г. с помощью электролиза. Но, как и другие щелочные и щелочноземельные металлы, элемент № 20 нельзя получить электролизом из водных растворов. Кальций получают при электролизе его расплавленных солей.

Это сложный и энергоемкий процесс. В электролизере расплавляют хлорид кальция с добавками других солей (они нужны для того, чтобы снизить температуру плавления $CaCl_2$).

Стальной катод только касается поверхности электролита; выделяющийся кальций прилипает и застывает на нем. По мере выделения кальция катод постепенно поднимают и в конечном

счете получают кальциевую «штангу» длиной 50—60 см. Тогда ее вынимают, отбивают от стального катода и начинают процесс сначала. «Методом касания» получают кальций сильно загрязненный хлористым кальцием, железом, алюминием, натрием. Очищают его переплавкой в атмосфере аргона.

Если стальной катод заменить катодом из металла, способного сплавляться с кальцием, то при электролизе будет получаться соответствующий сплав. В зависимости от назначения его можно использовать как сплав, либо отгонкой в вакууме получить чистый кальций. Так получают сплавы кальция с цинком, свинцом и медью.

НЕ ТОЛЬКО ЭЛЕКТРОЛИЗОМ. Другой метод получения кальция — металлотермический — был теоретически обоснован еще в 1865 г. известным русским химиком Н. Н. Бекетовым. Кальций восстанавливают алюминием при давлении всего в 0,01 мм ртутного столба. Температура процесса 1100—1200° С. Кальций получается при этом в виде пара, который затем конденсируют.

В последние годы разработан еще один способ получения элемента № 20. Он основан на термической диссоциации карбида кальция: раскаленный в вакууме до 1750° С карбид разлагается с образованием паров кальция и твердого графита.

ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЯ. До последнего времени металлический кальций почти не находил применения. США, например, до второй мировой войны потребляли в год всего 10—25 т кальция, Германия — 5—10 т. Но для развития новых областей техники нужны многие редкие и тугоплавкие металлы. Выяснилось, что кальций — очень удобный и активный восстановитель многих из них, и элемент № 20 стали применять при получении тория, ванадия, циркония, бериллия, ниобия, урана, тантала и других тугоплавких металлов.

Способность кальция связывать кислород и азот позволила применить его для очистки инертных газов и как геттер * в вакуумной радиоаппаратуре.

Кальций используют и в металлургии меди, никеля, специальных сталей и бронз; им связывают вредные примеси серы, фосфора, избыточного углерода. В тех же целях применяют сплавы кальция с кремнием, литием, натрием, бором, алюминием

* Геттер — вещество, служащее для поглощения газов и создания глубокого вакуума в электронных приборах.

СКАНДИЙ



Этот серебристый металл почти так же легок, как алюминий, а плавится при температуре, немногим меньшей, чем сталь.

Этого металла на земле в 60 раз больше, чем серебра, но стóит он намного дороже золота.

До последних лет техника не знала этого металла, он был одним из немногих «безработных» элементов периодической системы. Ныне с его помощью решена одна из важных проблем вычислительной техники.

Экабор Менделеева

1 марта 1869 г. Дмитрий Иванович Менделеев разослал в научные учреждения России и других стран первое изображение «Опыта системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Это был отдельный листок, мало похожий на известную теперь всему миру менделеевскую таблицу.

Таблица появилась двумя годами позже.

В 1871 г. ее клетки, предназначенные для 21, 31 и 32-го элементов, занимали вопросительные знаки. Но рядом с ними, как и в других клетках, стояли цифры атомных весов.

Элемент № 21 Менделеев предложил предварительно назвать экабором, «производя это название от того, что он следует за бором, а слог эка производится от санскритского слова, означающего один». Два других получили названия экасилиция и экаалюминия. В том же 1871 г. в статье, опубликованной в журнале Русского химического общества, Менделеев подробно описал свойства всех трех «эков». (Статья дана в приложении к этому тому, поэтому здесь цитируем ее предельно кратко.)

«Экабор,— писал он,— в отдельности должен представлять металл... Этот металл будет не летуч, потому, что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду во всяком



Ларс Фредерик Нильсон (1840—1899) — шведский химик, один из «укрепителей» периодического закона, первооткрыватель скандия. Предсказанный Менделеевым скандий был открыт Нильсоном в 1879 г. Нильсон установил также правильное значение атомного веса бериллия, что позволило найти место этому элементу во II группе периодической системы

случае он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит, подобно тому, как это производят и многие, в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах...»

Открытие экабора произошло еще при жизни Д. И. Менделеева, в 1879 г. Шведский химик Ларс Фредерик Нильсон, работая над извлечением редкоземельного элемента иттербия, обнаружил новую «редкую землю». Ее свойства поразительно совпадали со свойствами «открытого на кончике пера» экабора. В честь Скандинавии Нильсон назвал этот элемент скандием.

Однако вещество, полученное шведским ученым, еще не было достаточно чистым. И Нильсон, и его современники и многие химики последующих лет не смогли отделить этот редкий и рассеянный элемент от бесчисленных примесей. Сравнительно чистый металлический скандий (94—98%) был получен лишь в 1937 г.

Не так редок, как рассеян...

Почти полвека потратили ученые на выделение элемента № 21. Почему это произошло? Содержание скандия в земной коре составляет $2{,}2 \cdot 10^{-3}$%. Это значит, что в земле его немного меньше, чем свинца, но почти в 500 раз

больше, чем ртути. Однако и ртуть, и свинец имеют собственные руды; в состав некоторых минералов они входят в количестве до нескольких процентов, а скандий распределен по земной поверхности так, будто природа решила сделать его вездесущим, но неуловимым.

Наиболее богатый скандием минерал — тортвейтит — один из редчайших минералов. Самые значительные месторождения тортвейтита расположены на юге Норвегии и на Мадагаскаре. Насколько «богаты» эти месторождения, можно судить по таким цифрам: за 40 с лишним лет, с 1911 по 1952 г., на норвежских рудниках было добыто всего 23 кг тортвейтита. Правда, в последующее десятилетие в связи с повышенным интересом к скандию многих отраслей науки и промышленности добыча тортвейтита была предельно увеличена и в сумме достигла... 50 кг. Немногим чаще встречаются и другие богатые скандием минералы — стерреттит, кольбекит, больцит.

Зато в сотых и тысячных долях процента этот элемент встречается и в железных, и в урановых, и в оловянных, и в вольфрамовых рудах, и в низкосортных углях, и даже в морской воде и водорослях. Несмотря на такую рассеянность, были разработаны технологические процессы получения скандия и его соединений из различных видов сырья. Вот как выглядит, например, один из способов получения окиси скандия, разработанный чехословацкими учеными.

Первая стадия — обжиг отходов обработки вольфрамовых руд. При этом выжигаются летучие компоненты. Твердый остаток разлагают концентрированной серной кислотой, добавляют воду и аммиаком осаждают из раствора гидроокись скандия. Затем ее высушивают и прокаливают в газовой печи при 600—700° С. В результате получают светло-розовый порошок окиси скандия с довольно значительными примесями твердой кремневой кислоты и различных окислов, в первую очередь окиси железа. Эти примеси можно удалить, растворяя порошок в чистой соляной кислоте с последующим выделением разных фракций. Кремневую кислоту удаляют с помощью раствора желатины, а образовавшееся хлорное железо — методом эфирной экстракции.

Затем следует еще серия операций, в которых участвуют различные кислоты, роданистый аммоний, вода, эфир. Снова выпарка, промывка, сушка.

Очищенную окись скандия еще раз растворяют в соляной кислоте и щавелевой кислотой осаждают оксалат скандия. Его прокаливают при 1100° С и превращают в окись.

Получение металлического скандия из окисла — не менее трудоемкий процесс. По данным Эймской лаборатории США, наиболее целесообразно превратить окись скандия во фторид. Этого достигают, обрабатывая ее фтористым водородом или бифторидом аммония $NH_4F \cdot HF$. Чтобы переход Sc_2O_3 в ScF_3 был полным, реакцию проводят дважды.

Восстанавливают фтористый скандий в танталовых тиглях с помощью металлического кальция. Процесс начинается при 850° С и идет в атмосфере аргона. Затем температура повышается до 1600° С. Полученный металлический скандий и шлак разделяют при переплавке в вакууме. Но и после этого слиток скандия не будет достаточно чистым. Главная примесь в нем — от 3 до 5% тантала.

Последняя стадия очистки — вакуумная дистилляция. Температура 1650—1750° С, давление 10^{-5} мм ртутного столба. После окончания операции в слитке будет около 95% скандия. Дальнейшая очистка, доведение скандия до чистоты хотя бы 99% — еще более сложный многоступенчатый процесс.

Несмотря на это, ученые идут все дальше, стремятся достигнуть максимальной чистоты редкого металла, изучают свойства его соединений, разрабатывают новые методы их получения. В последнее время важное значение приобрело попутное извлечение скандия из урановых руд.

О том, как стремительно растет интерес к скандию, можно судить по количеству книг, брошюр и статей о нем и его соединениях. Если в 40-х годах всю мировую литературу по скандию можно было буквально сосчитать по пальцам, то сейчас известны уже тысячи публикаций.

Блеск и нищета элемента № 21

Чем же ценен скандий?

Прежде всего он обладает редким сочетанием высокой теплостойкости с легкостью. Плотность алюминия 2,7 г/см³, а температура плавления 660° С. Кубический сантиметр скандия весит 3,0 г, а температура плавления этого металла 1539° С. Плотность стали колеблется (в зависимости от марки) в пределах 7,5—7,9 г/см³, температуры плавления различаются в довольно широких пределах (чистое железо плавится при температуре 1530° С, на 9° ниже, чем скандий).

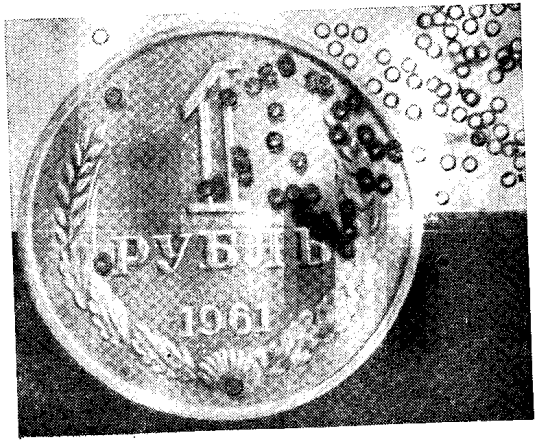
Сравнение этих важнейших характеристик скандия и двух самых важных металлов современной техники явно в пользу элемента № 21.

Кроме того, он обладает прекрасными прочностными характеристиками, значительной химической и коррозионной стойкостью.

Благодаря этим свойствам скандий мог бы стать важным конструкционным материалом в авиации и ракетостроении. В США была предпринята попытка производства металлического скандия для этих целей, но стало ясно, что скандиевая ракета оказалась бы слишком дорогой. Даже отдельные детали из скандия очень сильно увеличивали ее стоимость.

Пытались найти применение скандию и в металлургии. Рассчитывали использовать его в качестве легирующей добавки к чугуну, стали, титано-алюминиевым сплавам. В ряде случаев были получены обнадеживающие результаты. Например, добавка 1% скандия в алюминий увеличивала прочность сплава в полтора раза. Но и немногие проценты металлического скандия слишком удорожали сплав...

Так выглядят скандийсодержащие ферриты. Чтобы дать представление об их размерах, ферриты сфотографировали рядом с монетой. Металлический рубль, а не копейка, выбран не случайно: он как бы напоминает, что скандий до сих пор остается одним из самых дорогих металлов



Искали применения скандию и в ядерной технике, и в химической промышленности, но в каждом случае многозначные цифры цены сводили на нет достоинства элемента № 21.

Поскольку окись скандия в несколько раз дешевле чистого металла, ее применение в некоторых случаях могло бы оказаться экономически оправданным. У этого невзрачного, очень обыкновенного на вид порошка не было достоинств, столь очевидных, как у самого металла, но...

С середины 60-х гг. окись скандия используют в составе ферритов для элементов памяти быстродействующих вычислительных машин некоторых типов. Получают окись скандия при комплексной переработке бокситов, оловянных, урановых, вольфрамовых и титановых руд.

Сам же скандий (и сплавы на его основе) по-прежнему остается металлом будущего: хорош, конечно, но слишком дорог. Впрочем, специалисты не исключают, что этому металлу в будущем удастся пройти тот же путь, который во второй половине XX в. прошел его сосед по менделеевской таблице — титан.

СРАВНИТЕ:

Менделеев предсказал в 1870—1871 гг.	*Нильсон обнаружил в 1879 г.*
Экабор	Скандий
Атомный вес 44.	Атомный вес 44,1.
Молекула окиси состоит из двух атомов экабора и трех атомов кислорода.	Молекула окиси состоит из двух атомов скандия и трех атомов кислорода.
Удельный вес окиси 3,5.	Удельный вес окиси 3,86.
Окись нерастворима в щелочах. Соли бесцветны.	Окись нерастворима в щелочах. Соли бесцветны.
Углекислый экабор нерастворим в воде.	Углекислый скандий нерастворим в воде.
Кристаллы двойной сернокислой соли экабора и калия по форме непохожи на квасцы.	Кристаллы двойной сернокислой соли скандия и калия по форме непохожи на квасцы.
Едва ли может быть открыт спектральным анализом.	Не был открыт спектральным анализом.

УТВЕРДИТЕЛЬ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА. «Утвердителями», «укрепителями» периодической системы элементов называл Менделеев ученых, которые своими открытиями подтвердили прогнозы, сделанные им на основе периодического закона. В первую очередь эти «титулы» заслужили трое ученых, обнаруживших в минералах предсказанные Менделеевым элементы: экаалюминий, экабор, экасилиций.

Первым из «утвердителей» был, как известно, французский химик Лекок де Буабодран — в 1875 г. он нашел в цинковой обманке экаалюминий — галлий.

Нильсон был вторым. Четыре года спустя после открытия Буабодрана ему посчастливилось обнаружить в минерале ауксените предсказанный Менделеевым экабор. А еще через семь лет немецкий ученый Клеменс Винклер впервые получил экасилиций — германий.

Швед Ларс Фредерик Нильсон, уроженец сурового острова Готланд, был разносторонне образованным ученым — в Упсальском университете он изучал химию, геологию, биологию. Кроме первоклассного образования и природной одаренности, его успехам в науке способствовали еще два крайне важных обстоятельства — работа в молодости под руководством замечательного шведского химика Йенса Якоба Берцелиуса и открытие Менделеевым периодического закона, вооружившее ученых всего мира картой химического континента.

Более всего Нильсон занимался изучением редких элементов. Крупнейшим его достижением, помимо открытия элемента № 21 — скандия, было установление в 1884 г. правильного атомного веса бериллия (совместно с шведским химиком О. Петерсоном).

Последние 17 лет своей жизни Нильсон занимал профессорскую кафедру в Стокгольмской сельскохозяйственной академии. Он сделал немало для повышения урожайности полей в Швеции и особенно на своем родном острове Готланд.

СКАНДИЙ И ФОСФОРЫ. Фосфо́рами (не путать с фосфором) называются вещества, способные довольно долго светиться в темноте. Одно из таких веществ — сульфид цинка ZnS. Если облучить его инфракрасными лучами, он начинает светиться и еще долго светится после прекращения облучения. Установлено, что добавка скандия к сульфиду цинка, активированному медью, дает более яркое свечение, чем обычно. Скандий увеличивает свечение и других фосфо́ров, в частности окиси магния MgO.

ЧТОБЫ ВОЗДУХ БЫЛ ЧИЩЕ. При производстве пластмасс, инсектицидов и растворителей выделяются довольно значительные

количества хлористого водорода. Это ядовитый газ, выброс которого в атмосферу недопустим.

Конечно, можно было бы связывать его водой и вырабатывать соляную кислоту, но получение кислоты таким методом, мягко говоря, влетало бы в копеечку. Больших затрат требовало и разложение HCl электролизом, хотя метод каталитического разложения хлористого водорода был предложен более 100 лет назад. Катализатором служила хлористая медь. Однако эффективным этот процесс был лишь при 430—475° С. А при этих условиях катализатор улетучивается... Выход был найден: к основному катализатору — хлористой меди — добавили микроколичества хлоридов иттрия, циркония, тория, урана и скандия. На таком катализаторе температура разложения хлористого водорода снизилась до 330—400° С, и улетучивание хлористой меди стало значительно меньше. Новый катализатор служит гораздо дольше старого, и воздух над химическими заводами надежно очищается от вредного хлористого водорода.

СКАНДИЙ В УСТЬЕ ТЕМЗЫ. Радиоактивный изотоп скандия с атомной массой 46 в 1954—1955 гг. использовали для определения движения ила в устье Темзы. Соль, содержавшую скандий-46, смешивали с толченым стеклом и опускали на морское дно в контейнере. Там контейнер открывался, и смесь, плотность которой соответствовала плотности ила, рассыпалась по дну. Излучение отмечали с катера специальным прибором. Скандий-46 выбрали потому, что он обладает достаточно интенсивным излучением и идеальным для такого рода исследований периодом полураспада — 83,9 суток. Что же оказалось? Большая часть грязи, выносимой Темзой в море, в скором времени возвращается обратно в русло реки. Пришлось разрабатывать новую технику очистки устья реки от наносов. Изучение движения ила и гальки в море с помощью изотопа скандия проводилось также в Польше и Франции.

ОДИН И ОДИННАДЦАТЬ. Скандий-46 — один из одиннадцати искусственных радиоактивных изотопов элемента № 21. Другие радиоизотопы скандия практического применения пока не нашли. Природный скандий состоит из единственного изотопа — скандия-45.

ТИТАН



Монумент в честь покорителей космоса воздвигнут в Москве в 1964 г. Почти семь лет (1958—1964) ушло на проектирование и сооружение этого обелиска. Авторам пришлось решать не только архитектурно-художественные, но и технические задачи. Первой из них был выбор материалов, в том числе и облицовочных. После долгих экспериментов остановились на отполированных до блеска титановых листах.

Действительно, по многим характеристикам, и прежде всего по коррозионной стойкости, титан превосходит подавляющее большинство металлов и сплавов. Иногда (особенно в популярной литературе) титан называют вечным металлом. Но расскажем сначала об истории этого элемента.

Окисел или не окисел?

До 1795 г. элемент № 22 назывался «менакином». Так назвал его в 1791 г. английский химик и минералог Уильям Грегор, открывший новый элемент в минерале менаканите (не ищите это название в современных минералогических справочниках — менаканит тоже переименован, сейчас он называется ильменитом).

Спустя четыре года после открытия Грегора немецкий химик Мартин Клапрот обнаружил новый химический элемент в другом минерале — рутиле — и в честь царицы эльфов Титании (германская мифология) назвал его титаном.

По другой версии название элемента происходит от титанов, могучих сыновей богини земли — Геи (греческая мифология).

В 1797 г. выяснилось, что Грегор и Клапрот открыли один и тот же элемент, и хотя Грегор сделал это раньше, за новым элементом утвердилось имя, данное ему Клапротом.

Но ни Грегору, ни Клапроту не удалось получить элементный титан. Выделенный ими белый кристаллический порошок был двуокисью титана TiO_2. Восстановить

этот окисел, выделить из него чистый металл долгое время не удавалось никому из химиков.

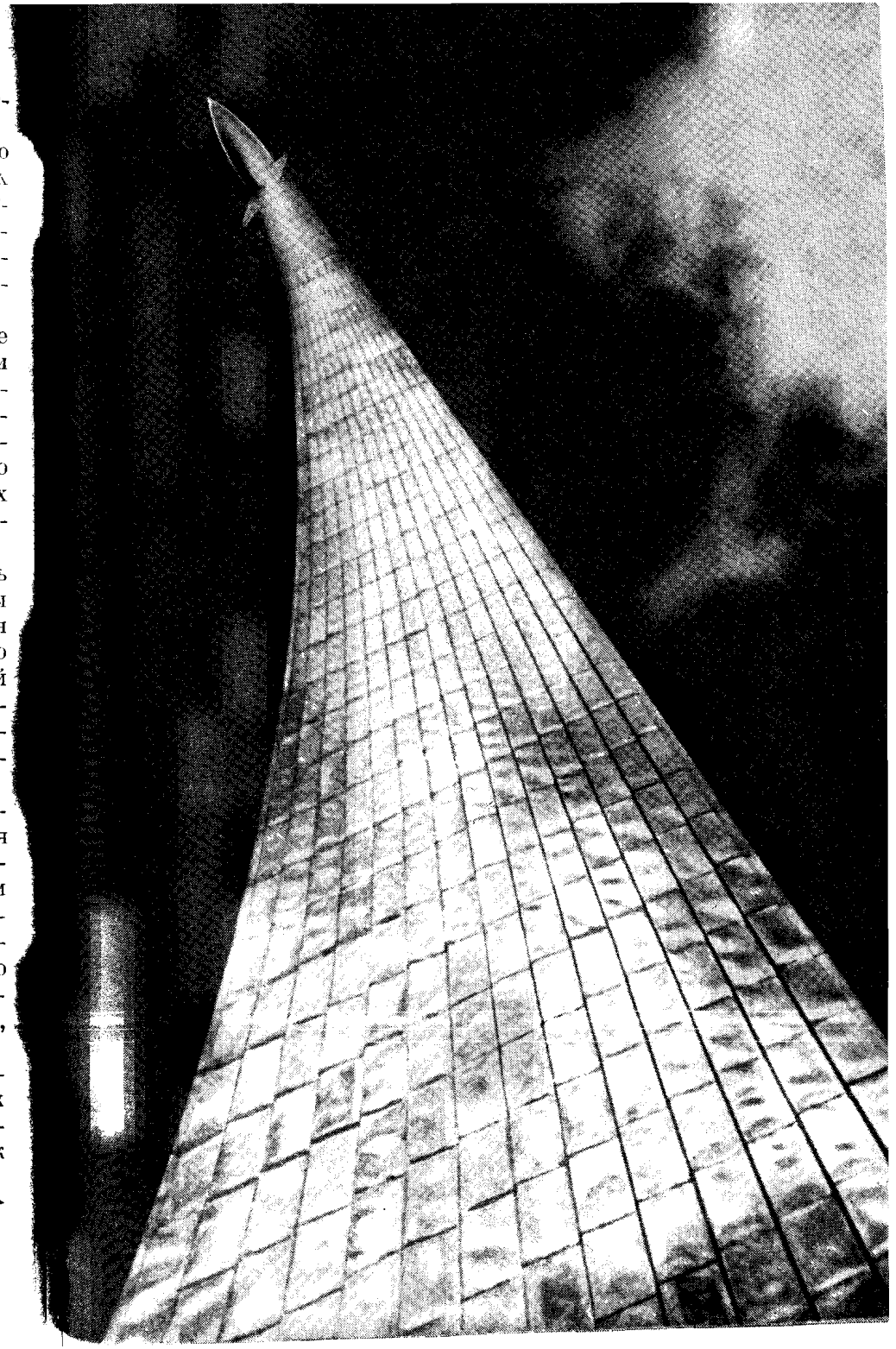
В 1823 г. английский ученый У. Волластон сообщил, что кристаллы, обнаруженные им в металлургических шлаках завода «Мертир-Тидвиль»,— не что иное, как чистый титан. А спустя 33 года известный немецкий химик Ф. Вёлер доказал, что и эти кристаллы были опять-таки соединением титана, на этот раз — металлоподобным карбонитридом.

Много лет считалось, что металлический титан впервые был получен Берцелиусом в 1825 г. при восстановлении фтортитаната калия металлическим натрием. Однако сегодня, сравнивая свойства титана и продукта, полученного Берцелиусом, можно утверждать, что президент Шведской академии наук ошибался, ибо чистый титан быстро растворяется в плавиковой кислоте (в отличие от многих других кислот), а металлический титан Берцелиуса успешно сопротивлялся ее действию.

В действительности титан был впервые получен лишь в 1875 г. русским ученым Д. К. Кирилловым. Результаты этой работы опубликованы в его брошюре «Исследования над титаном». Но работа малоизвестного русского ученого осталась незамеченной. Еще через 12 лет довольно чистый продукт — около 95% титана — получили соотечественники Берцелиуса, известные химики Л. Нильсон и О. Петерсон, восстанавливавшие четыреххлористый титан металлическим натрием в стальной герметической бомбе.

В 1895 г. французский химик А. Муассан, восстанавливая двуокись титана углеродом в дуговой печи и подвергая полученный материал двукратному рафинированию, получил титан, содержавший всего 2% примесей, в основном углерода. Наконец, в 1910 г. американский химик М. Хантер, усовершенствовав способ Нильсона и Петерсона, сумел получить несколько граммов титана чистотой около 99%. Именно поэтому в большинстве книг приоритет получения металлического титана приписывается Хантеру, а не Кириллову, Нильсону или Муассану.

Однако ни Хантер, ни его современники не предсказывали титану большого будущего. Всего несколько десятых процента примесей содержалось в металле, но эти примеси делали титан хрупким, непрочным, непригодным к



Обелиск в честь покорителей космоса облицован листами титана →

механической обработке. Поэтому некоторые соединения титана нашли применение раньше, чем сам металл. Четыреххлористый титан, например, широко использовали в первую мировую войну для создания дымовых завес.

Профессии двуокиси

В 1908 г. в США и Норвегии началось изготовление белил не из соединений свинца и цинка, как делалось прежде, а из двуокиси титана. Такими белилами можно окрасить в несколько раз большую поверхность, чем тем же количеством свинцовых или цинковых белил. К тому же у титановых белил больше отражательная способность, они не ядовиты и не темнеют под действием сероводорода. В медицинской литературе описан случай, когда человек за один раз «принял» 460 г двуокиси титана! (Интересно, с чем он ее спутал?) «Любитель» двуокиси титана не испытал при этом никаких болезненных ощущений. Двуокись титана входит в состав некоторых медицинских препаратов, в частности мазей против кожных болезней.

Однако не медицина, а лакокрасочная промышленность потребляет наибольшие количества TiO_2. Мировое производство этого соединения намного превысило полмиллиона тонн в год. Эмали на основе двуокиси титана широко используют в качестве защитных и декоративных покрытий по металлу и дереву в судостроении, строительстве и машиностроении. Срок службы сооружений и деталей при этом значительно повышается. Титановыми белилами окрашивают ткани, кожу и другие материалы.

Двуокись титана входит в состав фарфоровых масс, тугоплавких стекол, керамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью. Как наполнитель, повышающий прочность и термостойкость, ее вводят в резиновые смеси. Однако все достоинства соединений титана кажутся несущественными на фоне уникальных свойств чистого металлического титана.

Элементный титан

В 1925 г. голландские ученые ван Аркель и де Бур иодидным способом (о нем — ниже) получили титан высокой степени чистоты — 99,9%. В отличие от титана, полученного Хантером, он обладал пластичностью: его можно

было ковать на холоде, прокатывать в листы, ленту, проволоку и даже тончайшую фольгу. Но даже не это главное. Исследования физико-химических свойств металлического титана приводили к почти фантастическим результатам. Оказалось, например, что титан, будучи почти вдвое легче железа (плотность титана 4,5 г/см^3), по прочности превосходит многие стали. Сравнение с алюминием тоже оказалось в пользу титана: титан всего в полтора раза тяжелее алюминия, но зато в шесть раз прочнее и, что особенно важно, он сохраняет свою прочность при температурах до 500° С (а при добавке легирующих элементов — до 650° С), в то время как прочность алюминиевых и магниевых сплавов резко падает уже при 300° С.

Титан обладает и значительной твердостью: он в 12 раз тверже алюминия, в 4 раза — железа и меди. Еще одна важная характеристика металла — предел текучести. Чем он выше, тем лучше детали из этого металла сопротивляются эксплуатационным нагрузкам, тем дольше они сохраняют свои формы и размеры. Предел текучести у титана почти в 18 раз выше, чем у алюминия.

В отличие от большинства металлов титан обладает значительным электросопротивлением: если электропроводность серебра принять за 100, то электропроводность меди равна 94, алюминия — 60, железа и платины — 15, а титана — всего 3,8. Вряд ли нужно объяснять, что это свойство, как и немагнитность титана, представляет интерес для радиоэлектроники и электротехники.

Замечательна устойчивость титана против коррозии. На пластинке из этого металла за 10 лет пребывания в морской воде не появилось и следов коррозии.

Из титановых сплавов сделаны несущие винты современных тяжелых вертолетов. Рули поворота, элероны и некоторые другие ответственные детали сверхзвуковых самолетов тоже изготовлены из этих сплавов. На многих химических производствах сегодня можно встретить целые аппараты и колонны, выполненные из титана.

Как получают титан

Цена — вот что еще тормозит производство и потребление титана. Собственно, высокая стоимость — не врожденный порок титана. В земной коре его много — 0,63%. Все еще высокая цена титана — следствие сложности извлечения его из руд. Объясняется она высоким сред-

ством титана ко многим элементам и прочностью химических связей в его природных соединениях. Отсюда — сложности технологии. Вот как выглядит магниетермический способ производства титана, разработанный в 1940 г. американским ученым В. Кроллем.

Двуокись титана с помощью хлора (в присутствии углерода) переводят в четыреххлористый титан:

$$TiO_2+C+2Cl_2 \rightarrow TiCl_4+CO_2.$$

Процесс идет в шахтных электропечах при 800—1250° С. Другой вариант — хлорирование в расплаве солей щелочных металлов NaCl и KCl.

Следующая операция (в одинаковой мере важная и трудоемкая) — очистка $TiCl_4$ от примесей — проводится разными способами и веществами. Четыреххлористый титан в обычных условиях представляет собой жидкость с температурой кипения 136° С.

Разорвать связь титана с хлором легче, чем с кислородом. Это можно сделать с помощью магния по реакции

$$TiCl_4+2Mg \rightarrow Ti+2MgCl_2.$$

Эта реакция идет в стальных реакторах при 900° С. В результате образуется так называемая титановая губка, пропитанная магнием и хлоридом магния. Их испаряют в герметичном вакуумном аппарате при 950° С, а титановую губку затем спекают или переплавляют в компактный металл.

Натриетермический метод получения металлического титана в принципе мало чем отличается от магниетермического. Эти два метода наиболее широко применяются в промышленности.

Для получения более чистого титана и поныне используется иодидный метод, предложенный ван Аркелем и де Буром. Металлотермический губчатый титан превращают в иодид TiI_4, который затем возгоняют в вакууме. На своем пути пары иодида титана встречают раскаленную до 1400° С титановую проволоку. При этом иодид разлагается, и на проволоке нарастает слой чистого титана. Этот метод производства титана малопроизводителен и дорог, поэтому в промышленности он применяется крайне ограниченно.

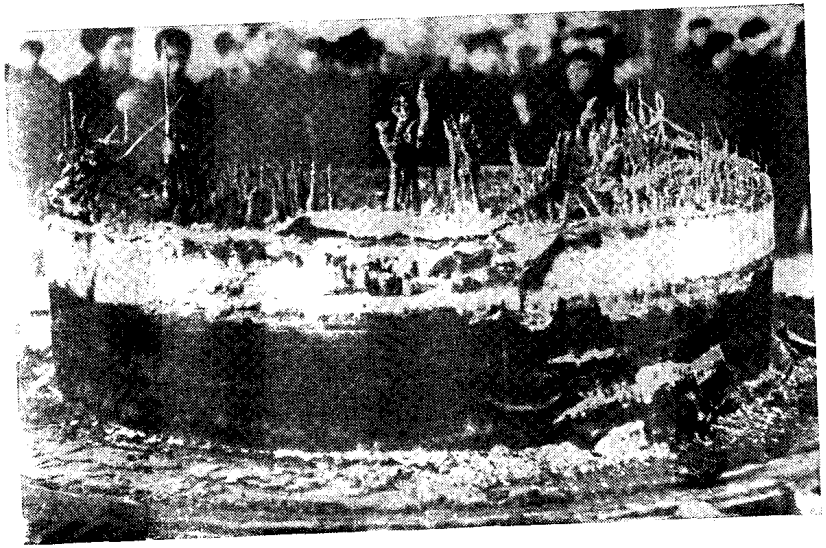
Несмотря на трудоемкость и энергоемкость производства титана, оно уже стало одной из важнейших подотраслей цветной металлургии. Мировое производство титана развивается очень быстрыми темпами. Об этом можно судить даже по тем обрывочным сведениям, которые попадают в печать.

Известно, что в 1948 г. в мире было выплавлено лишь 2 т титана, а спустя 9 лет — уже 20 тыс. т. Значит, в 1957 г. 20 тыс. т титана приходилось на все страны, а в 1980 г. только США потребляли 24,4 тыс. т титана... Еще недавно, кажется, титан называли редким металлом — сейчас он важнейший конструкционный материал. Объясняется это только одним: редким сочетанием полезных свойств элемента № 22. И, естественно, потребностями техники.

Титан работает

Роль титана как конструкционного материала, основы высокопрочных сплавов для авиации, судостроения и ракетной техники, быстро возрастает. Именно в сплавы идет бóльшая часть выплавляемого в мире титана. Широко известен сплав для авиационной промышленности, состоя-

Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат. Получена титановая губка



щий из 90% титана, 6% алюминия и 4% ванадия. В 1976 г. в американской печати появились сообщения о новом сплаве того же назначения: 85% титана, 10% ванадия, 3% алюминия и 2% железа. Утверждают, что этот сплав не только лучше, но и экономичнее.

А вообще в титановые сплавы входят очень многие элементы, вплоть до платины и палладия. Последние (в количестве 0,1—0,2%) повышают и без того высокую химическую стойкость титановых сплавов.

Прочность титана повышают и такие «легирующие добавки», как азот и кислород. Но вместе с прочностью они повышают твердость и, главное, хрупкость титана, поэтому их содержание строжайше регламентируется: в сплав допускается не более 0,15% кислорода и 0,05% азота.

Несмотря на то что титан дорог, замена им более дешевых материалов во многих случаях оказывается экономически выгодной. Вот характерный пример. Корпус химического аппарата, изготовленный из нержавеющей стали, стоит 150 рублей, а из титанового сплава — 600 рублей. Но при этом стальной реактор служит лишь 6 месяцев, а титановый — 10 лет. Прибавьте затраты на замену стальных реакторов, вынужденные простои оборудования — и станет очевидно, что применять дорогостоящий титан бывает выгоднее, чем сталь.

Значительные количества титана использует металлургия. Существуют сотни марок сталей и других сплавов, в состав которых титан входит как легирующая добавка. Его вводят для улучшения структуры металлов, увеличения прочности и коррозийной стойкости.

Некоторые ядерные реакции должны совершаться в почти абсолютной пустоте. Ртутными насосами разрежение может быть доведено до нескольких миллиардных долей атмосферы. Но этого недостаточно, а ртутные насосы на большее неспособны. Дальнейшая откачка воздуха осуществляется уже особыми титановыми насосами. Кроме того, для достижения еще большего разрежения по внутренней поверхности камеры, где протекают реакции, распыляют мелкодисперсный титан.

Титан часто называют металлом будущего. Факты, которыми уже сейчас располагают наука и техника, убеждают, что это не совсем так — титан уже стал металлом настоящего.

ВСЕ ПОЗНАЕТСЯ В СРАВНЕНИИ... Лишь три технически важных металла — алюминий, железо и магний — распространены в природе больше, чем титан. Количество титана в земной коре в несколько раз превышает запасы меди, цинка, свинца, золота, серебра, платины, хрома, вольфрама, ртути, молибдена, висмута, сурьмы, никеля и олова, вместе взятых.

МИНЕРАЛЫ ТИТАНА. Известно около 70 минералов титана, в которых он находится в виде двуокиси или солей титановой кислоты. Наибольшее практическое значение имеют ильменит, рутил, перовскит и сфен.

Ильменит — метатитанат железа $FeTiO_3$ — содержит 52,65% TiO_2. Название этого минерала связано с тем, что он был найден на Урале в Ильменских горах. Крупнейшие россыпи ильменитовых песков имеются в Индии. Другой важнейший минерал — рутил представляет собой двуокись титана. Промышленное значение имеют также титаномагнетиты — природная смесь ильменита с минералами железа. Богатые месторождения титановых руд есть в СССР, США, Индии, Норвегии, Канаде, Австралии и других странах.

Не так давно геологи открыли в Северном Прибайкалье новый титансодержащий минерал, который был назван ландауитом в честь советского физика академика Л. Д. Ландау.

Всего на земном шаре известно более 150 значительных рудных и россыпных месторождений титана.

В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ. В человеческом организме содержится до 20 мг титана. Больше всего титана в селезенке, надпочечниках и щитовидной железе. В этих органах содержание элемента № 22 с возрастом не изменяется, но в легких за 65 лет жизни оно возрастает более чем в 100 раз.

Из представителей флоры богата титаном водоросль кладофора: содержание в ней этого элемента превышает 0,03%.

...И НА СОЛНЦЕ. Спектральным анализом титан обнаружен на Солнце и в составе некоторых звездных атмосфер, где он, кстати, преобладает над большинством элементов. Но если на Земле титан существует главным образом в виде двуокиси TiO_2, то в космосе, очевидно, в виде монооксиси TiO.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК. Титанат бария, будучи наэлектризован, проявляет высокие пьезоэлектрические свойства, т. е. может превращать механическую энергию сжатия или расширения кристалла в электрическую. Пьезокристаллы титаната бария по многим характеристикам превосходят такие распространенные пьезоэлек-

трики, как кварц и сегнетова соль. Подробнее о нем — в статье «Барий».

НЕОБЫЧАЙНОЕ СВОЙСТВО. Разработаны материалы, которые будучи сильно деформированными на холоде, при нагревании вновь принимают первоначальную форму. Один из таких «памятливых» материалов представляет собой интерметаллическое соединение титана и никеля, отличающееся высокой прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью.

Проволоке из этого материала можно придать форму радиоантенны и сжать ее в небольшой шар. После нагревания этот шар снова превратится в антенну.

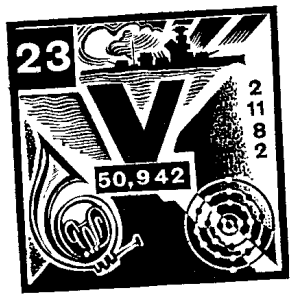
ТАТАН, РАКЕТЫ И ГАЗЫ. Титан используется для производства баллонов, в которых газы могут храниться длительное время под большим давлением. В американских ракетах типа «Атлас» сферические резервуары для хранения сжатого гелия сделаны из титана.

Из титановых сплавов изготовляют баки для жидкого кислорода, применяемые в ракетных двигателях.

СВЕРХПЛАСТИЧНЫЙ ТИТАН. При температуре около 950° С металлический титан переходит в сверхпластичное состояние: если на него в это время воздействовать даже небольшим давлением, он претерпевает пластическую деформацию и точно воспроизводит очертания формы, в которую его выдавливают. Но — при двух условиях. Во-первых, форма должна иметь ту же температуру, что и металл, а во-вторых, процесс должен идти в защитной, предпочтительно аргоновой, среде. Изделия, изготовленные по этой технологии, предложенной швейцарскими инженерами, отличаются высоким качеством и не требуют доводки на металлорежущих станках. Однако необходимо строго контролировать и давление, и температуру, и состояние защитной среды.

ИЗОТОПЫ ТИТАНА. Всего сейчас известно 13 изотопов элемента № 22. Природный титан состоит из смеси пяти стабильных изотопов, наиболее широко представлен титан-48, его доля в природной смеси 73,99%. Есть в природе также изотопы с массовыми числами 46, 47, 49 и 50. Среди радиоактивных изотопов титана самый долгоживущий — титан-44 с периодом полураспада около 1000 лет.

ВАНАДИЙ



В начале XIX в. в Швеции были найдены новые богатые месторождения железной руды. Одна за другой сооружались доменные печи. Но что примечательно: при одинаковых условиях некоторые из них давали железо удивительной ковкости, в то время как из других получался более хрупкий металл. После многих безуспешных попыток наладить процесс выплавки высококачественного металла в «плохих» домнах металлурги обратились за помощью к химикам, и в 1830 г. Нильсу Сефстрему удалось выделить из шлака «лучших» домен неизвестный черный порошок. Сефстрем сделал вывод, что изумительную ковкость металлу придает присутствие в руде какого-то неизвестного элемента, содержащегося в черном порошке.

Этот новый элемент Сефстрем назвал ванадием в честь легендарной Ванадис — богини красоты древних скандинавов.

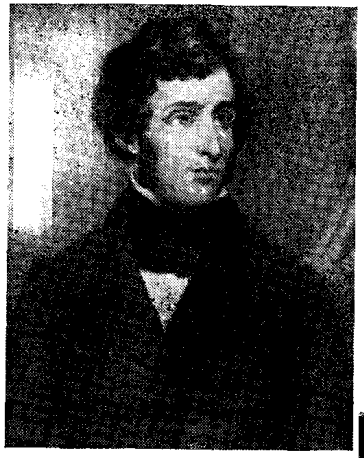
Открытие нового элемента всегда было большой честью для ученого. Поэтому можно представить себе огорчение мексиканского минералога Андреса Мануэля дель Рио, который еще в 1801 г. обнаружил в свинцовой руде никогда не встречавшийся прежде элемент и назвал его эритронием. Но, усомнившись в собственных выводах, дель Рио отказался от своего открытия, решив, что встретился с недавно открытым хромом.

Еще большее разочарование постигло блестящего немецкого химика Фридриха Вёлера. В те же годы, что и Сефстрему, ему довелось исследовать железные руды, привезенные из Мексики А. Гумбольдтом. Те самые, что исследовал дель Рио. Вёлер тоже нашел в них что-то необычное, но его исследования прервала болезнь. Когда он возобновил работу, было уже поздно — Сефстрем обнародовал свое открытие. Свойства нового элемента совпадали с теми, что были занесены в один из лабораторных журналов Вёлера.

И только в 1869 г., спустя 39 лет после открытия Сефстрема, элемент № 23 впервые был выделен в относительно чистом виде. Английский химик Г. Роско, действуя



Андрес Мануэль дель Рио (1764—1849) — мексиканский химик и минералог. Он первым в мире получил ванадий, но принял его за уже известный хром, и слава первооткрывателя ванадия досталась другому ученому



Фридрих Вёлер (1800—1882) — один из виднейших немецких химиков XIX в., автор первого в истории науки органического синтеза. Вёлер был близок к открытию ванадия в свинцовой руде, но слава этого открытия принадлежит не ему

водородом на хлористый ванадий, получил элементный ванадий чистотой около 96%.

В чистом виде ванадий — ковкий металл светло-серого цвета. Он почти в полтора раза легче железа, плавится при температуре 1900±25° С, а температура его кипения 3400° С. При комнатной температуре в сухом воздухе он довольно пассивен химически, но при высоких температурах легко соединяется с кислородом, азотом и другими элементами.

В соединениях ванадий проявляет четыре валентности. Известны соединения двух-, трех-, четырех- и пятивалентного ванадия.

Ванадий и химическая промышленность

В основную химическую промышленность ванадий пришел не сразу. Его служба человечеству началась в производстве цветного стекла, красок и керамики. Изделия из фарфора и продукцию гончарных мастеров с помощью

Нильс Габриэль Сефстрем (1787—1845) — шведский химик и минералог. В 1830 г., исследуя железную руду из Таберга (Швеция), он обнаружил в ней неизвестный элемент. По совету Берцелиуса, под руководством которого работал Сефстрем, он назвал элемент ванадием в честь богини Ванадис из древней скандинавской мифологии



соединений ванадия покрывали золотистой глазурью, а стекло окрашивали солями ванадия в голубой или зеленый цвет. В красильном деле ванадий появился вскоре после опубликования в 1842 г. сообщения выдающегося русского химика Н. Н. Зинина о получении им анилина из нитробензола. Реакция Зинина открывала новые возможности для развития производства синтетических красителей. Соединения ванадия нашли применение в этой отрасли химии и принесли ей значительную пользу. Ведь достаточно всего одной весовой части V_2O_5, чтобы перевести 200 тыс. весовых частей бесцветной соли анилина в красящее вещество — черный анилин. Столь же эффективным оказалось применение соединений ванадия в индиговом крашении. Так элемент № 23 пришел в ситцепечатание, в производство цветных хлопчатобумажных и шелковых тканей.

Промышленность нуждалась в ванадии и его соединениях, но руд, богатых этим элементом, было немного. Инженеры французской сталелитейной фирмы «Крезо», видимо, обратили внимание на то, что первые соединения ванадия Сефстрем получил не из руды, а из металлургических шлаков, и в 1882 г. наладили их производство на той же основе. На протяжении 10 лет завод «Крезо» ежегодяо выбрасывал на мировой рынок по 60 т пятиокиси ванадия V_2O_5. Однако вскоре спрос на соединения вана-

дия для получения черного анилина резко упал, и производство их значительно сократилось.

Но в начале первой мировой войны химикам вновь пришлось обратиться к элементу № 23. В эти годы сражающимся странам потребовались громадные количества серной кислоты. Ведь без нее невозможно получить нитроклетчатку — основу боевых порохов. Известно, что серная кислота получается окислением сернистого ангидрида SO_2 в серный ангидрид SO_3 с последующим присоединением воды. Однако SO_2 непосредственно с кислородом реагирует крайне медленно. Окисление сернистого ангидрида может происходить при восстановлении двуокиси азота (на этой реакции основан нитрозный способ производства серной кислоты), но более чистая и концентрированная кислота получается, если реакцию окисления SO_2 в SO_3 проводить в присутствии некоторых твердых катализаторов (контактный метод производства).

Первым катализатором сернокислотного контактного производства была дорогостоящая платина. Ее, естественно, не хватало, требовались заменители. Ими оказались пятиокись ванадия V_2O_5 и некоторые соли ванадиевых кислот, например Ag_3VO_4. Они почти с таким же успехом, как и платина, ускоряют окисление SO_2 в SO_3, но обходятся значительно дешевле, да и требуется их меньше. И главное, они не боятся контактных ядов, выводящих из строя платиновые катализаторы.

Катализаторы на основе ванадия играют большую роль и в современной химии. Их по-прежнему можно встретить в большинстве цехов по производству серной кислоты, не обходятся без них и такие важные процессы, как крекинг нефти, получение уксусной кислоты путем окисления спирта и многие другие.

Ванадий и сталь

Если химическая промышленность нуждается прежде всего в соединениях ванадия, то металлургии необходимы сам металл и его сплавы. Ванадий — один из главных легирующих элементов.

Поучительный, но в общем-то случайный опыт шведских металлургов с «плохими» и «хорошими» домнами не стал основой для широкого внедрения ванадия в металлургию. Произошло это значительно позже.

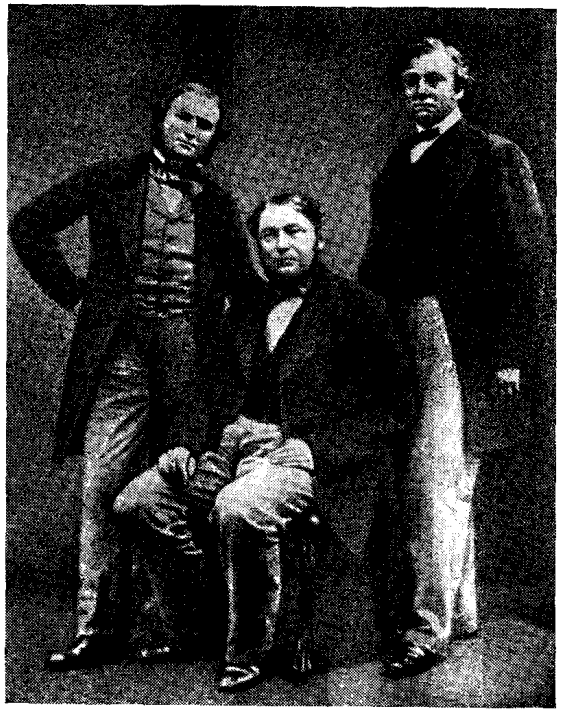
В 1905 г., на заре автомобилестроения, во время гонок в Англии одна из французских машин разбилась вдребезги. Один из обломков двигателя этой машины попал в руки Генри Форда, присутствовавшего на состязаниях. Обломок удивил будущего «автомобильного короля»: металл, из которого он был изготовлен, сочетал исключительную твердость с вязкостью и легкостью. Вскоре лаборатория Форда установила, что этот металл — сталь с добавками ванадия.

Не считаясь с затратами, Форд организовал исследования. После нескольких неудач из его лаборатории вышла ванадиевая сталь необходимого качества. Она сразу дала возможность облегчить автомобили, сделать новые машины прочнее, улучшить их ходовые качества. Снизив цены на автомобили благодаря экономии металла, Форд смог привлечь массу покупателей. Это дало ему повод сказать: «Если бы не было ванадия, то не было бы и моего автомобиля».

Однако еще за 10 лет до того, как Форд узнал о существовании ванадиевой стали, французские инженеры выплавляли ее и получали высококачественные броневые плиты. Из этой стали были сделаны и первые пушки, установленные на самолетах.

Необходимость броневой защиты для пехоты и артиллерийских расчетов стала особенно очевидной в ходе первой мировой войны, когда пришлось столкнуться с орудийным и пулеметно-ружейным огнем невиданной прежде интенсивности. Первоначально для изготовления касок и щитов орудий применяли сталь с большим содержанием кремния и никеля, но испытания на полигоне показали ее непригодность. Сталь, содержащая всего 0,2% ванадия, оказалась более прочной и вязкой. К тому же она была легче. Хромованадиевая сталь еще прочнее. Она хорошо сопротивляется удару и истиранию. Кроме того, она обладает достаточно высокой усталостной прочностью. Поэтому ее стали широко применять в военной технике: для изготовления коленчатых валов корабельных двигателей, отдельных деталей торпед, авиамоторов, бронебойных снарядов.

Стали, содержащие ванадий, не утратили своего значения и поныне. Элемент № 23 придает стали такие качества, как прочность, легкость, устойчивость к воздействию высоких температур, гибкость. Чем объяснить столь широкий диапазон полезных свойств? Ответить на этот воп-



Редкий снимок сере дины прошлого век (1862 г.). Слева на право: Г. Кирхгоф, Р. Бунзен и Г. Роско, первым получивший металлический ванадий

рос помогает сам ванадий. Он — **один из «откровенных»** металлов. Как это понимать?

Известно, что наилучшую прокаливаемость стали придает молибден, наибольшую вязкость сталь приобретает от введения никеля, а ее магнитные свойства усиливаются присутствием кобальта. Далеко не всегда можно точно сказать, почему та или иная легирующая добавка придает стали определенные качества. А вот о причинах улучшения свойств стали ванадием многое известно достаточно полно и достоверно.

Давно установлено, что расплавленная сталь поглощает много газов, прежде всего кислорода и азота. Когда металл остывает, газы остаются в слитках в виде мельчайших пузырьков. При ковке пузырьки вытягиваются в нити (волосовины) и прочность слитка в разных направлениях становится неодинаковой. Ванадий, введенный в сталь, активно реагирует с кислородом и азотом, продукты этих реакций всплывают на поверхность металла жидким шлаком, который удаляется в процессе плавки. Тем самым

повышается прочность отливок. Оставшийся ванадий раньше других элементов взаимодействует с растворенным в стали углеродом, образуя твердые и жаростойкие соединения — карбиды. Карбиды ванадия плохо растворяются в железе и неравномерно распределяются в нем, препятствуя образованию крупных кристаллов. Сталь получается мелкозернистой, твердой и ковкой. Структура ванадиевой стали сохраняется и при высоких температурах. Поэтому резцы из нее меньше подвержены деформациям в процессе обработки детали на больших скоростях, а штампы незаменимы для горячей штамповки. Мелкокристаллическая структура обусловливает также высокую ударную вязкость и большую усталостную прочность ванадиевой стали. Практически важно еще одно ее качество — устойчивость к истиранию. Это качество можно наглядно проиллюстрировать таким примером: за тысячу часов работы стенки цилиндров дизель-моторов, изготовленных из углеродистой стали, изнашиваются на 0,35—0,40 мм, а стенки цилиндров из ванадиевой стали, работавших в тех же условиях,— лишь на 0,1 мм.

«Вавилоном» и другие...

Но не только сталь облагораживается ванадием. Свойства других металлов также улучшаются при введении в них элемента № 23. Стоит добавить 3% ванадия в алюминий, как этот металл становится очень твердым. «Вавилоном» — так называется этот сплав — хорошо противостоит разрушающему действию влажного воздуха и соленой воды.

Из подобного же сплава (но с 2% ванадия) изготовляют духовые музыкальные инструменты. Хорошо известен сплав меди с 8% ванадия. Он используется как исходное сырье для получения сплавов меди с другими металлами. Бронзы и латуни, содержащие 0,5% ванадия, не уступают по механическим свойствам стали и поэтому идут на изготовление ответственных узлов и деталей сложного профиля. Химическая стойкость сплава никеля с 18—20% ванадия соизмерима с инертностью благородных металлов, поэтому из него делают лабораторную посуду. Добавки ванадия в золото придают последнему несвойственную ему твердость. В последнее время довольно много ванадия идет в сплавы на основе титана.

Сплавы ванадия легче растворяются в металлах, чем чистый ванадий, и плавятся при более низкой температуре. Эти две особенности используются в черной металлургии: для легирования чугуна и стали обычно применяют феррованадий — сплав ванадия с железом.

И только в расплавленном серебре ванадий не растворяется.

Добыча ванадия

В земной коре ванадия намного больше, чем хрома, никеля, свинца, цинка и даже меди. Однако минералы, богатые элементом № 23, встречаются редко. Соединения ванадия рассеиваются в земной коре водой; они более растворимы, чем природные соединения других металлов, расположенных в правой половине менделеевской таблицы, и перемещаются в горных породах на значительные расстояния. Ванадий накапливается в некоторых рудах и других металлов — свинца, меди, цинка, урана, а также в угле, нефти, сланцах. Один из немецких заводов, например, получал от сжигания венесуэльской нефти золу, которая содержала до 10% ванадия. Некоторое время зола из топок, сжигавших эту нефть, была исходным сырьем для получения ванадия.

В 1902 г. в Испании было открыто первое месторождение ванадинита $Pb_5(VO_4)_3Cl$. В 1925 г. ванадинит обнаружили в Южной Африке. Он встречается также в Чили, Аргентине, Мексике, Австралии, США. Исключительны по своему значению месторождения ванадия в Перу. Они находятся в горах, на высоте 4700 метров над уровнем моря. Главное богатство перуанских месторождений — минерал патронит — простое соединение ванадия с серой V_2S_5. При обжиге патронита получаются концентраты с очень высоким содержанием пятиокиси ванадия — до 20—30%.

Социалистические страны располагают собственными запасами этого ценного металла и полностью обеспечивают им свою промышленность.

Отечественный ванадий

В России ванадий впервые был найден в Ферганской долине у перевала Тюя-Муюн (в переводе с киргизского — Верблюжий горб). Из этих руд «Ферганское общество по

добыче редких металлов» извлекало в небольших количествах соединения ванадия и урана и продавало их за границу. Большую же часть ценных компонентов руды, в том числе радий, извлекать не умели. Только после установления Советской власти богатства Тюя-Муюна стали использоваться комплексно.

Позднее ванадий обнаружили в керченских железных рудах, и было налажено производство отечественного феррованадия. Богатейшими источниками ванадия оказались уральские титаномагнетиты. Вместе с керченской рудой они освободили нашу промышленность от необходимости ввоза ванадия из-за рубежа. В 1927 г. ванадий был обнаружен в Сулейман-Сае, около нынешнего г. Джамбула. Позже поставщиками ванадия стали также месторождения центрального Казахстана, Киргизии, Красноярского края, Оренбургской области. В горе Качканар на Урале заключено 8 млрд. т железной руды, и разработка ее началась лишь в 60-е годы. Руда эта беднее, и... ценнее руд всемирно известных железных гор — Высокой и Благодати, потому что из недр Качканара добывается не только железо, но и ванадий.

Ванадий и жизнь

Еще в прошлом веке ванадий был впервые обнаружен в составе некоторых растений, после чего присутствие элемента № 23 в углях, торфе и сланцах перестало казаться странным. Один из растительных «собирателей» ванадия хорошо знаком каждому — это ядовитый гриб бледная поганка.

В крови некоторых обитателей морей и океанов — морских ежей и голотурий содержание ванадия достигает 10%. Предполагается, что ванадий играет здесь ту же роль, что железо в гемоглобине. Но это утверждение — гипотетическое. Другие ученые придерживаются мнения, что роль ванадия в этом случае сравнима с ролью магния в хлорофилле, иными словами, ванадий, содержащийся в крови голотурий, участвует прежде всего в процессах питания, а не дыхания.

В Аргентине проводились опыты с введением соединений ванадия в пищу быков и свиней. При этом у животных улучшался аппетит, и они быстро прибавляли в весе. Известно также, что плесень «черный аспергил» развива-

ется нормально только в присутствии солей ванадия. Все факты говорят о том, что ванадий играет определенную роль в жизненных процессах, но какую именно — это еще предстоит уточнить.

Впрочем, даже металлургам, которые в познании элемента № 23 пошли дальше ученых других специальностей, предстоит узнать о ванадии еще многое. А химикам, особенно тем, которые изучают механизм каталитического действия различных веществ,— еще больше.

ЦЕННЫЙ ПОПУТЧИК. Многие железные руды нашей страны содержат от 0,1 до 0,65% ванадия.

При доменной плавке он почти полностью переходит в чугун. В процессе превращения чугуна в сталь бо́льшая часть ванадия переходит в шлак, который используется для производства феррованадия.

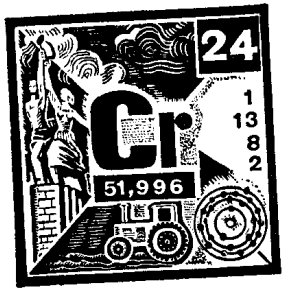
Феррованадий обычно содержит не менее 35% V.

В ПОЛТОРА РАЗА. Ничтожные добавки ванадия повышают упругость и прочность стали примерно на 50%. Многие современные марки пружинных сталей содержат до 0,25% ванадия.

ОХ, УЖ ЭТИ ПРИМЕСИ. Механические свойства чистого ванадия изучены далеко не полностью из-за сложности получения ванадия высокой чистоты. Однако известно, что примеси оказывают на свойства ванадия очень сильное влияние. 96%-ный ванадий, впервые полученный Г. Роско более 100 лет назад, хрупок и тверд. По мере дальнейшей очистки ванадий становится все более пластичным и ковким. Впервые ковкий ванадий был получен лишь в 1927 г. Особенно сильно ухудшают механические свойства ванадия примеси водорода, кислорода и азота.

ВЁЛЕР ВИНИЛ ТОЛЬКО СЕБЯ. Известный немецкий химик Юстус Либих, подобно Фридриху Вёлеру, «проглядел» открытие нового элемента — брома. Слава первооткрывателя в этом случае досталась малоизвестному до того французскому ученому Антуану Балару, к которому Либих до конца жизни сохранял неприязнь. . . Вёлер же, «прозевавший» ванадий, был более объективным и никого, кроме себя, в этом не винил. «Я был настоящим ослом,— писал он своему другу,— проглядев новый элемент в бурой свинцовой руде, и прав был Берцелиус, когда он не без иронии смеялся над тем, как неудачно и слабо, без упорства, стучался я в дом богини Ванадис».

ХРОМ



Элемент № 24. Один из самых твердых металлов. Обладает высокой химической стойкостью. Один из важнейших металлов, используемых в производстве легированных сталей. Большинство соединений хрома имеет яркую окраску, причем самых разных цветов. За эту особенность элемент и был назван хромом, от греческого «хрома» — цвет, краска.

Как его нашли

Минерал, содержащий хром, был открыт близ Екатеринбурга в 1766 г. И. Г. Леманном и назван «сибирским красным свинцом». Сейчас этот минерал называется крокоитом. Известен и его состав — $PbCrO_4$. А в свое время «сибирский красный свинец» вызвал немало разногласий среди ученых. Тридцать лет спорили о его составе, пока, наконец, в 1797 г. французский химик Луи Никола Воклен не выделил из него металл, который (тоже, кстати, после некоторых споров) назвали хромом.

Воклен обработал крокоит поташем K_2CO_3: хромат свинца превратился в хромат калия. Затем с помощью соляной кислоты хромат калия был превращен в окись хрома и воду (хромовая кислота существует только в разбавленных растворах). Нагрев зеленый порошок окиси хрома в графитовом тигле с углем, Воклен получил новый тугоплавкий металл.

Парижская академия наук по всей форме засвидетельствовала открытие. Но, скорее всего, Воклен выделил не элементный хром, а его карбиды. Об этом свидетельствует иглообразная форма полученных Вокленом светло-серых кристаллов.

Название «хром» предложили друзья Воклена, но оно ему не понравилось — металл не отличался особым цветом. Однако друзьям удалось уговорить химика, ссылаясь на то, что из ярко окрашенных соединений хрома можно получать хорошие краски. (Кстати, именно в работах Воклена впервые объяснена изумрудная окраска некоторых природных силикатов бериллия и алюминия; их, как выяснил

Воклен, окрашивали примеси соединений хрома.) Так и утвердилось за новым элементом это название.

Между прочим, слог «хром», именно в смысле «окрашенный», входит во многие научные, технические и даже музыкальные термины. Широко известны фотопленки «изопанхром», «панхром» и «ортохром». Слово «хромосома» означает «тело, которое окрашивается». Есть «хроматическая» гамма (в музыке) и есть гармоника «хромка».

Где он находится

В земной коре хрома довольно много — 0,02%. Основной минерал, из которого промышленность получает хром,— это хромовая шпинель переменного состава с общей формулой $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$. Хромовая руда носит название хромитов или хромистого железняка (потому, что почти всегда содержит и железо). Залежи хромовых руд есть во многих местах. Наша страна обладает огромными запасами хромитов. Одно из самых больших месторождений находится в Казахстане, в районе Актюбинска; оно открыто в 1936 г. Значительные запасы хромовых руд есть и на Урале.

Хромиты идут большей частью на выплавку феррохрома. Это — один из самых важных ферросплавов *, абсолютно необходимый для массового производства легированных сталей.

Царская Россия почти не производила ферросплавов. На нескольких доменных печах южных заводов выплавляли низкопроцентные (по легирующему металлу) ферросилиций и ферромарганец. Да еще на реке Сатке, что течет на Южном Урале, в 1910 г. был построен крошечный заводик, выплавлявший мизерные количества ферромарганца и феррохрома.

Молодой Советской стране в первые годы развития приходилось ввозить ферросплавы из-за рубежа. Такая зависимость от капиталистических стран была недопустимой. Уже в 1927—1928 гг. началось сооружение советских ферросплавных заводов. В конце 1930 г. была построена первая крупная ферросплавная печь в Челябинске, а в 1931 г.

* Ферросплавы — сплавы железа с другими элементами, применяемыми главным образом для легирования и раскисления стали. Феррохром содержит не менее 60% Cr.

вступил в строй Челябинский завод — первенец ферросплавной промышленности СССР. В 1933 г. были пущены еще два завода — в Запорожье и Зестафони. Это позволило прекратить ввоз ферросплавов. Всего за несколько лет в Советском Союзе было организовано производство множества видов специальных сталей — шарикоподшипниковой, жароупорной, нержавеющей, автотракторной, быстрорежущей... Во все эти стали входит хром.

На XVII съезде партии нарком тяжелой промышленности Серго Орджоникидзе говорил: «...если бы у нас не было качественных сталей, у нас не было бы автотракторной промышленности. Стоимость расходуемых нами сейчас качественных сталей определяется свыше 400 млн. руб. Если бы надо было ввозить, это — 400 млн. руб. ежегодно, мы бы, черт побери, в кабалу попали к капиталистам...»

Завод на базе Актюбинского месторождения построен позже, в годы Великой Отечественной войны. Первую плавку феррохрома он дал 20 января 1943 г. В сооружении завода принимали участие трудящиеся города Актюбинска. Стройка была объявлена народной. Феррохром нового завода шел на изготовление металла для танков и пушек, для нужд фронта.

Прошли годы. Сейчас Актюбинский ферросплавный завод — крупное предприятие, выпускающее феррохром всех марок. На заводе выросли высококвалифицированные национальные кадры металлургов. Из года в год завод и хромитовые рудники наращивают мощность, обеспечивая нашу черную металлургию высококачественным феррохромом.

В нашей стране есть уникальное месторождение природнолегированных железных руд, богатых хромом и никелем. Оно находится в оренбургских степях. На базе этого месторождения построен и работает Орско-Халиловский металлургический комбинат. В доменных печах комбината выплавляют природнолегированный чугун, обладающий высокой жароупорностью. Частично его используют в виде литья, но бо́льшую часть отправляют на передел в никелевую сталь; хром при выплавке стали из чугуна выгорает.

Большими запасами хромитов располагают Куба, Югославия, многие страны Азии и Африки.

Как его получают

Хромит применяется преимущественно в трех отраслях промышленности: металлургии, химии и производстве огнеупоров, причем металлургия потребляет примерно две трети всего хромита.

Сталь, легированная хромом, обладает повышенной прочностью, стойкостью против коррозии в агрессивных и окислительных средах.

Получение чистого хрома — дорогой и трудоемкий процесс. Поэтому для легирования стали применяют главным образом феррохром, который получают в дуговых электропечах непосредственно из хромита. Восстановителем служит кокс. Содержание окиси хрома в хромите должно быть не ниже 48%, а отношение Cr : Fe не менее 3 : 1.

Полученный в электропечи феррохром обычно содержит до 80% хрома и 4—7% углерода (остальное — железо). Но для легирования многих качественных сталей нужен феррохром, содержащий мало углерода (о причинах этого — ниже, в главе «Хром в сплавах»). Поэтому часть высокоуглеродистого феррохрома подвергают специальной обработке, чтобы снизить содержание углерода в нем до десятых и сотых долей процента.

Из хромита получают и элементный, металлический хром. Производство технически чистого хрома (97—99%) основано на методе алюминотермии, открытом еще в 1865 г. известным русским химиком Н. Н. Бекетовым. Сущность метода — в восстановлении окислов алюминием, реакция сопровождается значительным выделением тепла.

Но предварительно надо получить чистую окись хрома Cr_2O_3. Для этого тонко измельченный хромит смешивают с содой и добавляют к этой смеси известняк или окись железа. Вся масса обжигается, причем образуется хромат натрия:

$$2Cr_2O_3 + 4Na_2CO_3 + 3O_2 \rightarrow 4Na_2CrO_4 + 4CO_2.$$

Затем хромат натрия выщелачивают из обожженной массы водой; щелок фильтруют, упаривают и обрабатывают кислотой. В результате получается бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$. Восстанавливая его серой или углеродом при нагревании, получают зеленую окись хрома.

Металлический хром можно получить, если чистую окись хрома смешать с порошком алюминия, нагреть эту смесь в тигле до 500—600° С и поджечь с помощью перекиси бария. Алюминий отнимает у окиси хрома кислород. Эта реакция

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

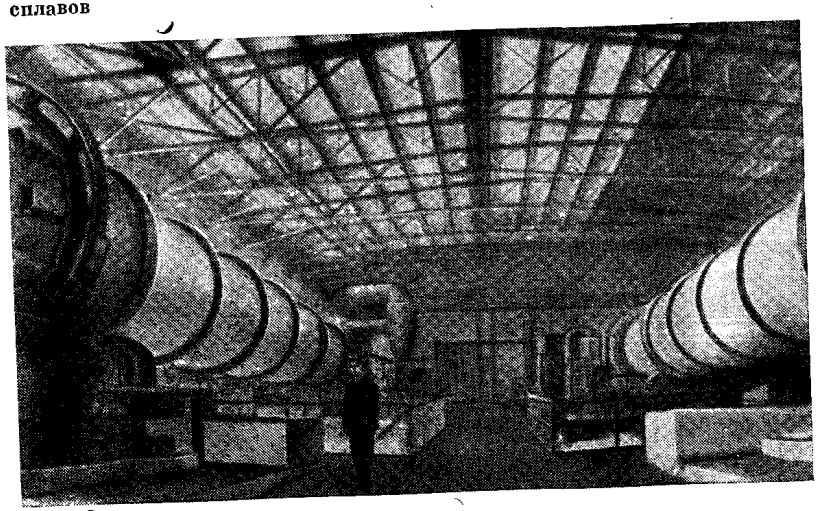
— основа промышленного (алюминотермического) способа получения хрома, хотя, конечно, заводская технология значительно сложнее. Хром, полученный алюминотермически, содержит алюминия и железа десятые доли процента, а кремния, углерода и серы — сотые доли процента.

Используют также силикотермический способ получения технически чистого хрома. В этом случае хром из окиси восстанавливается кремнием по реакции

$$2Cr_2O_3 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4Cr.$$

Эта реакция происходит в дуговых печах. Для связывания кремнезема в шихту добавляют известняк. Чистота силикотермического хрома примерно такая же, как и алюминотермического, хотя, разумеется, содержание в нем кремния несколько выше, а алюминия несколько ниже. Для получения хрома пытались применить и другие восстановители — углерод, водород, магний. Однако эти способы не получили широкого распространения.

Вращающиеся печи для обжига хромита на Актюбинском заводе ферросплавов



Хром высокой степени чистоты (примерно 99,8%) получают электролитически.

Технически чистый и электролитический хром идет главным образом на производство сложных хромовых сплавов.

Что для него характерно

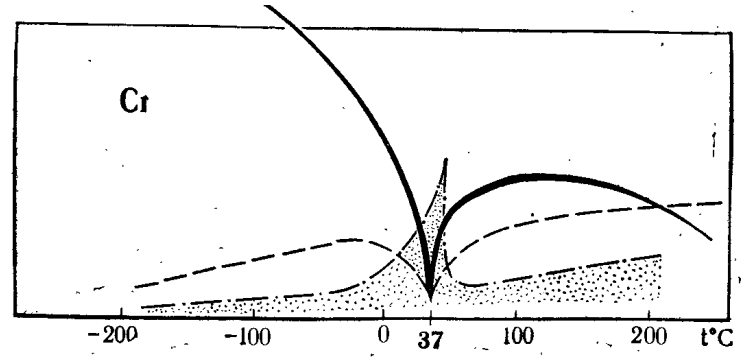
Атомная масса хрома 51,996. В менделеевской таблице он занимает место в шестой группе. Его ближайшие соседи и аналоги — молибден и вольфрам. Характерно, что соседи хрома, так же как и он сам, широко применяются для легирования сталей.

Температура плавления хрома зависит от его чистоты. Многие исследователи пытались ее определить и получили значения от 1513 до 1920° С. Такой большой «разброс» объясняется прежде всего количеством и составом содержащихся в хроме примесей. Сейчас считают, что хром плавится при температуре около 1875° С. Температура кипения 2199° С. Плотность хрома меньше, чем железа; она равна 7,19.

По химическим свойствам хром близок к молибдену и вольфраму. Высший окисел его CrO_3 — кислотный, это — ангидрид хромовой кислоты H_2CrO_4. Минерал крокоит, с которого мы начинали знакомство с элементом № 24,— соль этой кислоты. Кроме хромовой, известна двухромовая кислота $H_2Cr_2O_7$, в химии широко применяются ее соли — бихроматы.

Аномальные изменения свойств хрома при 37° С

——— модуль упругости
------- коэффициент линейного расширения
-·-·- внутреннее трение



Наиболее распространенный окисел хрома Cr_2O_3 — амфотерен. А вообще в разных условиях хром может проявлять валентности от 2 до 6. Широко используются только соединения трех- и шестивалентного хрома.

Хром обладает всеми свойствами металла — хорошо проводит тепло и электрический ток, имеет характерный металлический блеск. Главная особенность хрома — его устойчивость к действию кислот и кислорода.

Для тех, кто постоянно имеет дело с хромом, стала притчей во языцех еще одна его особенность: при температуре около 37° С некоторые физические свойства этого металла резко, скачкообразно меняются. При этой температуре — явно выраженный максимум внутреннего трения и минимум модуля упругости. Почти также резко изменяются электросопротивление, коэффициент линейного расширения, термоэлектродвижущая сила.

Объяснить эту аномалию ученые пока не могут.

Известны четыре природных изотопа хрома. Их массовые числа 50, 52, 53 и 54. Доля самого распространенного изотопа ^{52}Cr — около 84%.

Хром в сплавах

Вероятно, было бы противоестественным, если бы рассказ о применении хрома и его соединений начался не со стали, а с чего-либо иного. Хром — один из самых важных легирующих элементов, применяемых в черной металлургии. Добавка хрома к обычным сталям (до 5% Cr) улучшает их физические свойства и делает металл более восприимчивым к термической обработке. Хромом легируют пружинные, рессорные, инструментальные, штамповые и шарикоподшипниковые стали. В них (кроме шарикоподшипниковых сталей) хром присутствует вместе с марганцем, молибденом, никелем, ванадием. А шарикоподшипниковые стали содержат лишь хром (около 1,5%) и углерод (около 1%). Последний образует с хромом карбиды исключительной твердости: Cr_3C, Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Они придают шарикоподшипниковой стали высокую износостойкость.

Если содержание хрома в стали повысить до 10% и более, сталь становится более стойкой к окислению и коррозии, но здесь вступает в силу фактор, который можно назвать углеродным ограничением. Способность углерода связывать большие количества хрома приводит к обедне-

нию стали этим элементом. Поэтому металлурги оказываются перед дилеммой: хочешь получить коррозионную стойкость — уменьшай содержание углерода и теряй на износостойкости и твердости.

Нержавеющая сталь самой распространенной марки содержит 18% хрома и 8% никеля. Содержание углерода в ней очень невелико — до 0,1%. Нержавеющие стали хорошо противостоят коррозии и окислению, сохраняют прочность при высоких температурах. Из листов такой стали сделана скульптурная группа В. И. Мухиной «Рабочий и колхозница», которая установлена в Москве у Северного входа на Выставку достижений народного хозяйства. Нержавеющие стали широко используются в химической и нефтяной промышленности.

Высокохромистые стали (содержащие 25—30% Cr) обладают особой стойкостью к окислению при высокой температуре. Их применяют для изготовления деталей нагревательных печей.

Теперь несколько слов о сплавах на основе хрома. Это сплавы, содержащие более 50% хрома. Они обладают весьма высокой жаропрочностью. Однако у них есть очень большой недостаток, сводящий на нет все преимущества: эти сплавы очень чувствительны к поверхностным дефектам: достаточно появиться царапине, микротрещине, и изделие быстро разрушится под нагрузкой. У большинства сплавов подобные недостатки устраняются термомеханической обработкой, но сплавы на основе хрома такой обработке не поддаются. Кроме того, они чересчур хрупки при комнатной температуре, что также ограничивает возможности их применения.

Более ценны сплавы хрома с никелем (в них часто вводятся как легирующие добавки и другие элементы). Самые распространенные сплавы этой группы — нихромы содержат до 20% хрома (остальное никель) и применяются для изготовления нагревательных элементов. У нихромов — большое для металлов электросопротивление, при пропускании тока они сильно нагреваются.

Добавка к хромоникелевым сплавам молибдена и кобальта позволяет получить материалы, обладающие высокой жаропрочностью, способностью выносить большие нагрузки при 650—900° С. Из этих сплавов делают, например, лопатки газовых турбин.

Жаропрочностью обладают также хромокобальтовые

сплавы, содержащие 25—30% хрома. Промышленность использует хром и как материал для антикоррозионных и декоративных покрытий.

... и в других соединениях

Главная хромовая руда — хромит используется и в производстве огнеупоров. Магнезитохромитовые кирпичи химически пассивны и термостойки, они выдерживают многократные резкие изменения температур. Поэтому их используют в конструкциях сводов мартеновских печей. Стойкость магнезитохромитовых сводов в 2—3 раза больше, чем динасовых *.

Химики получают из хромита в основном бихроматы калия и натрия $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7$.

Бихроматы и хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2$ применяются для дубления кожи. Отсюда и идет название «хромовые» сапоги. Кожа, дубленная хромовыми соединениями, обладает красивым блеском, прочна и удобна в использовании.

Из хромата свинца $PbCrO_4$ изготовляют различные красители. Раствором бихромата натрия очищают и травят поверхность стальной проволоки перед цинкованием, а также осветляют латунь. Хромит и другие соединения хрома широко применяются в качестве красителей керамической глазури и стекла.

Наконец, из бихромата натрия получают хромовую кислоту, которая используется в качестве электролита при хромировании металлических деталей.

Что же дальше?

Хром и в будущем сохранит свое значение как легирующая добавка к стали и как материал для металлопокрытий; не утратят ценности и соединения хрома, используемые в химической и огнеупорной промышленности.

Гораздо сложнее обстоит дело со сплавами на основе хрома. Большая хрупкость и исключительная сложность механической обработки пока не позволяют широко применять эти сплавы, хотя по жаропрочности и износостойкости они могут потягаться с любыми материалами. В последние годы наметилось новое направление в производст-

* Динас — кислый огнеупорный кирпич, содержащий не менее 93% кремнезема. Огнеупорность динаса 1680—1730° С.

ве хромсодержащих сплавов — легирование их азотом. Этот обычно вредный в металлургии газ образует с хромом прочные соединения — нитриды. Азотирование хромистых сталей повышает их износостойкость, позволяет уменьшить содержание дефицитного никеля в «нержавейках». Быть может, этот метод позволит преодолеть и «необрабатываемость» сплавов на основе хрома? Или здесь придут на помощь другие, пока не известные методы? Так или иначе, надо думать, что в будущем эти сплавы займут достойное место среди нужных технике материалов.

ТРИ ИЛИ ШЕСТЬ? Поскольку хром хорошо сопротивляется окислению на воздухе и действию кислот, его часто наносят на поверхность других материалов, чтобы защитить их от коррозии. Метод нанесения давно известен — это электролитическое осаждение. Однако на первых порах при разработке процесса электролитического хромирования возникли неожиданные трудности.

Известно, что обычные гальванические покрытия наносят с помощью электролитов, в которых ион наносимого элемента имеет положительный заряд. С хромом так не получалось: покрытия оказывались пористыми, легко отслаивались.

Почти три четверти века работали ученые над проблемой хромирования и только в 20-х годах нашего века нашли, что электролит хромировальной ванны должен содержать не трехвалентный хром, а хромовую кислоту, т. е. шестивалентный хром. При промышленном хромировании в ванну добавляют соли серной и плавиковой кислот; свободные кислотные радикалы катализируют процесс гальванического осаждения хрома.

Ученые не пришли пока к единому мнению о механизме осаждения шестивалентного хрома на катоде гальванической ванны. Есть предположение, что шестивалентный хром переходит сначала в трехвалентный, а затем уже восстанавливается до металла. Однако большинство специалистов сходятся на том, что хром у катода восстанавливается сразу из шестивалентного состояния. Некоторые ученые считают, что в этом процессе участвует атомарный водород, некоторые — что шестивалентный хром просто получает шесть электронов.

ДЕКОРАТИВНЫЕ И ТВЕРДЫЕ. Хромовые покрытия бывают двух видов: декоративные и твердые. Чаще приходится сталкиваться с декоративными: на часах, дверных ручках и других предметах. Здесь слой хрома наносится на подслой другого металла, чаще

всего никеля или меди. Сталь защищена от коррозии этим подслоем, а тонкий (0,0002—0,0005 мм) слой хрома придает изделию нарядный вид.

Твердые покрытия построены иначе. Хром наносят на сталь значительно более толстым слоем (до 0,1 мм), но без подслоев. Такие покрытия повышают твердость и износостойкость стали, а также уменьшают коэффициент трения.

ХРОМИРОВАНИЕ БЕЗ ЭЛЕКТРОЛИТА. Есть и другой способ нанесения хромовых покрытий — диффузионный. Этот процесс идет не в гальванических ваннах, а в печах.

Стальную деталь помещают в порошок хрома и нагревают в восстановительной атмосфере. За 4 часа при температуре 1300° С на поверхности детали образуется обогащенный хромом слой толщиной 0,08 мм. Твердость и коррозийная стойкость этого слоя значительно больше, чем твердость стали в массе детали. Но этот, казалось бы, простой метод приходилось неоднократно совершенствовать. На поверхности стали образовывались карбиды хрома, которые препятствовали диффузии хрома в сталь. Кроме того, порошок хрома при температуре порядка тысячи градусов спекается. Чтобы этого не случилось, к нему примешивают порошок нейтрального огнеупора. Попытки заменить порошок хрома смесью окиси хрома с углем не дали положительных результатов.

Более жизненным оказалось предложение применять в качестве носителя хрома его летучие галоидные соли, например $CrCl_2$. Горячий газ омывает хромируемое изделие, при этом идет реакция

$$CrCl_2 + Fe \rightleftharpoons FeCl_2 + Cr.$$

Использование летучих галоидных солей позволило снизить температуру хромирования.

Хлорид (или иодид) хрома получают обычно в самой установке для хромирования, пропуская пары соответствующей галоидоводородной кислоты через порошкообразный хром или феррохром. Образовавшийся газообразный хлорид омывает хромируемое изделие.

Процесс длится долго — несколько часов. Нанесенный таким образом слой гораздо крепче соединен с основным материалом, чем нанесенный гальванически.

ВСЕ НАЧАЛОСЬ С МЫТЬЯ ПОСУДЫ... В любой аналитической лаборатории стоит большая бутыль с темной жидкостью. Это «хромовая смесь» — смесь насыщенного раствора бихромата калия с концентрированной серной кислотой. Зачем она нужна?

На пальцах человека всегда есть жировые загрязнения, которые легко переходят на стекло. Именно эти отложения призвана смывать хромовая смесь. Она окисляет жир и удаляет его остатки. Но с этим веществом обращаться надо осторожно. Несколько капель хромовой смеси, попавшие на костюм, способны превратить его в подобие решета: в смеси два вещества, и оба «разбойники» — сильная кислота и сильный окислитель.

ХРОМ И ДРЕВЕСИНА. Даже в наш век стекла, алюминия, бетона и пластиков нельзя не признать древесину отличным строительным материалом. Главное ее достоинство в простоте обработки, а главные недостатки — в пожароопасности, подверженности разрушению грибками, бактериями, насекомыми. Древесину можно сделать более стойкой, пропитав ее специальными растворами, в состав которых обязательно входят хроматы и бихроматы плюс хлорид цинка, сульфат меди, арсенат натрия и некоторые другие вещества. Пропитка во много раз увеличивает стойкость древесины к действию грибков, насекомых, пламени.

ГЛЯДЯ НА РИСУНОК. Иллюстрации в печатных изданиях делаются с клише — металлических пластинок, на которых этот рисунок (вернее, его зеркальное отражение) выгравирован химическим способом или вручную. До изобретения фотографии клише гравировали только вручную; это трудоемкая работа, требующая большого мастерства.

Но еще в 1839 г. произошло открытие, казавшееся не имевшим никакого отношения к полиграфии. Было установлено, что бумага, пропитанная бихроматом натрия или калия, после освещения ярким светом становится вдруг коричневой. Затем выяснилось, что бихроматные покрытия на бумаге после засвечивания не растворяются в воде, а, будучи смоченными, приобретают синеватый оттенок. Этим свойством воспользовались полиграфисты. Нужный рисунок фотографировали на пластинку с коллоидным покрытием, содержащим бихромат. Засвеченные места при промывке не растворялись, а незасвеченные растворялись, и на пластине оставался рисунок, с которого можно было печатать.

Сейчас в полиграфии используют другие светочувствительные материалы, применение бихроматных гелей сокращается. Но не стоит забывать, что «первопроходцам» фотомеханического метода в полиграфии помог хром.

МАРГАНЕЦ



Марганец был открыт в 1774 г. шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле. Этот ученый за свою относительно короткую жизнь (он умер в 44 года) успел сделать очень много. Он открыл хлор, кислород, молибден и вольфрам, доказал, что графит — один из видов элементного углерода, получил краску, которая и сейчас называется «зелень Шееле», арсин (AsH_3), глицерин, мочевую и синильную кислоты. Правда, ни марганец, ни молибден, ни вольфрам Шееле не выделил в чистом виде; он только указал, что в исследованных им минералах содержатся эти новые элементы.

Элемент № 25 был обнаружен в минерале пиролюзите $MnO_2 \cdot H_2O$, известном еще Плинию Старшему. Плиний считал его разновидностью магнитного железняка, хотя пиролюзит не притягивается магнитом. Этому противоречию Плиний дал объяснение. Нам оно кажется забавным, но не нужно забывать, что в I в. н. э. ученые знали о веществах много меньше, чем нынешние школьники. По Плинию, пиролюзит — это «ляпис магнес» (магнитный железняк), только он женского пола, и именно поэтому магнит к нему «равнодушен». Тем не менее «черную магнезию» (так тогда называли пиролюзит) стали использовать при варке стекла, поскольку она обладает замечательным свойством осветлять стекло. Это происходит оттого, что при высокой температуре двуокись марганца отдает часть своего кислорода и превращается в окисел состава Mn_2O_3. Освободившийся кислород окисляет сернистые соединения железа, придающие стеклу темную окраску. Как «осветлитель» стекла пиролюзит применяют и сейчас.

Но вернемся к истории.

В рукописях знаменитого алхимика Альберта Великого (XIII в.) этот минерал называется «магнезия». В XVI в. встречается уже название «манганезе», которое, возможно, дано стеклоделами и происходит от слова «манганидзейн» — чистить.

Когда Шееле в 1774 г. занимался исследованием пиролюзита, он посылал своему другу Юхану Готлибу Гану



Юхан Готлиб Ган (1745—1818) — шведский химик, первым получивший в 1774 г. металлический марганец. Идею о том, что в давно известном минерале пиролюзите есть новый элемент, высказал и обосновал выдающийся шведский химик Карл Вильгельм Шееле (1742—1786). Образцы пиролюзита, который он исследовал в 70-х годах XVIII в., Шееле посылал Гану. Из этих образцов и был выделен первый металлический марганец

образцы этого минерала. Ган, впоследствии профессор, выдающийся химик своего времени, скатывал из пиролюзита шарики, добавляя к руде масло, и сильно нагревал их в тигле, выложенном древесным углем. Получались металлические шарики, весившие втрое меньше, чем шарики из руды. Это и был марганец. Новый металл называли сначала «магнезия», но так как в то время уже была известна белая магнезия — окись магния, металл переименовали в «магнезиум»; это название и было принято Французской комиссией по номенклатуре в 1787 г. Но в 1808 г. Хэмфри Дэви открыл магний и тоже назвал его «магнезиум»; тогда во избежание путаницы марганец стали называть «манганум».

В России марганцем долгое время называли пиролюзит, пока в 1807 г. А. И. Шерер не предложил именовать марганцем металл, полученный из пиролюзита, а сам минерал в те годы называли черным марганцем.

Руды

В чистом виде марганец в природе не встречается. В рудах он присутствует в виде окислов, гидроокисей и карбонатов. Основной минерал, содержащий марганец,— это все тот же пиролюзит, относительно мягкий темно-серый камень. В нем 63,2% марганца. Есть и другие марганцевые руды: псиломелан, браунит, гаусманит, манганит. Все это окислы и силикаты элемента № 25. Валентность марганца в них равна 2, 3 и 4. Есть еще один потенциальный источник элемента № 25 — конкреции, залегающие на дне океанов и аккумулирующие марганец и другие металлы. Но о них разговор особый.

Марганцевые руды делят на химические и металлургические. Первые содержат не меньше 80% MnO_2. Их используют в гальванических элементах (двуокись марганца — отличный деполяризатор), в производстве стекла, керамики, минеральных красителей, «марганцовки» ($KMnO_4$) и некоторых других продуктов химической промышленности.

Руды, содержащие меньше 80% пиролюзита, называются металлургическими и используются в черной металлургии. В общей добыче марганцевых руд на долю металлургических приходится более 90%, т. е. львиную долю добываемой марганцевой руды используют металлурги.

Марганец и железо — соседи не только по таблице Менделеева, в марганцевых рудах всегда присутствует железо. А вот в железных рудах марганец (в достаточном количестве), к сожалению, есть не всегда. К сожалению — потому, что элемент № 25 — одна из важнейших легирующих добавок.

Месторождения марганцевых руд есть на всех континентах. На долю нашей страны приходится около 50% мировой добычи марганцевых руд. Богаты марганцем также Индия, Гана, Марокко, Бразилия, Южно-Африканская Республика. Большинство же промышленно развитых капиталистических стран вынуждено ввозить марганцевую руду из-за рубежа, так как их собственные месторождения не удовлетворяют нужд черной металлургии ни по количеству, ни по качеству руды. Наша страна не только полностью обеспечивает свою металлургию высококачественной марганцевой рудой, но и экспортирует ее в значительных количествах.

До Великой Отечественной войны в СССР марганцевую руду добывали в двух районах — в Чиатуре (Грузия) и около Никополя (Украина). Когда во время войны Никопольский бассейн оккупировали фашисты, в неслыханно короткий срок были освоены новые месторождения марганцевых руд на Урале и в Казахстане. Советская

черная металлургия получила достаточно марганца и смогла дать высококачественную сталь для танковой брони и артиллерийских орудий.

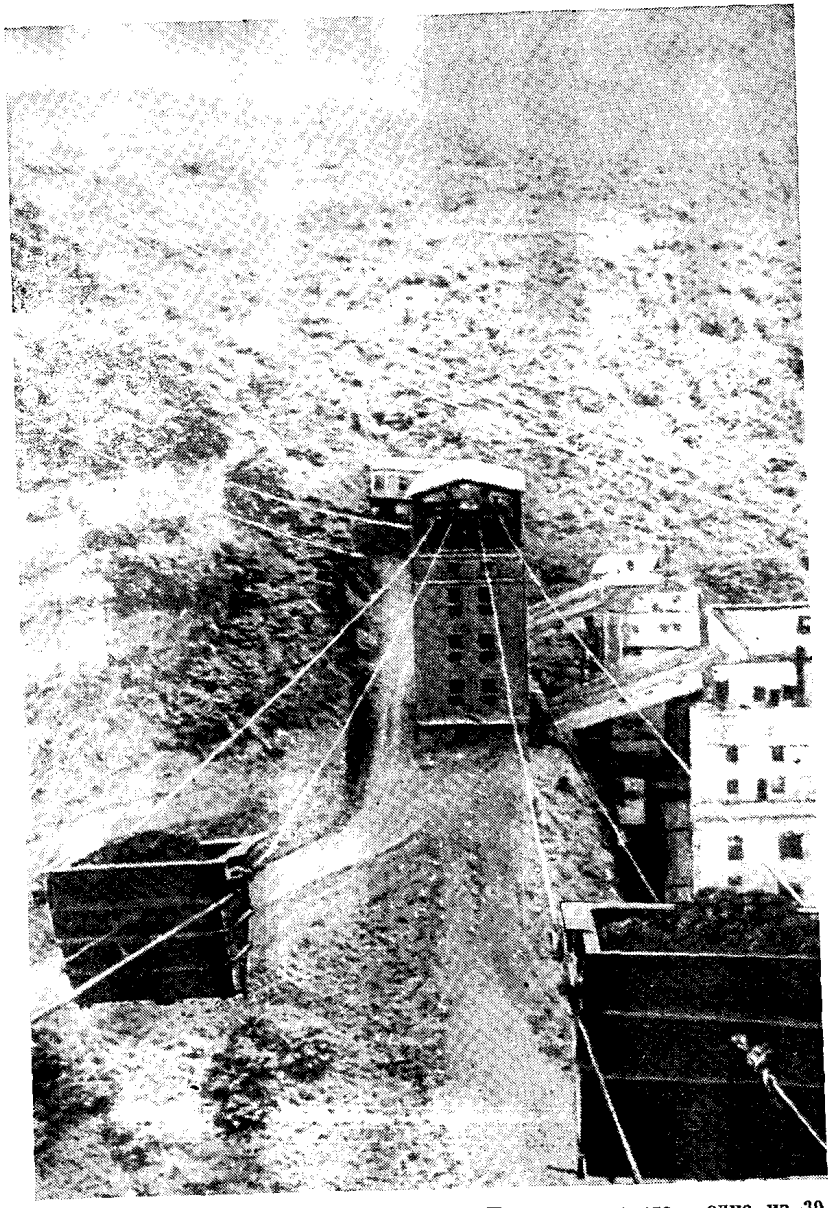
Чистый марганец

Уже упоминалось, что первый металлический марганец был получен при восстановлении пиролюзита древесным углем: $MnO_2 + C \rightarrow Mn + 2CO$. Но это не был элементный марганец. Подобно своим соседям по таблице Менделеева — хрому и железу, марганец реагирует с углеродом и всегда содержит примесь карбида. Значит, с помощью углерода чистый марганец не получить. Сейчас для получения металлического марганца применяют три способа: силикотермический (восстановление кремнием), алюминотермический (восстановление алюминием) и электролитический.

Наиболее широкое распространение нашел алюминотермический способ, разработанный в конце XIX в. В этом случае в качестве марганцевого сырья лучше применять не пиролюзит, а закись-окись марганца Mn_3O_4. Пиролюзит реагирует с алюминием с выделением такого большого количества тепла, что реакция легко может стать неуправляемой. Поэтому, прежде чем восстанавливать пиролюзит, его обжигают, а уже полученную закись-окись смешивают с алюминиевым порошком и поджигают в специальном контейнере. Начинается реакция $3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Mn + 4Al_2O_3$ — достаточно быстрая и не требующая дополнительных затрат энергии. Полученный расплав охлаждают, скалывают хрупкий шлак, а слиток марганца дробят и отправляют на дальнейшую переработку.

Однако алюминотермический способ, как и силикотермический, не дает марганца высокой чистоты. Очистить алюминотермический марганец можно возгонкой, но этот способ малопроизводителен и дорог. Поэтому металлурги давно искали новые способы получения чистого металлического марганца и, естественно, прежде всего надеялись на электролитическое рафинирование. Но в отличие от меди, никеля и других металлов, марганец, откладывавшийся на электродах, не был чистым: его загрязняли примеси окислов. Более того, получался пористый, непрочный, неудобный для переработки металл.

Многие известные ученые пытались подобрать опти-



Чиатурское марганцевое месторождение. Подвесная дорога — одна из 30, по которым транспортируется марганцевая руда

мальный режим электролиза марганцевых соединений, но безуспешно. Эту задачу разрешил в 1939 г. советский ученый Р. И. Агладзе (впоследствии действительный член Академии наук Грузинской ССР). По разработанной им технологии электролиза из хлористых и сернокислых солей получается достаточно плотный металл, содержащий до 99,98% элемента № 25. Этот метод лег в основу промышленного получения металлического марганца.

Внешне этот металл похож на железо, только тверже его. На воздухе окисляется, но, как и у алюминия, пленка окисла быстро покрывает всю поверхность металла и препятствует дальнейшему окислению. С кислотами марганец реагирует быстро, с азотом образует нитриды, с углеродом — карбиды. В общем, типичный металл.

Марганец — железу

Сера — элемент, безусловно, полезный. Но не для металлургов. Попадая в чугун и сталь, она становится чуть ли не самой вредной примесью. Сера активно реагирует с железом, а сульфид FeS снижает температуру плавления металла. Из-за этого во время прокатки на раскаленном металле появляются разрывы и трещины.

В металлургическом производстве удаление серы возложено на доменщиков. «Связать», превратить в легкоплавкое соединение и удалить серу из металла легче всего в восстановительной атмосфере. Именно такая атмосфера создается в доменной печи. Но сера и вносится в металл при доменной плавке вместе с коксом, который обычно содержит 0,7—2% серы. Чугун, выпускаемый в нашей стране, должен содержать не более 0,05% серы, а на передовых заводах этот предел снижен до 0,035% и даже меньше.

Марганец вводят в доменную шихту именно для того, чтобы удалить серу из чугуна. Сродство к сере у марганца больше, чем у железа. Элемент № 25 образует с ней прочный легкоплавкий сульфид MnS. Сера, связанная марганцем, переходит в шлак. Этот способ очистки чугуна от серы прост и надежен.

Способность марганца связывать серу, а также ее аналог — кислород широко используется и в производстве стали. Еще в прошлом веке металлурги научились плавить «зеркальный» чугун из марганцовистых железных

руд. Этот чугун, содержащий 5—20% марганца и 3,5—5,5% углерода, обладает замечательным свойством: если его добавить к жидкой стали, то из металла удаляются кислород и сера. Изобретатель первого конвертера Г. Бессемер использовал зеркальный чугун для раскисления и науглероживания стали.

В 1863 г. на заводе «Феникс» в Глазго было организовано производство ферромарганца — сплава марганца с железом. Содержание элемента № 25 в таком сплаве 25—35%. Ферромарганец оказался лучшим раскислителем, чем зеркальный чугун. Сталь, раскисленная ферромарганцем, становится гибкой, упругой.

Сейчас получают ферромарганец, содержащий 75—80% Mn. Этот сплав выплавляют в доменных и электросталеплавильных дуговых печах и широко применяют для производства марганцовистых сталей, речь о которых еще впереди.

Буква Г

По принятым в нашей стране стандартам все элементы, легирующие сталь, имеют «собственную» букву. Так, в марку стали, содержащей кремний, обязательно входит буква С, хром обозначается буквой Х, никель — буквой Н, ванадий — буквой Ф, вольфрам — буквой В, алюминий — буквой Ю, молибден — буквой М. Марганцу присвоена буква Г. Лишь углерод буквы не имеет, и у большинства сталей цифры в начале марки означают его содержание, выраженное в сотых долях процента. Если за буквой нет никаких цифр, то, значит, элемент, обозначенный этой буквой, содержится в стали в количестве около 1%. Расшифруем для примера состав конструкционной стали 30ХГС: индексы показывают, что в ней 0,30% углерода, 1% хрома, 1% марганца и 1% кремния.

Марганец обычно вводят в сталь вместе с другими элементами — хромом, кремнием, вольфрамом. Однако есть сталь, в состав которой, кроме железа, марганца и углерода, ничего не входит. Это так называемая сталь Гадфилда. Она содержит 1—1,5% углерода и 11—15% марганца. Сталь этой марки обладает огромной износостойкостью и твердостью. Ее применяют для изготовления дробилок, которые перемалывают самые твердые породы, деталей экскаваторов и бульдозеров. Твердость этой стали

такова, что она не поддается механической обработке, детали из нее можно только отливать.

А вообще сталей, содержащих марганец, довольно много. Точнее, нет ни одной стали, которая не содержала бы марганца в тех или иных количествах. Ведь марганец приходит в сталь из чугуна. Однако иногда его количества настолько малы, что букву Г в марку стали не вставляют.

Впрочем, марганцем улучшают свойства не только железа. Так, сплавы марганца с медью обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Из этих сплавов делают лопатки турбин, а из марганцовистых бронз — винты самолетов и другие авиадетали.

Марганец не блестит, как золото, не льется, как ртуть, не вспыхивает на воздухе, как натрий. Но этот внешне ничем не примечательный серый металл жизненно важен: пока в технике главенствует железо, будет необходим и его верный спутник — марганец.

Марганец и жизнь

Еще в начале прошлого века было известно, что марганец входит в состав живых организмов. Сейчас установлено, что незначительные количества марганца есть во всех растительных и животных организмах. Нет его только в белке куриного яйца и очень мало — в молоке.

В организме марганец распределяется неравномерно. Например, в 100 г сухого вещества стеблей винограда содержится 191 мг марганца, корней — 130 мг, а ягод — всего 70 мг. В крови человека и большинства животных содержание марганца составляет около 0,02 мг/л. Исключение составляют овцы, кровь которых богаче марганцем — 0,06 мг/л. Установлено, что марганец играет значительную роль в обмене веществ. В растениях он ускоряет образование хлорофилла и повышает их способность синтезировать витамин С. Поэтому внесение марганца в почву заметно повышает урожайность многих культур, в частности озимой пшеницы и хлопчатника.

Отсутствие марганца в пище животных сказывается на их росте и жизненном тонусе. Мыши, которых кормили одним молоком, содержащим очень мало марганца, теряли способность к размножению. Когда же к их пище начали добавлять хлористый марганец, эта способность восстановилась.

Элемент № 25 влияет и на процессы кроветворения. Кроме того, он ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное действие чужеродных белков. Один из немецких ученых вводил морским свинкам смертельные дозы столбнячных и дизентерийных бактерий. Если после этого вводилась только противостолбнячная и противодизентерийная сыворотка, то животным она уже не помогала. Введение сыворотки и хлористого марганца излечивало морских свинок. Внутривенным вливанием раствора сульфата марганца удается спасать укушенных каракуртом — ядовитейшим из среднеазиатских пауков.

МАРГАНЕЦ И ЗОЛОТО. В годы разрухи, вызванной гражданской войной, молодая Советская страна очень нуждалась в валюте. Одним из первых продуктов советского экспорта была чиатурская марганцевая руда. Рудник восстановили в 1923 г., и с тех пор у причалов Поти собирались десятки иностранных кораблей, вывозивших руду. В начале 30-х годов был построен Зестафонский ферросплавный завод, на котором из чиатурской руды получали ферромарганец. Этот продукт, так же как и высококачественная чиатурская руда, и сейчас остается важной статьей советского экспорта. А до революции Россия ввозила ферромарганец.

ЧТО ТАКОЕ МАРГАНЦОВКА? Это всем известная калиевая соль марганцовой кислоты $HMnO_4$. Ее широко применяют в медицине и ветеринарии, в органическом синтезе (как окислитель) и лабораторной практике (как реактив). Свойства сильного окислителя «марганцовка», она же перманганат калия, особенно ярко проявляет в кислой среде. Однако для очистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ нередко пользуются щелочным раствором перманганата. $KMnO_4$ — соединение недостаточно стойкое. Распад его происходит при нагревании до 250° С, а в растворе — на свету и при обычной температуре, о чем нам сообщает изменение цвета раствора.

«МИНЕРАЛЬНЫЙ ХАМЕЛЕОН». Если пиролюзит, сплавленный с селитрой и едким кали, растворить в воде, то получится зеленый раствор. Постепенно цвет его меняется. Раствор становится синим, затем фиолетовым, малиновым, потом на дно колбы выпадает бурый осадок. Но стоит только взболтать колбу, как раствор вновь становится зеленым. За эти изменения цвета Шееле назвал марганцовистокислый калий K_2MnO_4 «минеральным хамелеоном». Это название употреблялось и 100 лет спустя после открытия Шееле.

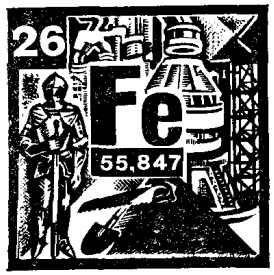
МАГНИТНЫЙ МАРГАНЕЦ. Марганец, как известно, немагнитен. Однако в 1898 г. немецкий физик О. Гейслер обнаружил интересную закономерность: сплав немагнитного марганца с немагнитными медью и оловом обладает ферромагнитными свойствами. Исследования показали, что наилучшие магнитные свойства имеет сплав состава Cu_2MnSn. Выяснилось также, что олово в сплаве можно заменить алюминием, мышьяком, сурьмой, бором или висмутом. Ферромагнетизм при этом сохраняется.

О КОНКРЕЦИЯХ. Конкрециями называют минеральные образования округлой формы. Они встречаются в осадочных горных породах, их извлекают со дна океанов. Конкреции очень богаты марганцем. В 1969 г. при глубоководном погружении подводной лодки была добыта со дна гигантская конкреция весом около 90 кг. Ее состав, считая только главные компоненты: марганца и кристаллизационной воды — по 25%, железа — 15%. Предполагается, что запасы железомарганцовых конкреций на дне Тихого океана приближаются к 1,5 млрд. т, а поскольку конкреции, по-видимому, образуются путем коагуляции и осаждения минеральных веществ из морской воды, их запасы растут в среднем на 90 млн. т в год.

Капиталистические страны с развитой металлургической промышленностью — США, Великобритания, Франция, ФРГ, Япония и другие — не располагают богатыми месторождениями марганцовых руд. Поэтому там особенно интересуются конкрециями как источником марганца.

И МАРГАНЕЦ «ПОМНИТ». Несколько лет назад сотрудники Института металловедения и физики металлов пришли к выводу, что способностью «запоминать» единожды приданную форму и восстанавливать ее при нагревании должны обладать многие сплавы марганца. До этого был известен лишь один такой сплав — с медью, однако позже «эффект памяти формы» был обнаружен еще и у группы марганцево-никелевых сплавов, в которых никеля было не больше 15%. При нагреве немного выше 100° С такие сплавы — одни лучше, другие хуже — «вспоминали» первоначально приданную форму и частично восстанавливали ее.

ЖЕЛЕЗО



Герою знаменитого романа Даниэля Дефо повезло. Корабль, с которого он спасся, сидел на мели совсем недалеко от острова. Робинзон сумел погрузить на плот все необходимое и благополучно переправился на остров. Ему повезло еще раз — цитируем роман: «После долгих поисков я нашел ящик нашего плотника, и это была для меня поистине драгоценная находка, которой я не отдал бы тогда за целый корабль с золотом»...

Что было в плотницком ящике? Обыкновенный железный инструмент: топор, пила, молоток, гвозди.

Через два столетия на другой необитаемый остров попали герои другого известного романа — пятеро американцев. Они сумели не только выжить на острове, но и создать себе более или менее нормальные условия жизни, что определенно не удалось бы, если бы всеведущий инженер Сайрес Смит (заметим, что по-английски «смит» означает «кузнец») не сумел найти на таинственном острове железную руду и сделать железные инструменты. Иначе опять пришлось бы Жюлю Верну выручать своих героев с помощью знаменитого капитана Немо...

Как видим, без железа не может обойтись даже приключенческая литература. Чрезвычайно важное место занимает этот металл в жизни человека.

Цифры, отражающие годовой уровень выплавки стали, в значительной степени определяют экономическую мощь страны.

Развитию черной металлургии — металлургии железа — придавал первостепенное значение Владимир Ильич Ленин. Еще до Октябрьской революции, в 1913 г., в статье «Железо в крестьянском хозяйстве» он писал: «Относительно железа —. . .одного из фундаментов, можно сказать, цивилизации — отсталость и дикость России особенно велики». Действительно, в тот год, а 1913 год считался в царской России годом промышленного подъема, в огромной стране со 150-миллионным населением было выплавлено лишь 3,6 млн. т стали. Сейчас это средняя

годовая производительность среднего металлургического завода. Сегодня Советский Союз по выплавке чугуна и стали уверенно держит первое место в мире. В 1975 г. в нашей стране выплавлено 141 млн. т стали, а в 1980 г.— 148 млн. т.

Мировое производство стали подошло уже к рубежу 700 млн. т. Много стали (данные за 1980 г.) выплавляют Япония — 111,5 млн. т, США — 100,8 млн. т, страны Общего рынка — 128,6, в том числе ФРГ — 44,1 млн. т. Общая доля развивающихся стран — 56,8 млн. т, в том числе Бразилии — 15,4, а Индии — 9,4 млн. т (остальные — меньше).

Начало железного века

Было время, когда железо на земле ценилось значительно дороже золота. Советский историк Г. Арешян изучал влияние железа на древнюю культуру стран Средиземноморья.

Он приводит такую пропорцию: 1 : 160 : 1280 : 6400. Это соотношение стоимостей меди, серебра, золота и железа у древних хеттов. Как свидетельствует в «Одиссее» Гомер, победителя игр, устроенных Ахиллесом, награждали куском золота и куском железа.

Железо было в равной степени необходимо и воину, и пахарю, а практическая потребность, как известно,— лучший двигатель производства и технического прогресса.

Термин «железный век» введен в науку в середине XIX в. датским археологом К. Ю. Томсеном. «Официальные» границы этого периода человеческой истории: от IX—VII вв. до н. э. когда у многих народов и племен Европы и Азии начала развиваться металлургия железа, и до времени возникновения у этих племен классового общества и государства. Но если эпохи называть по главному материалу орудий труда, то, очевидно, железный век продолжается и сегодня.

Как получали железо наши далекие предки? Сначала так называемым сыродутным методом. Сыродутные печи устраивали прямо на земле, обычно на склонах оврагов и канав. Они имели вид трубы. Эту трубу заполняли древесным углем и железной рудой. Уголь зажигали, и ветер, дувший в склон оврага, поддерживал горение угля.

Железная руда восстанавливалась, и получалась мягкая крица — железо с включениями шлака. Такое железо называют сварочным; в нем содержалось немного углерода и примесей, перешедших из руды. Крицу ковали, куски шлака отваливались, и под молотом оставалось железо, пронизанное шлаковыми нитями. Из него отковывали различные орудия.

Век сварочного железа был долгим, однако людям древности и раннего средневековья было знакомо и другое железо. Знаменитую дамасскую сталь (или булат) делали на Востоке еще во времена Аристотеля (IV в. до н. э.). Но технология ее производства, так же как процесс изготовления булатных клинков, много веков держалась в секрете.

Что такое булат?

И булат, и дамасская сталь по химическому составу не отличаются от обычной нелегированной стали. Это сплавы железа с углеродом. Но в отличие от обычной углеродистой стали булат обладает очень большой твердостью и упругостью, а также способностью давать лезвие исключительной остроты.

Секрет булата не давал покоя металлургам многих веков и стран. Каких только способов и рецептов не предлагалось! В железо добавляли золото, серебро, драгоценные камни, слоновую кость. Придумывались хитроумнейшие (и порой ужаснейшие) «технологии». Один из древнейших советов: для закалки погружать клинок не в воду, а в тело мускулистого раба — чтобы его сила перешла в сталь.

Раскрыть секрет булата удалось в первой половине прошлого века замечательному русскому металлургу П. П. Аносову. Он брал самое чистое кричное железо и помещал его в открытом тигле в горн с древесным углем. Железо, плавясь, насыщалось углеродом, покрывалось шлаком из кристаллического доломита, иногда с добавкой чистой железной окалины. Под этим шлаком оно очень интенсивно освобождалось от кислорода, серы, фосфора и кремния. Но это было только полдела. Нужно было еще охладить сталь как можно спокойнее и медленнее, чтобы в процессе кристаллизации сначала могли образоваться крупные кристаллы разветвленной структуры — так на-

зываемые дендриты. Охлаждение шло прямо в горне, заполненном раскаленным углем. Затем следовала искусная ковка, которая не должна была нарушить образовавшуюся структуру.

Другой русский металлург — Д. К. Чернов впоследствии объяснил происхождение уникальных свойств булата, связав их со структурой. Дендриты состоят из тугоплавкой, но относительно мягкой стали, а пространство меж их «ветвями» заполняется в процессе застывания металла более насыщенной углеродом, а следовательно, и более твердой сталью. Отсюда большая твердость и большая вязкость одновременно. При ковке этот стальной «гибрид» не разрушается, сохраняется его древовидная структура, но только из прямолинейной она превращается в зигзагообразную. Особенности рисунка в значительной мере зависят от силы и направления ударов, от мастерства кузнеца.

Дамасская сталь древности — это тот же булат, но позднее так называли сталь, полученную путем кузнечной сварки из многочисленных стальных проволочек или полос. Проволочки делались из сталей с разным содержанием углерода, отсюда те же свойства, что и у булата. В средние века искусство приготовления такой стали достигло наибольшего развития. Известен японский клинок, в структуре которого обнаружено около 4 млн. микроскопически тонких стальных нитей. Естественно, процесс изготовления оружия из дамасской стали еще более трудоемок, чем процесс изготовления булатных сабель.

Кстати, после смерти П. П. Аносова секрет булата был вновь утерян. В третий раз его открыли уже в середине XX в. Булатные пластинки были своеобразными сувенирами: металлурги Златоуста вручали их участникам Всесоюзного совещания прокатчиков, проходившего в этом городе в 1961 г.

Вернемся, однако, в те времена, когда булат был прекрасной и опасной диковиной.

От домницы к домне

Сыродутный процесс во многом зависел от погоды: нужно было, чтобы ветер обязательно задувал в «трубу». Стремление избавиться от капризов погоды привело к

созданию мехов, которыми раздували огонь в сыродутном горне. С появлением мехов отпала надобность устраивать сыродутные горны на склонах. Появились печи нового типа — так называемые волчьи ямы, которые выкапывали в земле, и домницы, которые возвышались над землей. Их делали из камней, скрепленных глиной. В отверстие у основания домницы вставляли трубку мехов и начинали раздувать печь. Уголь сгорал, а в горне печи оставалась уже знакомая нам крица. Обычно, чтобы вытащить ее наружу, выламывали несколько камней в нижней части печи. Затем их опять закладывали на место, заполняли печь углем и рудой, и все начиналось сначала.

Само слово «домница» происходит от славянского слова «дмути», что означает «дуть». От этого же слова происходят слова «надменный» (надутый) и «дым». По-английски доменная печь называется, как и по-русски, дутьевой — blast furnace. А во французском и немецком языках эти печи получили название высоких (Hochofen по-немецки и haut fourneau по-французски).

Домницы становились все больше. Увеличивалась производительность мехов; уголь горел все жарче, и железо насыщалось углеродом.

При извлечении крицы из печи выливался и расплавленный чугун — железо, содержащее более 2% углерода и плавящееся при более низких температурах. В твердом виде чугун нельзя ковать, он разлетается на куски от одного удара молотом. Поэтому чугун, как и шлак, считался вначале отходом производства. Англичане даже назвали его «свинским железом» — pig iron. Только потом металлурги сообразили, что жидкий чугун можно заливать в формы и получать из него различные изделия, например пушечные ядра.

Символ железа (XVII в.)



К XIV—XV вв. доменные печи, производившие чугун, прочно вошли в промышлен-



Георг Агрикола (1491—1555) — крупнейший металлург средневековья, автор классического труда «О горном деле и металлургии» в 12 книгах, в котором обобщен опыт горно-металлургического производства того времени

ность. Высота их достигала 3 м и более, они выплавляли литейный чугун, из которого лили уже не только ядра, но и сами пушки.

Подлинный поворот от домницы к домне произошел лишь в 80-х годах XVIII в., когда одному из демидовских приказчиков пришла в голову мысль подавать дутье в доменную печь не через одно сопло, а через два, расположив их по обеим сторонам горна. Лиха беда начало! Число сопел, или фурм (как их теперь называют), росло, дутье становилось все более равномерным, увеличивался диаметр горна, повышалась производительность печей.

Еще два открытия сильно повлияли на развитие доменного производства. Долгие годы топливом доменных печей был древесный уголь. Существовала целая отрасль промышленности, занимавшаяся выжиганием угля из дерева. В результате леса в Англии вырубили до такой степени, что был издан специальный указ королевы, запрещающий уничтожать лес ради нужд черной металлургии. После этого английская металлургия стала быстро хиреть. Британия была вынуждена ввозить чугун из-за границы, главным образом из России. Так продолжалось до середины XVIII в., когда Абрагам Дерби нашел способ получения кокса из каменного угля, запасы которого в Англии очень велики. Кокс стал основным топливом для доменных печей.

С изобретением кокса связана легенда о Даде Дадли, который якобы изобрел коксование еще в XVI в., задолго до Дерби. Но фабриканты древесного угля испугались за свои доходы и, сговорившись, убили изобретателя.

В 1829 г. Дж. Нилсон на заводе Клейд (Шотландия) впервые применил вдувание в домны нагретого воздуха. Это нововведение повысило производительность печей и резко снизило расход топлива.

Последнее значительное усовершенствование доменного процесса произошло уже в наши дни. Суть его — замена части кокса дешевым природным газом.

Главный передел

Процесс производства стали сводится в сущности к выжиганию из чугуна примесей, к окислению их кислородом воздуха. То, что делают металлурги, рядовому химику может показаться бессмыслицей: сначала восстанавливают окисел железа, одновременно насыщая металл углеродом, кремнием, марганцем (производство чугуна), а потом стараются выжечь их. Обиднее всего, что химик совершенно прав: металлурги применяют явно нелепый метод. Но другого у них не было.

Главный металлургический передел — производство стали из чугуна — возник в XIV в. Сталь тогда получали

Современные доменные печи



в кричных горнах. Чугун помещали на слой древесного угля, расположенный выше фурмы для подачи воздуха. При горении угля чугун плавился и каплями стекал вниз, проходя через зону, более богатую кислородом,— мимо фурмы. Здесь железо частично освобождалось от углерода и почти полностью от кремния и марганца. Затем оно оказывалось на дне горна, устланном слоем железистого шлака, оставшегося после предыдущей плавки. Шлак постепенно окислял углерод, еще сохранившийся в металле, отчего температура плавления металла повышалась, и он загустевал. Образовавшийся мягкий слиток ломом поднимали вверх. В зоне над фурмой он еще раз переплавлялся, при этом окислялась еще какая-то часть содержащегося в железе углерода. Когда после переплавки на дне горна образовывалась 50—100-килограммовая крица, ее извлекали из горна и тут же отправляли на проковку, цель которой была не только уплотнить металл, но и выдавить из него жидкие шлаки.

Наиболее совершенным железоделательным агрегатом прошлого была пудлинговая печь, изобретенная англичанином Генри Кортом в конце XVIII в. (Кстати, он же изобрел и прокатку профильного железа на валках с нарезанными в них калибрами. Раскаленная полоса металла, проходя через калибры, принимала их форму.)

Пудлинговая печь Корта загружалась чугуном, а подина (дно) и стены ее были футерованы железной рудой. После каждой плавки их подновляли. Горячие газы из топки расплавляли чугун, а потом кислород воздуха и кислород, содержащийся в руде, окисляли примеси. Пудлинговщик, стоящий у печи, помешивал в ванне железной клюшкой, на которой осаждались кристаллы, образующие железную крицу.

После изобретения пудлинговой печи в этой области черной металлургии долго не появлялось ничего нового, если не считать разработанного англичанином Гунстманом тигельного способа получения высококачественной стали. Но тигли были малопроизводительны, а развитие промышленности и транспорта требовало все большего и большего количества стали.

Мартен и конвертер

Генри Бессемер был механиком, вдобавок без систематического образования. Он изобретал, что придется: машинку для гашения марок, нарезную пушку, различные механические приспособления. Бывал он и на металлургических заводах, наблюдал за работой пудлинговщиков. У Бессемера появилась мысль переложить эту тяжелую «горячую» работу на сжатый воздух. После многих проб он в 1856 г. запатентовал способ производства стали продуванием воздуха через жидкий чугун, находящийся в конвертере — грушевидном сосуде из листового железа, выложенном изнутри кварцевым огнеупором.

Для подвода дутья служит огнеупорное днище со многими отверстиями. Конвертер имеет устройство для поворота в пределах 300°. Перед началом работы конвертер кладут «на спину», заливают в него чугун, пускают дутье и только тогда ставят конвертер вертикально. Кислород воздуха окисляет железо в закись FeO. Последняя растворяется в чугуне и окисляет углерод, кремний, марганец... Из окислов железа, марганца и кремния образуются шлаки. Такой процесс ведут до полного выгорания углерода.

Затем конвертер снова кладут «на спину», отключают дутье, вводят в металл расчетное количество ферромарганца — для раскисления. Так получается высококачественная сталь.

Способ конвертерного передела чугуна стал первым способом массового производства литой стали.

Передел в бессемеровском конвертере, как выяснилось позже, имел и недостатки. В частности, из чугуна не удалялись вредные примеси — сера и фосфор. Поэтому для переработки в конвертере применяли главным образом чугун, свободный от серы и фосфора. От серы впоследствии научились избавляться (частично, разумеется), добавляя в жидкую сталь богатый марганцем «зеркальный» чугун, а позже и ферромарганец.

С фосфором, который не удалялся в доменном процессе и не связывался марганцем, дело обстояло сложнее. Некоторые руды, такие, как лотарингская, отличающиеся высоким содержанием фосфора, оставались непригодными для производства стали. Выход был найден английским химиком С. Д. Томасом, который предложил связывать

фосфор известью. Конвертер Томаса в отличие от бессемеровского был футерован обожженным доломитом, а не кремнеземом. В чугун во время продувки подавали известь. Образовывался известково-фосфористый шлак, который легко отделялся от стали. Впоследствии этот шлак даже стали использовать как удобрение.

Самая большая революция в сталеплавильном производстве произошла в 1865 г., когда отец и сын — Пьер и Эмиль Мартены — использовали для получения стали регенеративную газовую печь, построенную по чертежам В. Сименса. В ней, благодаря подогреву газа и воздуха, в особых камерах с огнеупорной насадкой достигалась такая высокая температура, что сталь в ванне печи переходила уже не в тестообразное, как в пудлинговой печи, а в жидкое состояние. Ее можно было заливать в ковши и формы, изготовлять слитки и прокатывать их в рельсы, балки, строительные профили, листы... И все это в огромных масштабах! Кроме того, появилась возможность использовать громадные количества железного лома, скопившегося за долгие годы на металлургических и машиностроительных заводах.

Последнее обстоятельство сыграло очень важную роль в становлении нового процесса. В начале XX в. мартеновские печи почти полностью вытеснили бессемеровские и томасовские конвертеры, которые хотя и потребляли лом, но в очень малых количествах.

Конвертерное производство могло бы стать исторической редкостью, такой же, как и пудлинговое, если бы не кислородное дутье. Мысль о том, чтобы убрать из воздуха азот, не участвующий в процессе, и продувать чугун одним кислородом, приходила в голову многим видным металлургам прошлого; в частности, еще в XIX в. русский металлург Д. К. Чернов и швед Р. Окерман писали об этом. Но в то время кислород был слишком дорог. Только в 30—40-х годах нашего столетия, когда были внедрены дешевые промышленные способы получения кислорода из воздуха, металлурги смогли использовать кислород в сталеплавильном производстве. Разумеется, в мартеновских печах. Попытки продувать кислородом чугун в конвертерах не привели к успеху: развивалась такая высокая температура, что прогорали днища аппаратов. В мартеновской печи все было проще: кислород давали и в факел, чтобы повысить температуру пламени, и в ванну (в жидкий металл), чтобы

выжечь примеси. Это позволило намного увеличить производительность мартеновских печей, но в то же время повысило температуру в них настолько, что начинали плавиться огнеупоры. Поэтому и здесь кислород применяли в умеренных количествах.

В 1952 г. в австрийском городе Линце на заводе «Фест» впервые начали применять новый способ производства стали — кислородно-конвертерный. Чугун заливали в конвертер, днище которого не имело отверстий для дутья, было глухим. Кислород подавался на поверхность жидкого чугуна. Выгорание примесей создавало такую высокую температуру, что жидкий металл приходилось охлаждать, добавляя в конвертер железную руду и лом. И в довольно больших количествах. Конвертеры снова появились на металлургических заводах. Новый способ производства стали начал быстро распространяться во всех промышленно развитых странах. Сейчас он считается одним из самых перспективных в сталеплавильном производстве.

Достоинства конвертера состоят в том, что он занимает меньше места, чем мартеновская печь, сооружение его гораздо дешевле, а производительность выше. Однако в конвертерах сначала выплавляли только малоуглеродистые мягкие стали. В последующие годы был разработан процесс выплавки в конвертере высокоуглеродистых и легированных сталей.

Электричество плавит металл

Свойства сталей разнообразны. Есть стали, предназначенные для долгого пребывания в морской воде, стали, выдерживающие высокую температуру и агрессивное действие горячих газов, стали, из которых делают мягкую увязочную проволоку, и стали для изготовления упругих и жестких пружин...

Такое разнообразие свойств вытекает из разнообразия составов сталей. Так, из стали, содержащей 1% углерода и 1,5% хрома, делают шарикоподшипники высокой стойкости; сталь, содержащая 18% хрома и 8—9% никеля,— это всем известная «нержавейка», а из стали, содержащей 18% вольфрама, 4% хрома и 1% ванадия, изготовляют токарные резцы.

Это разнообразие составов сталей очень затрудняет их выплавку. Ведь в мартеновской печи и конвертере атмосфе-

ра окислительная, и такие элементы, как хром, легко окисляются и переходят в шлак, т. е. теряются. Значит, чтобы получить сталь с содержанием хрома 18%, в печь надо дать гораздо больше хрома, чем 180 кг на тонну стали. А хром — металл дорогой. Как найти выход из этого положения?

Выход был найден в начале XX в. Для выплавки металла было предложено использовать тепло электрической дуги. В печь круглого сечения загружали металлолом, заливали чугун и опускали угольные или графитовые электроды. Между ними и металлом в печи («ванне») возникала электрическая дуга с температурой около 4000° С. Металл легко и быстро расплавлялся. А в такой закрытой электропечи можно создавать любую атмосферу — окислительную, восстановительную или совершенно нейтральную. Иными словами, можно предотвратить выгорание ценных элементов. Так была создана металлургия качественных сталей.

Позднее был предложен еще один способ электроплавки — индукционный. Из физики известно, что если металлический проводник поместить в катушку, по которой проходит ток высокой частоты, то в нем индуцируется ток и проводник нагревается. Этого тепла хватает, чтобы за определенное время расплавить металл. Индукционная печь состоит из тигля, в футеровку которого вделана спираль. По спирали пропускают ток высокой частоты, и металл в тигле расплавляется. В такой печи тоже можно создать любую атмосферу.

В электрических дуговых печах процесс плавки идет обычно в несколько стадий. Сначала из металла выжигают ненужные примеси, окисляя их (окислительный период). Затем из печи убирают (скачивают) шлак, содержащий окислы этих элементов, и загружают ферросплавы — сплавы железа с элементами, которые нужно ввести в металл. Печь закрывают и продолжают плавку без доступа воздуха (восстановительный период). В результате сталь насыщается требуемыми элементами в заданном количестве. Готовый металл выпускают в ковш и разливают.

Бочка меда и ложка дегтя

Стали, особенно высококачественные, оказались очень чувствительными к содержанию примесей. Даже небольшие количества кислорода, азота, водорода, серы, фосфора

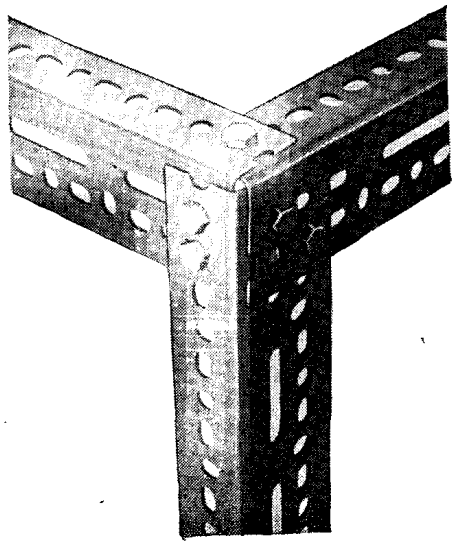
сильно ухудшают их свойства — прочность, вязкость, коррозионную стойкость. Эти примеси образуют с железом и другими содержащимися в стали элементами неметаллические соединения, которые вклиниваются между зернами металла, ухудшают его однородность и снижают качество. Так, при повышенном содержании кислорода и азота в сталях снижается их прочность, водород вызывает появление флокенов — микротрещин в металле, которые приводят к неожиданному разрушению стальных деталей под нагрузкой, фосфор увеличивает хрупкость стали на холоде, сера вызывает красноломкость — разрушение стали под нагрузкой при высоких температурах.

Металлурги долго искали пути удаления этих примесей. После выплавки в мартеновских печах, конвертерах и электропечах металл раскисляют — прибавляют к нему алюминий, ферросилиций (сплав железа с кремнием) или ферромарганец. Эти элементы активно соединяются с кислородом, всплывают в шлак и уменьшают содержание кислорода в стали. Но кислород все же остается в стали, а для высококачественных сталей и оставшиеся его количества оказываются слишком большими. Необходимо было найти другие, более эффективные способы.

В 50-х годах металлурги начали в промышленном масштабе вакуумировать сталь. Ковш с жидким металлом помещают в камеру, из которой откачивают воздух. Металл начинает бурно кипеть и газы из него выделяются.

Однако представьте себе ковш с 300 т стали и прикиньте, сколько времени пройдет, пока он прокипит полностью, и насколько за это время охладится металл. Вам сразу станет ясно, что такой способ годит-

Главные конструкционные материалы нашего времени — чугун и сталь — сплавы на основе железа



ся лишь для небольших количеств стали. Поэтому были разработаны другие, более быстрые и эффективные способы вакуумирования. Сейчас они применяются во всех развитых странах, и это позволило улучшить качество стали. Но требования к ней все росли и росли.

В начале 60-х годов в Киеве, во Всесоюзном институте электросварки им. Е. О. Патона, был разработан способ электрошлакового переплава стали, который очень скоро начали применять во многих странах. Этот способ очень прост. В водоохлаждаемый металлический сосуд — кристаллизатор — помещают слиток металла, который надо очистить, и засыпают его шлаком особого состава. Затем слиток подключают к источнику тока. На конце слитка возникает электрическая дуга, и металл начинает оплавляться. Жидкая сталь реагирует со шлаком и очищается не только от окислов, но и от нитридов, фосфидов и сульфидов. В кристаллизаторе застывает новый, очищенный от вредных примесей слиток. В 1963 г. за разработку и внедрение метода электрошлакового переплава группа работников Всесоюзного института электросварки во главе с Б. И. Медоваром и Ю. В. Латашом была удостоена Ленинской премии.

По несколько иному пути пошли ученые-металлурги из Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И. П. Бардина. В содружестве с работниками металлургических заводов они разработали еще более простой способ. Шлаки особого состава для очистки металла расплавляют и выливают в ковш, а затем в этот жидкий шлак выпускают металл из печи. Шлак перемешивается с металлом и поглощает примеси. Метод этот быстр, эффективен и не требует больших затрат электроэнергии. Его авторы С. Г. Воинов, А. И. Осипов, А. Г. Шалимов и другие в 1966 г. также были удостоены Ленинской премии.

Однако у читателя уже, наверное, возник вопрос: а к чему все эти сложности? Ведь мы уже говорили, что в обычной электрической печи можно создать любую атмосферу. Значит, можно просто откачать из печи воздух и вести плавку в вакууме. Но не спешите в патентное бюро! Этот способ уже давно был использован в небольших индукционных печах, а в конце 60-х и начале 70-х годов его начали применять и в довольно больших дуговых и индукционных электропечах. Сейчас способы вакуумного дугового и вакуумного индукционного переплава получили довольно широкое распространение в промышленно развитых странах.

Здесь мы описали только основные способы очистки стали от вредных примесей. Существуют десятки их разновидностей. Они помогают металлургам удалить пресловутую ложку дегтя из бочки меда и получить высококачественный металл.

Без домен?

Выше уже говорилось, что черная металлургия с точки зрения химика — занятие, мягко говоря, нелогичное. Сначала железо насыщают углеродом и другими элементами, а потом тратят много труда и энергии для выжигания этих элементов. Не проще ли сразу восстановить железо из руды. Ведь именно так и поступали древние металлурги, которые получали размягченное горячее губчатое железо в сыродутных горнах.

В последние годы эта точка зрения уже вышла из стадии риторических вопросов и опирается на совершенно реальные и даже осуществленные проекты. Получением железа непосредственно из руды, минуя доменный процесс, занимались еще в прошлом веке. Тогда этот процесс и получил название прямого восстановления. Однако до последнего времени он не нашел большого распространения. Во-первых, все предложенные способы прямого восстановления были малопроизводительными, а во-вторых, полученный продукт — губчатое железо — был низкокачественным и загрязненным примесями. И все же энтузиасты продолжали работать в этом направлении.

Положение коренным образом изменилось с тех пор, когда в промышленности начали широко использовать природный газ. Он оказался идеальным средством восстановления железной руды. Основной компонент природного газа — метан CH_4 разлагают окислением в присутствии катализатора в специальных аппаратах — реформерах по реакции

$$2CH_4+O_2 \longrightarrow 2CO+2H_2.$$

Получается смесь восстановительных газов — окиси углерода и водорода. Эта смесь поступает в реактор, в который подается и железная руда. Оговоримся сразу —

формы и конструкции реакторов очень разнообразны. Иногда реактором служит вращающаяся трубчатая печь типа цементной, иногда — шахтная печь, иногда — закрытая реторта. Этим и объясняется разнообразие названий способов прямого восстановления: Мидрекс, Пурофер, Охалата-и-Ламина, СЛ-РН и т. д. Число способов уже перевалило за два десятка. Но суть их обычно одна и та же. Богатое железорудное сырье восстанавливается смесью окиси углерода и водорода.

Но что же делать с полученной продукцией? Из губчатого железа не только хорошего топора — хорошего гвоздя отковать нельзя. Как бы ни была богата исходная руда, чистого железа из нее все равно не получится. По законам химической термодинамики даже восстановить все содержащееся в руде железо не удастся; часть его все равно останется в продукте в виде окислов. И здесь на помощь нам приходит испытанный друг — электропечь. Губчатое железо оказывается почти идеальным сырьем для электрометаллургии. Оно содержит мало вредных примесей и хорошо плавится.

Итак, опять двухступенчатый процесс! Но это уже другой способ. Выгода схемы прямое восстановление — электропечь состоит в ее дешевизне. Установки прямого восстановления значительно дешевле и потребляют меньше энергии, чем доменные печи.

Такая бездоменная технология сталеплавильного производства была заложена в проект Оскольского электрометаллургического комбината.

В нашей стране вблизи Старого Оскола сооружается большой металлургический комбинат, который будет работать именно по такой схеме. Его первая очередь уже введена в эксплуатацию.

Заметим, что прямой переплав — не единственный способ применения губчатого железа в черной металлургии. Его можно также использовать вместо металлолома в мартеновских печах, конвертерах и электросталеплавильных печах.

Способ переплава губчатого железа в электропечах бурно распространяется и за рубежом, особенно в странах, располагающих большими запасами нефти и природного газа, т. е. в странах Латинской Америки и Ближнего Востока. Однако, уже исходя из этих соображений (наличия природного газа), пока нет еще оснований считать, что

новый способ когда-нибудь полностью вытеснит традиционный двухступенчатый способ доменная печь — сталеплавильный агрегат.

Будущее железа

Железный век продолжается. Примерно 90% всех используемых человечеством металлов и сплавов — это сплавы на основе железа. Железа выплавляется в мире примерно в 50 раз больше, чем алюминия, не говоря уже о прочих металлах. Пластмассы? Но они в наше время чаще всего выполняют в различных конструкциях самостоятельную роль, а если уж их в соответствии с традицией пытаются ввести в ранг «незаменимых заменителей», то чаще они заменяют цветные металлы, а не черные. На замену стали идут лишь несколько процентов потребляемых нами пластиков.

Сплавы на основе железа универсальны, технологичны, доступны и в массе — дешевы. Сырьевая база этого металла тоже не вызывает опасений: уже разведанных запасов железных руд хватило бы по меньшей мере на два века вперед. Железу еще долго быть фундаментом цивилизации.

КАК ПИСАЛ ПЛИНИЙ СТАРШИЙ. «Железные рудокопи доставляют человеку превосходнейшее и зловреднейшее орудие. Ибо сим орудием прорезываем мы землю, обрабатываем плодовитые сады и, обрезая дикие лозы с виноградом, понуждаем их каждый год юпеть. Сим орудием выстраиваем домы, разбиваем камни и употребляем железо на все подобные надобности. Но тем же железом производим брани, битвы и грабежи и употребляем оное не только вблизи, но мещем окрыленное вдаль то из бойниц, то из мощных рук, то в виде оперенных стрел. Самое порочнейшее, по мнению моему, ухищрение ума человеческого. Ибо, чтобы смерть скорее постигла человека, соделали ее крылатою и железу придали перья. Того ради да будет вина приписана человеку, а не природе».

ДРАГОЦЕННЫЙ МЕТАЛЛ. В «Географии» древнегреческого писателя Страбона упоминается о том, что африканские народы за один фунт железа отдавали десять фунтов золота.

Извлеченное из древнескандинавских гробниц оружие также свидетельствует о драгоценности железа в прошлом — из него сделаны только острия мечей, а все остальные части — из бронзы.

ОРУЖИЕ ИЗ МЕТЕОРИТОВ. С давних времен люди пытались использовать метеоритное железо, хотя сделать это было не просто.

Бухарский эмир приказал своим лучшим оружейникам отковать ему меч из куска «небесного железа». Но сколько они ни старались, ничего не получалось. Оружейников казнили. Они погибли из-за того, что нагретый металл не поддавался ковке. Это характерно для никелистого метеоритного железа: оно куется только холодным, а при нагревании становится хрупким.

Несмотря на это, у властителя индийского княжества Джехангира в XVII в. были две сабли, кинжал и наконечник пики из метеоритного железа. Есть сведения, что из этого же материала были изготовлены шпаги Александра I и Боливара — героя Южной Америки.

САМОРОДНЫЙ ЧУГУН. Металлическое железо встречается не только в метеоритах. Еще в 1789 г. в «Словаре коммерческом» Василия Левшина о самородном железе писалось: «Так называется железо, совсем приготовленное природой в недрах земных и совсем очищенное от веществ посторонних настолько, что можно из него ковать без переплавки всякие вещи».

Крупное скопление самородного железа было найдено на южном берегу острова Диско у берегов Гренландии. Оно залегало здесь в извергнутом через пласты каменного угля базальте в виде блесток, зерен и иногда мощных глыб.

В отличие от метеоритного железа, всегда содержащего сравнительно много никеля, самородное железо содержит не более 2% никеля, иногда до 0,3% кобальта, около 0,4% меди и до 0,1% платины. Обычно оно исключительно бедно углеродом. Однако возможно образование и самородного чугуна, например в результате контакта раскаленного углерода с железной рудой. В 1905 г. геолог А. А. Иностранцев обнаружил в районе острова Русского на Дальнем Востоке небольшие пластообразные скопления самородного чугуна, находящегося на глубине 30—40 м под скальными породами морского берега. В извлеченных образцах металла содержалось около 3,2% углерода.

УБИТ ИЗ-ЗА ЖЕЛЕЗА. В 1735 г. вогул Степан Чумпин нашел у горы Благодать большой кусок магнитяого железняка и показал его горному технику И. Ярцеву. После осмотра месторождения Ярцев помчался с докладом в Екатеринбург. Эта поездка была самым настоящим бегством — по следу Ярцева скакали вооруженные стражники некоронованного короля Урала Демидова, который не допускал и мысли, что новые богатства минуют его.

Ярцеву удалось уйти от погони. Первооткрыватели рудника получили вознаграждение от Горной канцелярии, но вскоре Степан Чумпин был убит. Убийца остался непойманным.

КРИСТАЛЛ ЧЕРНОВА. Знаменитый русский металлург Д. К. Чернов (1839—1921) собрал коллекцию кристаллов железа. Некоторые кристаллы, найденные им в стальных слитках, достигали длины 5 мм, большинство же не более 3 мм.

Главной ценностью коллекции был уникальный «кристалл Д. К. Чернова», описанный во многих учебниках по металловедению. Его нашел в груде стального лома шихтового двора подполковник морской артиллерии А. Г. Берсенев, служивший приемщиком на металлургическом заводе. Как удалось выяснить, кристалл вырос в 100-тонном слитке стали. Берсенев подарил его своему учителю Чернову.

Чернов тщательно исследовал кристалл. Вес его оказался 3 кг 450 г, длина 39 см, химический состав: 0,78% углерода, 0,255% кремния, 1,055% марганца, 97,863% железа.

СТАЛЬНОЕ ВИНО. В старинных журналах можно найти рецепты различных «железных» лекарств. Так, в «Экономическом журнале» за 1783 г. сообщалось: «В некоторых случаях и болезнях и самое железо составляет весьма хорошее лекарство, и принимаются с пользой наимельчайшие оного опилки либо просто, либо обсахаренные». Там же перечисляются другие лекарства того времени: обсахаренное железо, железный снег, железная вода, стальное вино («виноградное кислое вино, как, например, рейнвейн, настоять с железными опилками и получится железное или стальное вино и вкупе весьма хорошее лекарство»).

МАГНИТНЫЕ ЛЕКАРСТВА. В 1835 г. «Журнал мануфактур и торговли», сообщая о товарах, присланных из Вены в Петербург, упоминает металлические намагниченные бруски как средство от зубной и головной боли. Бруски рекомендовалось носить на шее. «Этот способ лечения ныне в моде, — сообщалось в журнале,— и по отзывам врачей, заслуживающим вероятия, помогает весьма многим».

В древности и в средние века магнит употребляли не только как наружное, но и как внутреннее. Гален считал магнит слабительным, Авицепна лечил им ипохондриков, Парацельс приготовлял «магнитную манну», Агрикола — магнитную соль, магнитное масло и даже магнитную эссенцию.

ХИМИЯ ЖЕЛЕЗА. Вероятно, вы обратили внимание, что и статья, и заметки об элементе № 26 посвящены главным образом железу-

металлу. Это и не удивительно: именно этим прежде всего железо интересно для нас. Но, отдавая должное главному металлу современной техники, нельзя забывать, что:

элемент № 26 обладает значительной химической активностью, он образует множество соединений, проявляя обычно валентности 2+ и 3+;

существуют соли железной кислоты H_2FeO_4, но в свободном состоянии эта кислота не получена, так же как и ее ангидрид — FeO_3;

природное железо состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56, 57 и 58;

железо — жизненно важный элемент; в крови человека 14,5% ее веса приходится на долю гемоглобина — красного пигмента эритроцитов, в центре молекулы которого находится атом железа.

АЛЬФА, БЕТА, ГАММА, ДЕЛЬТА. Железо — полиморфный металл, оно кристаллизуется по-разному в зависимости от температуры. При обычных условиях железо существует в виде кристаллов с объемноцентрированной решеткой. Это привычное нам альфа-железо. При медленном его нагревании наблюдаются странные, на первый взгляд, температурные остановки: тепло продолжает поступать в металл, а температура его не повышается. Первая такая остановка для чистого железа будет при 769, вторая — при 910, третья — при 1401° С. Закон сохранения энергии при этом, конечно, не нарушается. «Исчезнувшее» тепло тратится на перестройки кристаллической решетки. Они сказываются на многих свойствах металла. При 769° С, когда альфа-железо превращается в бета-железо, оно утрачивает свои магнитные свойства. При 910° С происходит обычная перекристаллизация: объемноцентрированная решетка перестраивается в гранецентрированную (это гамма-железо). При 1401° С — последняя перестройка: решетка вновь становится объемноцентрированной, но уже с бóльшими, чем у альфа-железа, размерами элементарных кристаллов. Эта разновидность называется дельта-железом. При охлаждении расплавленного железа те же перестройки происходят в обратном порядке.

КОБАЛЬТ



Несколько сот лет назад немецкая провинция Саксония была крупным по тогдашним временам центром добычи серебра, меди и других цветных металлов. В тамошних рудниках случалось находить руду, которая по всем внешним признакам казалась серебряной, но при плавке получить из нее драгоценный металл не удавалось. Хуже того, при обжиге такой руды выделялся ядовитый газ, отравлявший рабочих. Саксонцы объясняли эти неприятности вмешательством нечистой силы, коварного подземного гнома кобольда. От него же исходили и другие опасности, подкарауливающие рудокопов в подземельях. В те времена в Германии даже читали в церквах молитвы о спасении горняков от злого духа кобольда... И со временем, когда саксонцы научились отличать «нечистую» руду от серебряной, они ее назвали «ко́больд».

В 1735 г. шведский химик Георг Брандт выделил из этой «нечистой» руды серый со слабым розоватым оттенком неизвестный металл. Имя «кобольд», или «кобальт», сохранилось и за ним.

От венецианского стекла до светофоров

В диссертации Брандта, посвященной новому металлу, говорилось, в частности, о том, что из металла можно изготавливать сафру — краску, придающую стеклу глубокий и очень красивый синий цвет. Но еще в Древнем Египте было известно синее стекло, сделанное по тщательно скрываемым рецептам.

В средние века ни одно из государств Европы не могло соперничать в производстве стекла с Венецианской республикой. Чтобы оградить секреты варки цветных стекол от чужого любопытства, правительство Венеции в XIII в. специальным указом перевело все стекольные фабрики на уединенный остров Мурано. О том, какими способами охранялись там секреты производства, можно составить себе некоторое представление по такой истории. Однажды с

острова бежал подмастерье по имени Джиорджио Белерино, а вскоре в одном из немецких городков сгорела стекольная мастерская. Ее владелец — его звали Белерино — был заколот кинжалом...

И все-таки, несмотря на столь жестокие меры, секреты варки цветного стекла стали известны в других государствах. В 1520 г. Вейденхаммер в Германии нашел способ приготовления краски для синего стекла и по дорогой цене стал продавать ее... венецианскому правительству! Еще через 20 лет богемский стекольный мастер Шюрер тоже стал делать синюю краску из какой-то руды, известной ему одному. С его помощью такую краску стали изготовлять и в Голландии. Современники писали, что стекло окрашивается «цаффером», но что собой представлял этот продукт — никто не знал. Только через столетие (в 1679 г.) известный химик Иоганн Кункель подробно описал процесс получения краски, но оставалось неизвестным, из какой именно руды ее делают, где эту руду искать и какая ее составная часть обладает красящим свойством.

Только после исследования Брандта было выяснено, что сафр, или цаффер,— продукт прокаливания руды, богатой кобальтом, содержит окислы кобальта и множество окислов других металлов. Сплавленный затем с песком и поташом цаффер образовывал смальту, которая и представляла собой краску для стекла. Кобальта в смальте содержалось немного — всего 2—7%. Но красящая способность окиси кобальта оказалась большой: уже 0,0001% ее в шихте придает стеклу голубоватый оттенок.



Таким представляли кобольда. Рисунок XVII в.

Стеклоделы средних веков пользовались свойствами кобальта бессознательно, отыскав их чисто опытным путем. Разумеется, это не может даже в самой малой степени умалить в наших глазах замечательное искусство этих тружеников.

Помимо смальты, существуют и другие кобальтовые красители: синяя алюминиево-кобальтовая краска — тенарова синь; зеленая — комбинация окислов кобальта, хрома, алюминия, магния и других элементов. Краски эти красивы и достаточно стойки при высокой температуре, но не всегда имеют хорошую кроющую способность. Значение их гораздо меньше, чем смальты. Заслуживает внимания другое: изменчивость окраски соединений кобальта.

Чудеса превращения красок известны еще с XVI столетия. Профессор Базельского университета химик и врач Парацельс показывал написанную им самим картину. Она изображала зимний пейзаж — деревья и пригорки, покрытые снегом. Дав зрителям насмотреться, профессор слегка подогревал картину, и прямо на глазах у всех зимний ландшафт сменялся летним: деревья одевались листвой, на пригорках зеленела трава. Это производило впечатление чуда.

Для современного химика история с картиной Парацельса выглядит довольно просто. Такой эффект могли дать, в частности, кобальтовые краски. Хлористый кобальт, к которому добавлено соответствующее количество хлористого никеля, почти бесцветен. Но при нагревании эти соли теряют кристаллизационную воду, и цвет их меняется.

В 1737 г. один французский химик открыл свойство кобальтовых солей окрашиваться под действием тепла и использовал их в качестве симпатических чернил. Написанное ими на бумаге становится видимым только после того, как бумагу нагреют. Сейчас эта особенность солей кобальта имеет практическое значение в лабораторной технике: раствором кобальтовых солей метят фарфоровые тигли. После прогрева такая метка четко выступает на белой поверхности фарфора.

Окраска стекол соединениями кобальта имеет немаловажное значение и в наше время, хотя существуют более дешевые красители.

Для технических целей часто нужны стекла, поглощающие и пропускающие лучи определенного цвета. Такие стекла необходимы в фотографии, сигнализации, колориметрическом анализе и других случаях. Смальтой в наше время не пользуются, а употребляют непосредственно окись кобальта, которую вводят в состав шихты, загружаемой в стекловаренную печь.

Стекла, применяемые для сигнальных огней, должны давать резкий, отчетливый свет. Нужно исключить возможность ошибочного восприятия сигнала даже в условиях плохой видимости, даже при больших скоростях транспорта и несовершенстве человеческого зрения. А для этого необходимо, чтобы стекла световых сигнальных устройств пропускали только свет волны точно определенной длины.

У стекол, окрашенных окисью кобальта, нет соперников по прозрачности, а добавка в такое стекло ничтожных количеств окиси меди придает ему способность задерживать некоторые лучи красной и фиолетовой части спектра. Для фотохимических исследований бывают нужны стекла, совершенно не пропускающие желтых и оранжевых лучей. Этому условию отвечают кобальто-рубиновые стекла: на окрашенное кобальтом синее стекло накладывается нагретое стекло, окрашенное в красный цвет соединениями меди,— так называемый медный рубин. Хорошо известно применение окиси кобальта для придания красивого, очень устойчивого темно-синего цвета фарфоровым и эмалированным изделиям.

Кобальт — легирующий металл

В 1912 г. о кобальте писали: «До настоящего времени металлический кобальт с точки зрения потребления не представляет интереса. Были попытки ввести кобальт в железо и приготовить специальные стали, но последние не нашли еще никакого применения». Действительно, в начале нашего века первые попытки использовать кобальт в металлургии были неудачными. Было известно, что хром, вольфрам, ванадий придают стали высокую твердость и износоустойчивость при повышенных температурах. Сначала создалось впечатление, что кобальт для этой цели не годится — сталь плохо закаливалась, точнее, закалка проникала в изделие на очень небольшую глубину. Вольфрам, хром и ванадий, соединяясь с растворенным в стали углеродом, образуют твердые карбиды, кобальт же, как оказалось, способствует выделению углерода в виде графита. Сталь при этом обогащается несвязанным углеродом и становится хрупкой. В дальнейшем это осложнение было устранено: добавка в кобальтовую сталь небольшого количества хрома предотвращает графитизацию; такая сталь хорошо закаляется.

Теперь кобальт, как и вольфрам, незаменим в металлообработке — он служит важнейшей составной частью инструментальных быстрорежущих сталей. Вот, например, результат сравнительных испытаний трех резцов. В стали, из которой они были изготовлены, углерод, хром, ванадий, вольфрам и молибден содержались в одинаковых количествах, различие было лишь в содержании кобальта. В первой, ванадиевой, стали кобальта совсем не было, во второй, кобальтовой, его было 6%, а в третьей, суперкобальтовой,— 18%. Во всех трех опытах резцом точили стальной цилиндр. Толщина снимаемой стружки была одинаковой — 20 мм, скорость резания тоже — 14 м/мин.

Что же показал эксперимент? Ванадиевый резец затупился, пройдя 7 м, кобальтовый — 10 м, а резец из суперкобальтовой стали прошел 1000 м и остался в хорошем состоянии! Таким образом, для резкого повышения износоустойчивости и режущих свойств стали кобальт должен входить в ее состав в значительных количествах.

В 1907 г. в промышленности появились твердые сплавы, не содержащие железа,— стеллиты (от латинского слова stella — звезда). Один из лучших стеллитов содержал больше 50% кобальта. И в твердых сплавах, которые в наше время стали важнейшим материалом для металлорежущих инструментов, кобальт играет не последнюю роль. Карбид вольфрама или титана — основной компонент твердого сплава — спекается в смеси с порошком металлического кобальта. Кобальт соединяет зерна карбидов и придает всему сплаву большую вязкость, уменьшает его чувствительность к толчкам и ударам.

Твердые сплавы могут служить не только для изготовления режущих инструментов. Иногда приходится

Кобальт — важнейший компонент быстрорежущих инструментальных сталей



наваривать твердый сплав на поверхность деталей, подвергающихся сильному износу при работе машины. Такой сплав на кобальтовой основе может повысить срок службы стальной детали в 4—8 раз.

Магнитные свойства

Способность сохранять магнитные свойства после однократного намагничивания свойственна лишь немногим металлам, в том числе и кобальту. К сталям и сплавам, из которых изготовляют магниты, предъявляют очень важное техническое требование: они должны обладать большой коэрцитивной силой, иначе — сопротивлением размагничиванию. Магниты должны быть устойчивы и по отношению к температурным воздействиям, к вибрации (что особенно важно в моторах), легко поддаваться механической обработке.

Под действием тепла намагниченный металл теряет ферромагнитные свойства. Температура, при которой это происходит (точка Кюри), разная: для железа — это 769° С, для никеля — всего 358° С, а для кобальта достигает 1121° С. Еще в 1917 г. в Японии был запатентован состав стали с улучшенными магнитными свойствами. Главным компонентом новой стали, получившей название японской, был кобальт в очень большом количестве — до 60%. Вольфрам, молибден или хром придают магнитной стали высокую твердость, а кобальт повышает ее коэрцитивную силу в 3,5 раза. Магниты из такой стали получаются в 3—4 раза короче и компактнее. И еще одно важное свойство: если вольфрамовая сталь теряет под действием вибраций свои магнитные свойства почти на треть, то кобальтовые — всего на 2—3,5%.

В современной технике, особенно в автоматике, магнитные устройства применяются буквально на каждом шагу. Лучшие магнитные материалы — это кобальтовые стали и сплавы. Кстати, свойство кобальта не размагничиваться под действием вибраций и высоких температур имеет немаловажное значение и для ракетной и космической техники.

Современные требования к постоянным магнитам чрезвычайно разнообразны. И одно из главных — это минимальный вес при максимальной «силе». В последние десятилетия были изобретены такие магниты. Это сплавы,

названные «магнико» и «альнико» — по начальным буквам названий металлов, из которых они состоят: первый из магния, никеля и кобальта, второй — из алюминия, никеля и кобальта. В таких магнитах совсем нет железа — металла, само название которого мы привыкли со школьной скамьи считать неотделимым от ферромагнетизма. Свойства этих сплавов кажутся необычайными: магнит весом 100—200 г удерживает груз в 20—30 кг! Очень сильные постоянные магниты получаются также из интерметаллических соединений кобальта с некоторыми редкоземельными элементами (например, $SmCo_5$ и др.).

Кобальт и живая природа

Прежде чем рассказывать о том, почему кобальтом интересуются не только инженеры, но и агрономы и медики, несколько слов об одной не совсем обычной службе элемента № 27. Еще во время первой мировой войны, когда милитаристы делали первые попытки применения отравляющих веществ, возникла необходимость найти вещества, поглощающие угарный газ. Это было нужно еще и потому, что сплошь и рядом происходили случаи отравления орудийной прислуги угарным газом, выделяемым при стрельбе.

В конце концов была составлена масса из окислов марганца, меди, серебра, кобальта, названная гопкалитом, защищающая от угарного газа, который в ее присутствии окисляется уже при комнатной температуре и превращается в нетоксичную углекислоту. Гопкалит — это катализатор; он только способствует реакции окисления $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$, не входя в состав конечных продуктов.

А теперь — о кобальте в живой природе.

В некоторых районах разных стран, в том числе и нашей, печальной известностью пользовалось заболевание скота, иногда называемое сухоткой. Животные теряли аппетит и худели, их шерсть переставала блестеть, слизистые оболочки становились бледными. Резко падало количество красных кровяных телец (эритроцитов) в крови, резко снижалось содержание гемоглобина. Возбудителя болезни найти не могли, однако ее распространенность создавала полное впечатление эпизоотии. В Австрии и Швеции неизвестную болезнь называли болотной, кустарниковой, прибрежной. Если в район, пораженный бо-

лезнью, завозили здоровых животных, то через год-два они тоже заболевали. Но в то же время скот, вывезенный из района «эпидемий», не заражал общающихся с ним животных и сам вскоре выздоравливал. Так было и в Новой Зеландии, и в Австралии, и в Англии, и в других странах. Это обстоятельство заставило искать причину болезни в корме. И когда после кропотливых исследований она была, наконец, установлена, болезнь получила название, точно определяющее эту причину,— акобальтоз...

Сталкивались с акобальтозом, с отсутствием (или недостатком) кобальта в организме, и наши ученые.

Однажды в Академию наук Латвийской ССР пришло письмо, где сообщалось, что в районе одного из болот неподалеку от Риги скот поражен сухоткой, но у лесника, живущего там же, все коровы упитанны и дают много молока. К леснику отправился профессор Я. М. Берзинь. Оказалось, что раньше коровы лесника тоже болели, но потом он стал добавлять им в корм мелассу (кормовую патоку — отход сахарного завода), и животные выздоровели. Исследование показало, что в килограмме патоки содержится 1,5 мг кобальта. Это гораздо больше, чем в растениях, растущих на болотистых почвах. Серия опытов на больных сухоткой баранах рассеяла все сомнения: отсутствие микроколичеств кобальта в пище — вот причина страшной болезни. В настоящее время на заводах Ленинграда и Риги для добавок в корм скоту изготовляют специальные таблетки, предохраняющие от заболевания сухоткой в тех районах, где количество микроэлемента кобальта в почвах недостаточно для полноценного питания животных.

Работает кобальтовая пушка



Известно, что человеческому организму необходимо железо: оно входит в состав гемоглобина крови, с помощью которого организм

усваивает кислород при дыхании. Известно также, что зеленым растениям нужен магний, так как он входит в состав хлорофилла. А кобальт — какую роль играет он в организме?

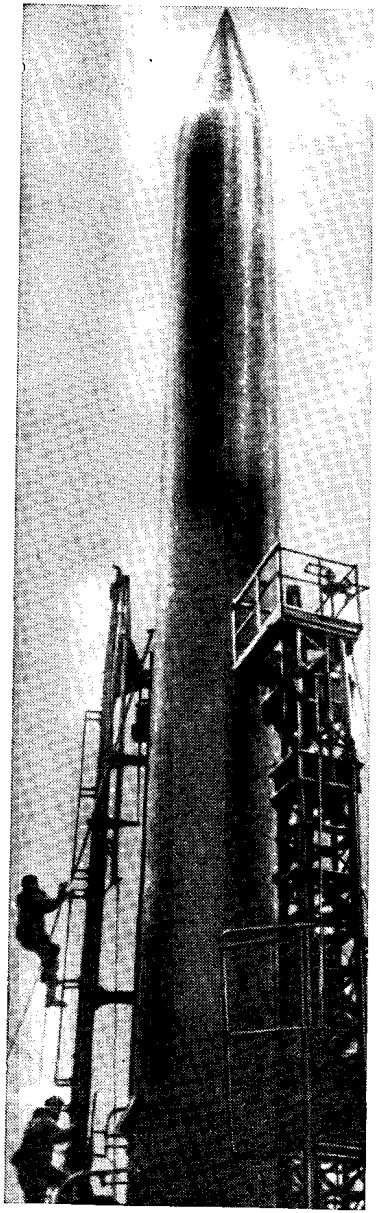
Есть и такая болезнь — злокачественное малокровие. Резко уменьшается число эритроцитов, снижается гемоглобин. Развитие болезни ведет к смерти. В поисках средства от этого недуга врачи обнаружили, что сырая печень, употребляемая в пищу, задерживает развитие малокровия. После многолетних исследований из печени удалось выделить вещество, способствующее появлению красных кровяных шариков. Еще восемь лет потребовалось для того, чтобы выяснить его химическое строение. За эту работу английской исследовательнице Дороти Кроуфут-Ходжкин присуждена в 1964 г. Нобелевская премия по химии. Вещество это получило название витамина B_{12}. Оно содержит 4% кобальта.

Компенсировать недостаток кобальта в организме можно с помощью некоторых пищевых продуктов, например, ягод винограда. Уже немало лет во многих наших южных республиках виноградники опрыскивают раствором сернокислого кобальта. С таких участков собирают больше ягод, и они слаще, чем с «бескобальтовых» участков.

Еще одна служба кобальта в медицине — это лечение злокачественных опухолей радиоактивным излучением. Сейчас во всем мире для облучения пораженных раком тканей применяют (в тех случаях, когда такое лечение вообще возможно) радиоактивный изотоп кобальта — ^{60}Co, дающий наиболее однородное излучение.

В аппарате для облучения глубокозалегающих злокачественных опухолей, «кобальтовой пушке» ГУТ-400 (гамма-установка терапевтическая), количество кобальта-60 соответствует по своей активности 400 г радия. Это очень большая величина, такого количества радия нет ни в одной лаборатории. Но именно высокая активность позволяет предпринимать попытки лечения опухолей, расположенных в глубине организма больного.

Радиоактивный кобальт используется не только в лечебных целях. Установки, подобные медицинской «пушке», применяют в промышленности для контроля уровня растворов в аппаратах, работающих при высоких температурах и давлениях, и во многих других случаях.



Сталь, легированную кобальтом, применяют и в ракетной технике

Кобальт в космосе

Рассказывая о том или ином металле, нельзя не упомянуть о том, какое он имеет отношение к сверхскоростным, высотным и космическим полетам. В этих отраслях техники к применяемым материалам предъявляют высочайшие требования. Приходится считаться не только с прочностью, весом и другими «обыденными» величинами. Нужно учитывать условия: разреженность атмосферы и космический вакуум, а с другой стороны, сильный аэродинамический разогрев, возможность резких температурных перепадов, тепловых ударов.

Казалось бы, «сверхскоростные» конструкции нужно делать из наиболее тугоплавких материалов, таких, как вольфрам, молибден, тантал. Эти металлы, конечно, играют видную роль, но не следует забывать, что и у них есть недостатки, ограничивающие возможности применения. При высоких температурах они сравнительно легко окисляются. Обработка их затруднительна. Наконец, они дороги. Поэтому их применяют, когда другими материалами нельзя обойтись, а во многих узлах вместо них работают сплавы на никелевой или кобальтовой основе.

Самое широкое применение в авиационной и космической технике получили сплавы на основе никеля. Когда одного известного металловеда спросили, как он создает высокотемпературные сплавы, он ответил: «Я просто заменяю в сталях железо на никель».

В тех же целях применяют сплавы на основе кобальта. Бóльшая распространенность никелевых сплавов объясняется в основном их большей изученностью и меньшей стоимостью. Эксплуатационные же свойства сплавов на основе никеля и кобальта практически идентичны. Но «механизмы прочности» разные. Высокая прочность никелевых сплавов с титаном и алюминием объясняется образованием фазы-упрочнителя состава $Ni_3Al(Ti)$; чем больше в сплаве титана и алюминия, тем выше его механические свойства. Но при высоких температурах эксплуатации частицы фазы-упрочнителя переходят в раствор, и тогда сплав довольно быстро разупрочняется.

Кобальтовые же сплавы своей жаропрочностью обязаны образованию тугоплавких карбидов. Эти карбиды не растворяются в твердом растворе. Они обладают и малой диффузионной подвижностью. Правда, преимущества таких сплавов перед никелевыми проявляются лишь при температурах от 1038° С и выше. Последнее не должно смущать: известно, что чем выше температура, развивающаяся в двигателе, тем больше его эффективность. Кобальтовые сплавы хороши именно для наиболее эффективных высокотемпературных двигателей.

В конструкциях авиационных турбин применяют кобальтовые сплавы, которые содержат от 20 до 27% хрома. Этим достигается высокая «окалиностойкость» материала, позволяющая обходиться без защитных покрытий. Хром, кстати, единственный элемент, увеличивающий стойкость кобальта против окисления и одновременно его прочность при высокой температуре.

В лабораторных условиях сопоставляли свойства никелевых и кобальтовых сплавов под действием переменных температурных нагрузок (теплового удара). Испытания показали, что кобальтовые сплавы более «ударостойки». Не удивительно поэтому, что специалисты по космической технике все больше внимания уделяют сплавам элемента № 27. Это, если можно так выразиться, интерес с перспективой. Попробуем объяснить, что это значит, хотя бы на одном примере.

Все привычнее становятся полеты человека в космос. Но пока на экранах своих телевизоров мы видим лишь ракеты, получающие энергию в результате реакции окисления тех или иных топлив. Вряд ли этот вид «энергоснабжения» можно считать единственным и на будущее. Поднимутся ракеты, тягу которых создадут иные силы. В процессе разработки находятся электротермические, плазменные, ионные ракеты...

Важной составной частью двигательной установки любой из таких систем станет, по-видимому, электрогенератор. Электрогенератор большой мощности. Но, как мы знаем, мощные генераторы и весят много, и размеры имеют солидные. Как такую махину поместить на «транспортабельной установке»? Или — что практически более приемлемо — как сделать достаточно мощный и в то же время достаточно легкий генератор? Нужны оптимальные конструкции и оптимальные материалы для них.

В разрабатываемых проектах предусмотрен, в частности, атомный реактор с утилизацией тепла в паровой турбине. Крутить эту турбину будет не водяной пар, а ртутный (или пары щелочных металлов). В трубчатом бойлере тепло ядерной реакции испарит ртуть; ртутный пар, пройдя турбину и сделав свое дело, пойдет в конденсатор, где снова станет жидкостью, а затем опять, совершая круговорот, отправится в бойлер.

Такие аппараты должны работать без остановок, без осмотра и какого-либо ремонта не менее 10 тыс. часов, т. е. больше года. Судя по публикациям, бойлеры экспериментальных американских генераторов SNAP-2 и SNAP-8 сделаны из кобальтовых сплавов. Эти сплавы применили потому, что они жаропрочны, не подвержены амальгамации (не реагируют с ртутью), коррозионно-устойчивы.

Дело есть и на Земле...

Мы рассказали далеко не о всех областях применения кобальта. Совершенно не упомянули, например, о том, что электролитические кобальтовые покрытия во многих отношениях превосходят никелевые. Получить кобальтовое покрытие нужной толщины (причем равномерной толщины!) можно не за час, как никелевое, а всего за 4 минуты. Кобальтовые покрытия более тверды, поэтому

защитный слой кобальта можно сделать тоньше, чем соответствующий слой никеля.

Русским ученым Федотьевым был в свое время исследован кобальтовый сплав (до 75% кобальта), предназначенный для замены платиновых электродов гальванических ванн. Оказалось, что этот сплав не только не уступает драгоценному металлу, но и превосходит его по нерастворимости в крепких кислотах, а обходится несравненно дешевле.

Мы не замечаем, что кобальт окружает нас в нашей повседневной жизни, в быту, конкретнее — в эмалированных кастрюлях, причем не только синего цвета. Широко известный ныне процесс эмалирования жести рождался в муках. Эмаль накладывалась, но держалась плохо и отскакивала от основного металла при нагреве, толчке, а то и без всяких видимых причин. Лишь тогда, когда стали наносить эмаль в два слоя (грунт и эмаль), с содержанием в первом слое всего лишь 0,6% кобальта, покрытие стало удерживаться прочно. Объясняется же это тем, что в процессе нагрева окислы кобальта восстанавливаются железом до металла; этот кобальт при дальнейшем нагреве диффундирует в железо, образуя с ним твердый сплав. Мы сказали лишь о кастрюле, а сколько эмалированной посуды используется в медицине, фармацевтической, химической промышленности. И везде кобальт, всего лишь 0,6%.

Использование кобальта, его сплавов и соединений ширится с каждым днем. В последнее время, например, они стали нужны для изготовления ферритов, в производстве «печатных схем» в радиотехнической промышленности, при изготовлении квантовых генераторов и усилителей. Это металл с большим настоящим и большим будущим.

Немного статистики

Интересны цифры, которые дают некоторое представление о том, на что расходуется кобальт в промышленно развитых странах Запада.

Вот усредненные статистические данные (в %):

Магнитные сплавы	27
Жаропрочные материалы	21,5
Краски и лаки	13

Износоустойчивые и коррозионно-стойкие сплавы для химической и металлургической промышленности	8,5
Керамика и эмали	7
Сплавы с низким коэффициентом расширения для контрольно-измерительных приборов, сплавы с низким модулем упругости для пружин и т. п.	7
Стали с высоким пределом текучести (в самолето- и ракетостроении)	6,5
Порошок металлического кобальта для изготовления твердых сплавов	4
Катализаторы в химических производствах и микроэлементы в сельском хозяйстве (в животноводстве)	3
Быстрорежущие стали	2,5

Приведенные цифры относятся к началу 70-х годов, но вряд ли за последние годы здесь что-то существенно изменилось. Ультрановых областей применения элемент № 27 в эти годы не нашел. Известно, что в 1975 г. в США спрос на кобальт по сравнению с 1974 г. упал почти на четверть. Впрочем, экономический кризис отразился подобным образом на производстве и потреблении многих металлов.

В мире, по американским данным, в 1980 г. было получено около 30 тыс. т кобальта. Перед началом второй мировой войны производство кобальта едва превышало 3 тыс. т. Крупнейший поставщик кобальта на мировой рынок — республика Заир. Достаточно богаты кобальтом недра Канады, США, Франции, Замбии. В Советском Союзе кобальтовые руды есть на Урале, в Казахстане, в Восточной Сибири. Кобальтсодержащие медно-никелевые руды есть на Кольском полуострове и в районе Норильска.

Будущее, надо думать, откроет нам еще не одно ценное свойство элемента № 27.

К ВОПРОСУ ОБ ИМЕНИ. Относительно вредоносности существ, по имени которых получил свое название кобальт, имеется мнение, диаметрально противоположное приведенному в статье об элементе № 27. Ознакомьтесь со следующим документом:

...Кобольдам добрым мы родня;
Хирурги гор, свой труд ценя,
Сверлим мы их по мере сил,—
Пускаем кровь из рудных жил;
Металлы грудой копим мы,

И кличем ласково из тьмы,
Чтоб бодрость путнику вдохнуть:
«Счастливый путь! Счастливый путь!»

Эта вполне положительная служебная характеристика дана подземным гномам достаточно авторитетным знатоком немецкого средневековья — Иоганном Вольфгангом Гёте. Вы можете найти ее во второй части «Фауста».

В ГРОБНИЦЕ ТУТАНХАМОНА. Уже в глубокой древности люди умели изготовлять цветные стекла и смальты, в том числе и синие. Остатки посуды, мозаики, украшений из синего стекла археологи находят во многих центрах древних цивилизаций.

Однако в большинстве случаев — об этом непреложно свидетельствуют результаты химического анализа — эти стекла окрашены соединениями меди, а не кобальта. Например, в гробнице египетского фараона Тутанхамона было найдено множество предметов из синего стекла. Но только один из них оказался окрашенным кобальтом, все остальные — медью.

Удивляться тут, разумеется, нечему — медные минералы встречаются на нашей планете гораздо чаще кобальтовых.

УЧИТЕЛЬ И УЧЕНИК. Георг Брандт, открывший кобальт, начал заниматься химией чуть ли не с детства, помогая своему отцу — сначала аптекарю, а затем управляющему металлургическими предприятиями — ставить опыты.

Свои студенческие годы Брандт провел в голландском городе Лейдене. Здесь он изучал медицину и химию под руководством знаменитого химика, ботаника и врача Германа Бургаве.

Бургаве первым среди ученых применил в своих исследованиях лупу и термометр. Его лекции пользовались широчайшей популярностью — на них бывал даже русский царь Петр I. Немало сделал Бургаве для того, чтобы опровергнуть различные домыслы алхимиков. В этом он проявлял редкостное упорство. Например, желая доказать, что вопреки утверждениям алхимиков ртуть при длительном нагревании не превращается в твердое тело, Бургаве нагревал ртуть в замкнутом сосуде в течение... 15 лет.

Проучившись в Лейдене 3 года, Брандт направился в Реймс, где получил диплом доктора медицины, затем в Гарц для изучения горного дела и металлургии. Только после этого он вернулся в Швецию.

Важнейшие свои исследования Брандт провел в лаборатории Монетного двора. (Между прочим, и в России одна из первых химических лабораторий находилась при Монетном дворе.) Брандт

изучал мышьяк и его соединения, соду и поваренную соль; организовал производство шведской латуни на базе местного цинка. Но наибольшую славу Брандту принесло, конечно, открытие кобальта.

ИЗ ДНЕВНИКА ПЕРВООТКРЫВАТЕЛЯ. «Так же, как есть шесть видов металлов, есть — я доказал это достоверными экспериментами...— шесть видов полуметаллов... Я имел счастье быть первооткрывателем нового полуметалла, названного кобальт регулус, который ранее путали с висмутом...»

КОММЕНТАРИЙ К ДНЕВНИКУ. Весьма гармоничная схема Брандта — шесть металлов и шесть полуметаллов — просуществовала недолго. Через 10 лет после того, как он сделал процитированную выше запись в дневнике, его коллега по лаборатории Монетного двора Аксель Фредерик Кронстедт открыл следующий новый элемент — никель, нарушив тем самым приятную, но искусственную гармонию.

Упомянутые Брандтом шесть металлов — это золото, серебро, медь, железо, олово, свинец. А шесть «полуметаллов» — ртуть, висмут, цинк, сурьма, кобальт, мышьяк. Под полуметаллами ученый понимал вещества, по внешнему виду и весу подобные металлам, но в отличие от них не поддающиеся ковке.

«Кобальт регулус» — это королек кобальта, т. е. чистый металлический кобальт. Брандт употребил этот термин, чтобы отличить металлический кобальт от кобальта-минерала.

ЧТО ТАКОЕ УЧЕНЫЙ. Когда Георг Брандт умер, выдающийся шведский естествоиспытатель Карл Линней сказал: «Король может потерять свою армию,— но не пройдет и года, как он получит новую, нисколько не хуже. Король может потерять свой флот,— но не пройдет и двух лет, как будет снаряжен другой. Но другого Брандта королю не получить за все время пребывания на престоле».

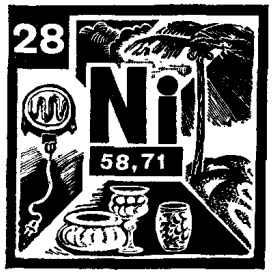
Чтобы полностью оценить значение этих слов, надо вспомнить, что как раз на годы жизни Брандта приходится крушение военного могущества Швеции. Ему было 15 лет, когда произошла Полтавская битва.

ЭЛЕМЕНТ ИЛИ НЕ ЭЛЕМЕНТ? Не надо думать, что получение Брандтом металлического кобальта или, скажем, Кронстедтом металлического никеля сразу убедило всех в том, что открыты действительно элементные вещества. Об элементной природе кобальта химики спорили еще очень долго. Одни доказывали, что кобальт состоит из меди, железа и «особой земли», другие уверяли, будто он не что иное, как соединение железа с мышьяком. Точный метод получения металлического кобальта из руд опубликовал в 1781 г. французский химик Маке. После этого уже никто не покушался на элементную природу кобальта.

ФОРЕЛИ ТОЖЕ НУЖЕН КОБАЛЬТ. Вероятно, не все знают, что рыбу, выращиваемую в прудах, например карпов, нужно кормить, иначе разведение ее будет просто невыгодным. Рационы «рыбьего питания» могут быть самыми различными, одни из них дают больший эффект, другие меньший. Но в любом случае добавление в корм микроэлементов, в частности кобальта, приводит к поразительным результатам.

В двух прудах рыбного хозяйства «Нива» Воронежской области карпам-двухлеткам стали давать хлористый кобальт — по 0,08 мг в сутки на килограмм живого веса рыбы. К концу откорма эти карпы весили в среднем 530 г, а контрольные, не получавшие кобальта, в тех же условиях — только 450 г. Еще полезнее оказался кобальт для карпов-трехлеток. В Синюхинском рыбопитомнике Краснодарского края разница в весе опытных и контрольных рыб составила 170 г; затраты корма на килограмм прироста были почти вдвое меньше. Очень полезен кобальт и форели, этой поистине царской рыбе. Получая его с витамином B_{12}, она лучше усваивает корм, быстрее растет, меньше болеет и хорошо переносит зимовку.

НИКЕЛЬ



Никель, впервые попавший в руки человека,— небесного происхождения: содержащее этот элемент прочное и стойкое к ржавлению метеоритное железо шло не только на талисманы, но и на оружие. А имя к элементу № 28 пришло скорее из преисподней, чем с неба.

Это было в середине XVII в., а может быть и раньше. Старый Ник, насмешливый и любопытный гном, тогда еще проживавший в горах Саксонии, любил поддразнить горняков и нередко подсовывал им вместо полноценной медной руды похожий на нее минерал, из которого, однако, не удавалось выплавить ни меди, ни металла вообще. По имени этого гнома и был назван элемент, открытый молодым шведским металлургом Акселем Фредериком Кронстедтом в 1751 г. «Купферникель — руда, которая содержит наибольшее количество... описанного полуметалла,— писал Кронстедт,— поэтому я дал ему то же имя, или, для удобства, я назвал его никелем». (Напомним, что полуметаллами называли простые вещества, сходные и с металлами, и с неметаллами, например мышьяк).

Открытие долго оспаривалось: современники полагали, что никель — это не самостоятельный металл, а сплав уже известных металлов с мышьяком и серой. Кронстедт настаивал на индивидуальности никеля, ссылаясь в качестве «вещественных доказательств», в частности, на зеленую окраску его соединений и легкость взаимодействия этого «полуметалла» с серой. Кронстедту приходилось бороться не только с физико-химическими, но и с астрологическими доводами своих оппонентов. «Число металлов превосходит уже число планет, в солнечном круге находящихся,— писал Кронстедт,— поэтому ныне размножения числа металлов опасаться не надлежит».

Но Кронстедт умер в 1765 г., так и не дождавшись признания своего открытия. И даже через 10 лет после его смерти во Французской энциклопедии, высшем своде знаний эпохи, было напечатано: «Кажется, что еще должны быть проведены дальнейшие опыты, чтобы убедить нас, есть ли этот королек «никеля», о котором говорит г. Кронстедт, особый полуметалл или его скорее следует считать соединением железа, мышьяка, висмута, кобальта и даже меди с серой».

Аксель Фредерик Кронстедт (1722—1765) — шведский химик и металлург. В 1751 г. открыл «купферникель» — руду, которая, по словам Кронстедта, «содержит небольшое количество... описанного полуметалла». Под «полуметаллом» подразумевался никель — очень важный в наше время металл



В том же 1775 г. соотечественник Кронстедта химик и металлург Т. Бергман опубликовал свои исследования, которые убедили многих в том, что никель действительно новый металл. Но окончательно споры улеглись лишь в начале XIX в., когда нескольким крупным химикам впервые удалось выделить чистый никель. Среди них был Ж. Л. Пруст, автор закона постоянства состава химических соединений; интересно, что важным аргументом в пользу индивидуальности никеля Пруст считал своеобразный сладковатый вкус раствора никелевого купороса, резко отличный от неприятного вкуса медного купороса. Другой французский химик, Л. Ж. Тенар, окончательно выяснил магнитные свойства никеля (на их своеобразие указывал еще Бергман).

Полувековые усилия исследователей были подытожены Иеремией Рихтером, который более известен в истории химии как один из основоположников стехиометрии. Чтобы получить чистый никель, Рихтер после обжига купферникеля NiAs на воздухе (для удаления большей части мышьяка), восстановления углем и растворения королька в кислоте проделал 32 перекристаллизации никелевого

купороса и затем из этих кристаллов восстановил чистый металл. Полученный этим «весьма многотрудным путем» никель был описан Рихтером *в* 1804 г. в статье «Об абсолютно чистом никеле, благородном металле, его получении и особых свойствах».

В историю элемента № 28 статья Рихтера вошла как пророческая: в ней были указаны почти все характерные особенности никеля, сделавшие его одним из главнейших металлов современной техники,— большая сопротивляемость коррозии, жаростойкость, высокая пластичность и ковкость, магнитные свойства. Эти особенности и определили пути, по которым никель был направлен человеком.

Металлический никель...

Первые применения никелю придумали ювелиры. Спокойный светлый блеск никеля (вспомним Маяковского: «Облил булыжники лунный никель») не меркнет на воздухе. К тому же никель сравнительно легко обрабатывается. Поэтому его стали применять для изготовления украшений, предметов утвари и звонкой монеты.

Но и это весьма незначительное поле деятельности элемент № 28 получил не сразу, потому что никель, который выплавляли металлурги, был совсем не похож на благородный металл, описанный Рихтером. Он был хрупок и практически непригоден для обработки.

Позже выяснилось, что ничтожной (по нормам столетней давности) примеси серы — лишь 0,03% — достаточно, чтобы вконец испортить механические свойства никеля; происходит это из-за того, что тончайшая пленка хрупкого сернистого никеля разъединяет зерна металла, нарушает его структуру. Примерно так же действует на свойства этого металла и кислород.

Проблему получения ковкого никеля решило одно открытие. Присадка магния в расплавленный металл перед разливкой освобождает никель от примесей: магний активно связывает, «принимает на себя» серу и кислород. Это открытие было сделано еще в 70-х годах прошлого века, и с тех пор спрос на никель стал расти.

Вскоре выяснилось, что элемент № 28 — не только декоративный металл (хотя никелированием как средством защиты других металлов от коррозии и для декоративных целей пользуются уже около ста лет). Никель оказался и одним из самых перспективных материалов для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать разъедающее действие концентрированных рассолов, горячих щелочей, расплавленных солей, фтора, хлора, брома и других агрессивных сред. Химическую пассивность этот металл сохраняет и при нагреве; жаростойкость проложила никелю дорогу в реактивную технику.

Уникальную совокупность свойств увидели в никеле конструкторы электровакуумных приборов. Не случайно больше трех четвертей всего металла, расходуемого электровакуумной техникой, приходится на чистый никель; из него изготовляют проволочные держатели, вводы, сетки, аноды, экраны, керны для оксидных катодов и ряд других деталей.

Здесь наряду с коррозионной и тепловой стойкостью никеля, его пластичностью и прочностью очень ценится низкая упругость пара: при рабочей температуре около 750° С объем электронной лампы насыщается ничтожным количеством никеля — порядка 10^{-12} г, которое не нарушает глубокого вакуума.

Во многих отношениях замечательны магнитные свойства никеля.

В 1842 г. Дж. П. Джоуль описал увеличение длины стальных прутков при намагничивании. Через 35 лет физики добрались и до химических собратьев железа — кобальта и никеля. И тут оказалось, что кобальтовые прутки тоже удлиняются в магнитном поле, а у никеля этот замечательный эффект не обнаруживается. Еще через несколько лет (в 1882 г.) выяснилось, что никель не только не удлиняется, а, наоборот, даже укорачивается в магнитном поле. Явление было названо магнитострикцией. Сущность его состоит в том, что при наложении внешнего магнитного поля беспорядочно расположенные микромагнитики металла (домены) выстраиваются в одном направлении, деформируя этим кристаллическую решетку. Эффект обратим: приложение механического напряжения к металлу меняет его магнитные характеристики.

Поэтому механические колебания в ферромагнитных материалах затухают гораздо быстрее, чем в неферромагнитных: энергия колебаний расходуется на изменение состояния намагниченности. Понимание природы этого «магнитомеханического затухания» позволило создать не боя-

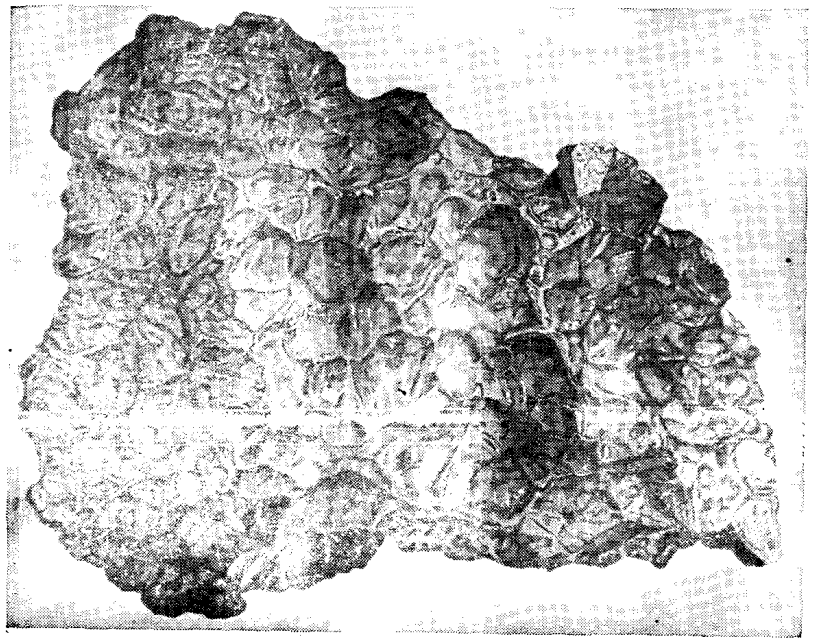
щиеся усталости сплавы для лопаток турбин и многих других деталей, подвергающихся вибрации.

Но, пожалуй, еще важнее другая область применения магнитомеханических явлений: стерженек из никеля в переменном магнитном поле достаточной частоты становится источником ультразвука.

Раскачивая такой стерженек в резонансе (для этого подбирают соответствующую длину), достигают колоссальной для ультразвуковой техники амплитуды колебаний — 0,01 % от длины стержня.

Никелевые магнитострикторы были применены, между прочим, при никелировании в ультразвуковом поле: благодаря ультразвуку получаются чрезвычайно плотные и блестящие покрытия, причем скорость их нанесения может быть гораздо выше, чем без озвучивания. Так «никель сам себе помогает».

Никель обнаружен в железных метеоритах. «Масса самородного железа в 71 венский фунт весом, которая выпала из воздуха на глазах у нескольких очевидцев в шесть часов пополудни 26 мая 1751 г. близ деревни Грашина в Хорватии и зарылась в землю на три сажени на незадолго до того вспаханном поле»



Ультразвук имеет и множество других применений. Однако никто, по-видимому, не исследовал воздействия быстропеременного магнитного поля на реакции с участием металлического никеля: вызванная магнитострикцией пульсация поверхности должна была бы существенно повлиять на химическое взаимодействие, так что изучение реакции «звучащего» металла может выявить новые неожиданные эффекты.

...и его сплавы

Обратимся теперь к сплавам никеля. Но лучше сказать вернемся: ведь история применения никеля началась со сплавов: одни — железоникелевые — человек получил в готовом виде, другие — медно-никелевые — он научился выплавлять из природных руд, еще не зная, какие металлы в них входят.

А сейчас промышленность использует несколько тысяч сплавов, в которые входит никель, хотя и в наше время сочетания железо — никель и медь — никель, предоставленные нам самой природой, остаются основой подавляющего большинства никельсодержащих сплавов. Но, наверное, самое важное — это не количество и разнообразие этих сплавов, а то, что в них человек сумел усилить и развить нужные нам свойства никеля.

Известно, например, что твердые растворы отличаются большей прочностью и твердостью, чем их компоненты, но сохраняют их пластичность. Поэтому металлические материалы, подлежащие обработке посредством ковки, прокатки, протяжки, штамповки и т. п., создают на основе систем, компоненты которых образуют между собой твердые растворы. Именно таковы сплавы никеля с медью: оба металла полностью смешиваются в любых пропорциях как в жидком состоянии, так и при затвердевании расплава. Отсюда — прекрасные механические свойства медно-никелевых сплавов, известные еще древним металлургам.

Праотец многочисленного рода этих сплавов — «пактхонг» (или «пекфонг»), который выплавляли в Китае, возможно до нашей эры, дожил до наших дней. Он состоит из меди, никеля (20%) и цинка, причем цинк играет здесь в основном ту же роль, что и магний при приготовлении ковкого никеля. Этот сплав в небольших количествах на-

чали получать в Европе еще в первой половине XIX в. под названиями аргентан, немецкое серебро, нейзильбер (новое серебро) и массой других, причем почти все эти названия подчеркивали красивый — серебряный — внешний вид сплава. Никель обладает интересной «отбеливающей способностью»: уже 20% его полностью гасят красный цвет меди.

«Новое серебро» успешно конкурировало со старым, завоевав популярность у ювелиров. Применили его и для чеканки монет. В 1850 г. Швейцария выпустила первые монеты из нейзильбера, и вскоре ее примеру последовали почти все страны. Американцы даже называют свои пятицентовые монетки «nickel». Масштабы этого применения медно-никелевых сплавов огромны: столбик из «никелевых» монет, которые изготовлены в мире за 100 с небольшим лет, достиг бы Луны!

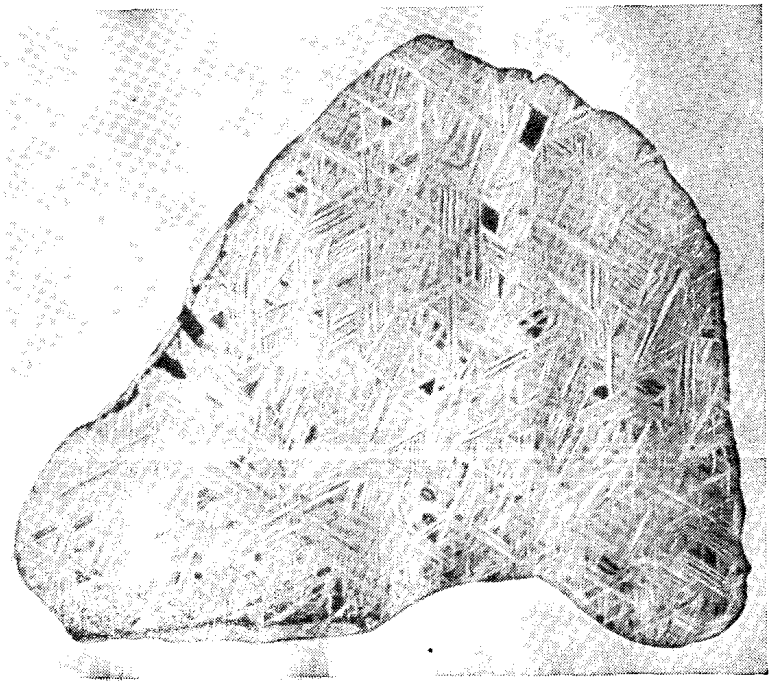
Ныне нейзильбер и родственный ему мельхиор (в мельхиоре нет цинка, но присутствует около 1% марганца) применяются не только и не столько для замены столового серебра, сколько в инженерных целях: мельхиор наиболее стоек (из всех известных сплавов!) против ударной, или струевой, коррозии. Это отличный материал для кранов, клапанов и особенно конденсаторных трубок.

А вот более молодой сплав меди и никеля — дитя случая и находчивости. В начале XX в. возникли осложнения при переработке богатых канадских руд, содержавших вдвое больше никеля, чем меди; разделение этих двух металлов было твердым орешком для металлургов. Полковник Амброз Монель, тогдашний президент Международной никелевой компании, подал смелую мысль — не разделять медь и никель, а выплавлять их совместно в «натуральный сплав». Инженеры осуществили эту идею — и получился знаменитый монель-металл — один из главнейших сплавов химического машиностроения. Сейчас создано много марок монель-металла, различающихся природой и количеством легирующих добавок, но основа во всех случаях прежняя — 60 — 70% никеля и 28—30% меди. Высокая химическая стойкость, блестящие механические свойства и сравнительная дешевизна (его и сейчас выплавляют без предварительного разделения меди и никеля) создали монель-металлу славу среди химиков, судостроителей, текстильщиков, нефтяников и даже парфюмеров.

Если монель-металл — «натуральный сплав» из сульфидных медно-никелевых руд, то ферроникель — естественный продукт плавки окисленных руд никеля. Отличие состоит в том, что в зависимости от условий плавки в этом продукте можно широко менять соотношение никеля и железа (большую часть железа переводят в шлак). Ферроникель различного состава используют затем в качестве полупродукта для получения многих марок стали и других железоникелевых сплавов.

Таких сплавов великое множество. Всем хорошо известны конструкционные никелевые и нержавеющие хромоникелевые стали. На них уходит почти половина всего никеля, добываемого человеком. Инконель — «аристократический родственник» нержавеющих сталей, в котором железа почти не осталось, это сплав (точнее, группа спла-

Видманштеттова структура. В 1808 г. директор Промышленного музея в Вене Алоиз фон Видманштеттен, получив от своего друга образцы железных метеоритов, отполировал их и протравил азотной кислотой. Возникли изящные линии травления, отражающие характерную структуру сплава

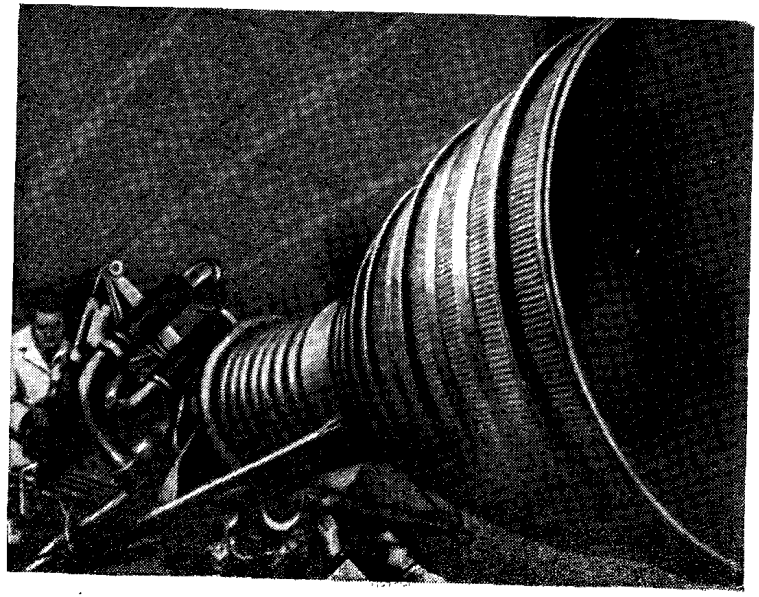


вов) на основе никеля и хрома с добавками титана и других элементов. Инконель стал одним из главных материалов ракетной техники. Нихром (20% Cr, 80% Ni) — важнейший из сплавов сопротивления, основа большинства электронагревательных приборов, от домашних электроплиток до мощных промышленных печей. Менее известны элинвар (45% Ni, 55% Fe; легирующие добавки — Cr, Mo, W), сохраняющий постоянную упругость при различных температурах, и платинит (49% Ni, 51% Fe). Последний не содержит платины, но во многих случаях заменяет ее. Как и платину, его можно впаять в стекло, и спай не треснет, поскольку коэффициенты теплового расширения стекла и платинита совпадают. У инвара (36% Ni, 64% Fe) коэффициент теплового расширения близок к нулю.

Особый класс составляют магнитные сплавы.

Пожалуй, наибольшие заслуги здесь принадлежат пермаллою $FeNi_3$ — сплаву с феноменальной магнитной

Двигатель американской ракеты «Атлас», работающий при 3200° С, выдерживает эту температуру благодаря сотням маленьких никелевых трубок толщиной всего 0,3 мм, образующих стенки камеры сгорания. По этим трубкам проходит жидкое топливо, охлаждающее стенки и само при этом подогревающееся



проницаемостью, перевернувшему технику слабых токов. Сердечники из пермаллоя есть в любом телефонном аппарате, а тонкие пермаллойные пленки — главный элемент запоминающих устройств вычислительных машин.

Никель глазами химика

«Сей полуметалл сохраняет в огне горючие свои части довольно долго, а если оных и лишится, то посредством малейшего оных частей присоединения опять легко возвращается».

В таких словах — смысл их станет понятен, если читатель вспомнит об эпохе флогистонной химии,— Кронстедт описал трудную окисляемость и легкую восстанавливаемость никеля. Он же подчеркнул и «великое сродство» никеля к сере — то химическое свойство, которому обязаны своим происхождением сульфидные руды никеля.

В трудах последующих поколений ученых химическое лицо никеля проступало все более отчетливо.

Журналы мира ежемесячно публикуют более 100 статей по химии никеля. Сюжеты их весьма разнообразны, но яснее других усматриваются три темы: сплавы, комплексные соединения, катализ.

Сплавы никель образует не только с медью и железом, но почти со всеми металлами периодической системы и даже не только с металлами. Характерная особенность химии никеля — склонность к образованию соединений переменного состава, например в системах Ni — H, Ni — C, Ni — O, Ni — S. Так, с кислородом образуются окислы NiO_x, где x, по-видимому, совершенно непрерывно может меняться от величин меньше единицы (0,97—0,98) приблизительно до 1,7. Эти окислы можно рассматривать как сложные твердые растворы $Ni - NiO$, $NiO - Ni_2O_3$ и $NiO - NiO_2$. Подобные твердые растворы (еще более осложненные присутствием воды) — основа положительных электродов никелевых аккумуляторов. Понимание природы и превращений таких систем очень важно для исследования и применения окислов никеля в качестве катализаторов.

Интересно поведение окислов никеля в стеклах и глазурях: в зависимости от того, какое число атомов кислорода окружает атом (ион) никеля, стекло приобретает цвет от пурпурного до желтого; можно добиться и

того, чтобы стекло пропускало только ультрафиолетовые лучи.

Из всех соединений элемента № 28 наиболее интересны комплексные (или координационные). Их получено, вероятно, не меньше, а даже больше, чем сплавов никеля, и изучают их не менее интенсивно.

«Мода» на комплексные соединения никеля — а ими сейчас занимаются, пожалуй, даже больше, чем подобными соединениями других металлов,— не случайна: обилие типов связи и геометрических структур открывает широкое поле деятельности для теоретиков и в то же время обусловливает возможности многообразных и подчас неожиданных практических применений комплексов никеля. Никельаммиачные комплексы, например, используют при гальваническом никелировании и катодном осаждении сплавов никеля с другими металлами.

Металлоорганические комплексные соединения, в которых никель связан с группами CO, C_5H_5, CN и другими (за исключением карбонила никеля — о нем разговор особый),— пока еще экзотика. Но число их множится, способы получения становятся все разнообразнее, и именно в этой области назрели очень интересные события, тем более что уже получены относительно стабильные комплексы. В них группа связанных друг с другом атомов металла стабилизируется лигандами различной химической природы.

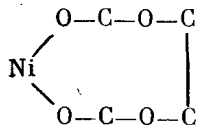
Каталитические свойства никеля были обнаружены еще в 1823 г., но потребовалось почти столетие, чтобы от эпизодических наблюдений химия перешла к систематическому изучению превращений на никелевых катализаторах. Ныне никель — один из столпов каталитической химии. Существуют по крайней мере сотни исследований и патентов, посвященных разработке и изучению различных форм никелевых катализаторов; на изготовление катализаторов расходуется до 10% производимого в мире никеля.

Главная специальность металлического никеля в катализе — разнообразные реакции гидрогенизации. Это один из важнейших классов превращений в органической химии и технологии, основа многих промежуточных процессов в органическом синтезе и нефтехимии; получение твердых жиров из жидких гидрогенизацией последних на никеле даже развилось в особую отрасль промышленности.

В последние годы никель как катализатор проник и в область электрохимических процессов; наибольшие перспективы имеет здесь каталитическое окисление водорода в топливных элементах.

Карбонил никеля

В 80-х годах прошлого века в лаборатории Людвига Монда — крупного инженера-химика и промышленника, одного из основателей химической индустрии Англии — шла работа по очистке газов от примеси окиси углерода. Окись углерода пропускали над накаленным никелем. Случайно заметили, что по окончании опыта, когда никель почти остыл, пламя отходящей окиси углерода из бесцветного сделалось белым. Непонятный факт стал интригующим, когда выяснилось, что это белое пламя на холодном фарфоре оставляет металлический налет. Казалось совершенно невероятным, чтобы такой металл, как никель, давал летучее соединение с окисью углерода. Опыты были повторены еще и еще раз. Когда избыток окиси углерода был поглощен аммиачным раствором хлористой меди и исследователям — Монду, Лангеру и Квинке — удалось сконденсировать в смеси снега с солью первые капли тяжелой бесцветной жидкости, они окончательно уверовали, что никель дает соединение с окисью углерода. Новое вещество — одно из самых интересных соединений элемента № 28 — назвали карбонилом никеля. Карбонил никеля потряс воображение химиков мира. Соединение тяжелого металла с газом — жидкое, текучее, летучее, как эфир! Формула NiC_4O_4, не укладывающаяся ни в какие представления о валентности. Карбонилу никеля сначала приписывали формулу



но многим химикам она казалась недостоверной. Менделеев писал: «Мне кажется, что ныне еще рановременно судить о строении столь необыкновенного вещества, как $Ni(CO)_4$». Лишь когда развились физические методы исследования молекул (рентгеновский, электронографический, спектроскопический), удалось установить, что на са-

мом деле молекула карбонила никеля — тетраэдр с атомом никеля в центре.

Природа химических связей в карбониле никеля и сейчас остается интереснейшим объектом и для теоретиков, и для экспериментаторов.

Своеобразны химические свойства карбонила никеля: он не вступает в реакции соединения. (Это и привело к выводу, что его молекула химически насыщена.) Атом никеля в карбониле нульвалентен, он имеет 18-электронную оболочку, как у благородного газа. Но химическая насыщенность карбонила никеля не означает химической инертности — это весьма реакционноспособное вещество. Группы CO в карбониле никеля легко замещаются другими молекулами и радикалами, например PH_3, PF_3, CN^-; таких производных карбонила никеля, хотя бы с одной карбонильной группой, замененной на что-то иное, сейчас синтезировано уже несколько сот.

На подобных реакциях замещения основано каталитическое действие карбонила никеля во многих реакциях органической химии.

Карбонил никеля легко взаимодействует с кислородом, давая окислы никеля и свободную окись углерода; аналогичная реакция протекает с элементной серой. Смесь паров карбонила никеля с воздухом самопроизвольно вспыхивает, а иногда и взрывается. Если к тому же вспомнить о сильной токсичности карбонила никеля, то можно посочувствовать исследователям, впервые столкнувшимся с этим веществом. В свое время оно было одним из наиболее ядовитых веществ, известных человеку, и состояло в списках боевых отравляющих веществ ряда держав. Теперь карбонил никеля переведен в список просто вредных веществ. Предельно допустимая концентрация его в воздухе производственных помещений 0,0005 мг/м^3.

Задолго до того, как прояснилась природа удивительной молекулы и были изучены ее химические реакции, Монд разгадал практическую ценность открытого в его лаборатории вещества; раз реакция синтеза карбонила никеля обратима, можно, действуя окисью углерода на никельсодержащий материал, «испарять» никель в виде карбонила, а затем, нагревая карбонил, получать чистый металл.

Через несколько лет Монд и Лангер построили металлургический завод нового типа, где пышущие жаром

металлургические печи впервые были заменены химическими реакторами.

На заводе Монда в Южном Уэльсе (он действует и ныне, являясь одним из крупнейших никелевых заводов мира) синтез карбонила никеля ведут при атмосферном давлении, а пары карбонила разлагают на движущихся — чтобы не срастались — горячих никелевых шариках. На них оседает никель из карбонила. Шарики «растут». Позже был найден другой вариант карбонил-процесса, более интенсивный: синтез карбонила никеля происходит при высоком давлении окиси углерода (до 250 атм), а разложение — в горячих полых трубах, установленных вертикально. Сверху в них подают пары или брызги карбонила, а внизу собирают выпавший никелевый «снег» — порошок из сросшихся между собой мельчайших кристаллов никеля, которые возникли при распаде молекул $Ni(CO)_4$.

«Карбонильный никель», особенно порошковый, отличается рекордной чистотой; он незаменим в производстве металлокерамики.

Термическое разложение карбонила никеля — способ получения не только металлического никеля как такового, но и никелевых покрытий. Этот способ может быть оформлен весьма элегантно. Например, нить расплавленного стекла выпускается из фильеры в камеру, содержащую пары карбонила никеля, и там покрывается блестящей пленкой. Никелированные стеклянные нити — перспективный материал для специального приборостроения и радиотехники. Редкое изящество карбонильного способа получения никеля, пожалуй, лучше всего выражено фразой Кельвина: «Монд дал крылья тяжелым металлам».

*

Подведем итог. Во-первых, никель и его сплавы — важные конструкционные материалы. Во-вторых, огромно значение никеля и его соединений для современной химии и химической технологии. В-третьих, он стал уже и элементом энергетики. Значит, есть все основания назвать никель трижды современным элементом.

ИЗ ГЛУБИНЫ. Наиболее достоверная из гипотез строения Земли утверждает, что ее ядро, как и железные метеориты, состоит из

железоникелевого сплава — 90,85% Fe, 8,5% Ni и 0,6% Co. Оно заключает в себе чудовищную массу никеля — около $17 \cdot 10^{19}$ т — почти весь никель нашей планеты (общее его количество оценивается в $17{,}4 \cdot 10^{19}$ т).

В тонкую поверхностную кору Земли проникли лишь немногие из его атомов — в среднем один из ста тысяч. Часть этих атомов образовала вместе с медью и серой скопления сернистых минералов. (Несколько миллиардов лет спустя человек обнаружил эти скопления и назвал их сульфидными медно-никелевыми рудами.) Другие атомы никеля до самой поверхности Земли двигались в окружении железа, магния и хрома. Но здесь спутники никеля окислились, и часть их ушла прочь в виде гидроокисей.

Обогащенные никелем невзрачные землистые остатки ныне называются окисленными никелевыми рудами.

ИЗОТОПЫ НИКЕЛЯ. Две трети никеля, содержащегося в земной коре, приходится на долю изотопа ^{58}Ni. В природе найдены пять изотопов этого элемента, все они стабильны. Еще десять изотопов никеля с массовыми числами 53, 54, 55, 56, 57, 59, 63, 65, 66 и 67 получены в разные годы искусственным путем. Самый стабильный из них ^{59}Ni имеет период полураспада 75 тыс. лет.

НИКЕЛЬ И ЖИЗНЬ. В растениях в среднем $5 \cdot 10^{-5}$ весовых процентов никеля, в морских животных — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, в наземных — $1 \cdot 10^{-6}$, в человеческом организме — $1—2 \cdot 10^{-6}$. О никеле в организмах известно уже немало. Установлено, например, что содержание его в крови человека меняется с возрастом, что у животных-альбиносов количество никеля в организме повышено, наконец, что существуют некоторые растения и микроорганизмы — «концентраторы» никеля, содержащие в тысячи и даже в сотни тысяч раз больше никеля, чем окружающая среда.

Ныне никель считается необходимым микроэлементом, хотя значительный (в 30 раз и более) избыток никеля в почве и растениях может быть причиной заболеваний, в частности заболеваний глаз.

ДВЕ СТОРОНЫ МЕДАЛИ. Некоторые растения под влиянием избытка никеля принимают необычные формы. Поиск таких форм — полезное средство разведки никелевых месторождений. Но избыток никеля в почвах имеет и обратную сторону: так, он является причиной болезни глаз у скота на Южном Урале и заболевания «боанг» у кокосовых пальм на Гавайских островах (пальмы, пораженные «боангом», дают пустые орехи).

ЕЩЕ ОДИН ИСТОЧНИК НИКЕЛЯ. В золе углей Южного Уэльса в Англии — до 78 кг никеля на тонну. Чем не никелевая руда, вдобавок уже добытая из земли, измельченная и доставленная в промышленный центр!

Повышенное содержание никеля в некоторых каменных углях, нефтях, сланцах говорит о возможности концентрации никеля ископаемым органическим веществом. Причины этого явления пока не выяснены.

КОРОЛЕВСКАЯ ПОСУДА. Никелированная посуда сейчас стала привычной. Но еще 100 лет тому назад никель был экзотическим металлом, и утварь из него была доступна только очень богатым людям. В никелевой посуде готовили пищу императору Австрии. В 80-х годах прошлого века никель перестал быть роскошью. Но тут перед никелевой посудой возникло новое препятствие: как раз в это время Франца Иосифа поразила неизвестная болезнь, и причину королевского недуга врачи приписали никелю. Немедленно последовало законодательное запрещение применять никель для изготовления посуды. Лишь через 20 лет после специальных исследований запрет был снят. Никель и ныне заменяет столовое серебро — обычно в виде никелированного медно-никелевого сплава.

ИЗ РОДОСЛОВНОЙ НИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ. В 1799 г. Ж. Л. Пруст обнаружил присутствие никеля в «метеорическом железе» и предположил, что издавна известная стойкость «небесного металла» к ржавлению обусловлена именно примесью никеля. Эта догадка привлекла внимание молодого Фарадея. В 1820 г. Фарадею вместе с ножевым мастером Стодардом действительно удалось выплавить «синтетическое метеорное железо» с повышенной коррозионной стойкостью. Это был первый железоникелевый сплав, искусственно приготовленный человеком. Но сплав этот был ни на что не пригоден: ковкость его была гораздо хуже, чем у железа. Лишь в конце прошлого века, когда металлурги научились готовить ковкий никель, им удалось получить настоящую никелевую сталь. Три процента никеля почти удвоили предел упругости стали, на треть повысили ее механическую прочность и вдобавок улучшили ее коррозионную стойкость.

ПО ПРИНЦИПУ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА. Что такое железобетон — известно всем. Теперь представьте себе, что вместо смеси цемента с гравием взят никель, а арматурой служат распределенные в нем частицы тугоплавкого вещества, например окиси магния, алюминия или тория, или карбида вольфрама, титана, хрома. Такие

гибридные материалы сочетают химическую стойкость никеля с очень высокой жаропрочностью. Способы получения их различны. Есть, например, такой: смешивают тонкий порошок никеля с порошком «арматуры» и спекают эту смесь. Поступают и иначе: продувают кислородом расплав никеля и алюминия; алюминий переходит в Al_2O_3, а более стойкий к окислению никель сохраняется в металлическом состоянии. Этот же способ, «вывернутый наизнанку», выглядит так: расплав смеси окислов никеля и магния продувают водородом — восстанавливается только никель. Найден и совсем иной принцип — никелирование частиц «арматуры». Никелирование можно вести из газовой фазы, разлагая карбонил никеля на нагретых частицах. Полученный порошкообразный металл прессуют в заготовки изделий, а затем спекают. При этом исключается трудоемкий процесс механической обработки.

НИКЕЛЬ В ПОМАДЕ. Любой студент-химик знает, что образование алого осадка при добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору анализируемой смеси — лучшая реакция для качественного и количественного определения никеля. Но диметилглиоксимат никеля нужен не только аналитикам. Красивая глубокая окраска этого комплексного соединения привлекла внимание парфюмеров: диметилглиоксимат никеля вводят в состав губной помады. Некоторые из подобных диметилглиоксимату никеля соединений — основа очень светостойких красок.

НИКЕЛЬ И МАЛАЯ ЭНЕРГЕТИКА. Собственно говоря, «малая энергетика» не такая уж малая. Если сложить мощности всех химических источников тока, установленных в самолетах и транзисторных приемниках, автомобилях и электробритвах, тракторах и карманных фонариках, электрокарах и искусственных спутниках, то, наверное, полученная сумма будет соизмерима с многозначными числами, которыми выражается мощность крупнейших ГЭС и ГРЭС. Роль никеля в конструкциях малой энергетики ведущая.

Самые распространенные «минусы» в химических источниках тока — это цинк, кадмий, железо, а самые распространенные «плюсы» — окислы серебра, свинца, марганца, никеля. Соединения никеля используются в производстве щелочных аккумуляторов. Кстати, железоникелевый аккумулятор изобретен в 1900 г. Томасом Алвой Эдисоном.

Положительные электроды на основе окислов никеля имеют достаточно большой положительный заряд, они стойки в электролите, хорошо обрабатываются, сравнительно недороги, служат долго и не требуют особого ухода. Этот комплекс свойств и сделал никелевые электроды самыми распространенными. У некоторых батарей, в частности цинково-серебряных, удельные характеристики лучше, чем у железоникелевых или кадмийникелевых. Но никель намного дешевле серебра, к тому же дорогие батареи служат намного меньше.

Окисноникелевые электроды для щелочных аккумуляторов делают из пасты, в состав которой входят гидрат окиси никеля и графитовый порошок. Иногда функции токопроводящей добавки вместо графита выполняют тонкие никелевые лепестки, равномерно распределенные в гидроокиси никеля. Эту активную массу набивают в различные по конструкции токопроводящие пластины.

В последние годы получил распространение другой способ производства никелевых электродов. Пластины прессуют из очень тонкого порошка окислов никеля с необходимыми добавками. Вторая стадия производства — спекание массы в атмосфере водорода. Этим способом получают пористые электроды с очень развитой поверхностью, а чем больше поверхность, тем больше ток. Аккумуляторы с электродами, изготовленными этим методом, мощнее, надежнее, легче, но и дороже. Поэтому их применяют в наиболее ответственных объектах — радиоэлектронных схемах, источниках тока в космических аппаратах и т. д.

Никелевые электроды, изготовленные из тончайших порошков, используются и в топливных элементах. Здесь особое значение приобретают каталитические свойства никеля и его соединений. Никель — прекрасный катализатор сложных процессов, протекающих в этих источниках тока. Кстати, в топливных элементах никель и его соединения могут пойти на изготовление и «плюса» и «минуса». Разница лишь в добавках.

ТРИ ЦИТАТЫ. «Это металлическое вещество не нашло каких-либо применений, и главное внимание химиков, которые его исследовали, было направлено на получение его в чистом состоянии, что, однако, до сих пор не достигнуто».

У. Никольсон. Основания химии. Лондон. 1796.

«Если открыты будут богатые месторождения никеля, то этому металлу предстоит обширное практическое применение как в чистом состоянии, так и в форме сплавов».

Д. И. Менделеев. Основы химии. СПб., 1869.

«Среди главнейших в современной технике металлов никелю принадлежит одно из первых мест».

И. И. Корнилов. Никель и его сплавы. М., 1958.

МЕДЬ



Элемент № 29. Жизненно важный элемент. Главный металл электротехники. Один из самых важных, самых древних и самых популярных металлов. Популярных не только в среде инженеров — конструкторов, электриков и машиностроителей, но и у людей гуманитарных профессий — историков, скульпторов, литераторов.

Прочность

Тот, кто носит медный щит, тот имеет медный лоб.
Л. Соловьев. Похождения Насреддина

С помощью этой немудреной присказки хитрый Ходжа разделался с прохвостом-ростовщиком, а сам избежал расправы меднолобых стражников. Но допустим, что Ходжа Насреддин хорошо знал свойства меди и свою «дразнилку» адресовал не меднолобым стражникам, а оружейникам. Иначе говоря, имело ли смысл из такого металла, как медь, делать щиты?

В любом техническом справочнике находим прочностные характеристики литой меди: предел прочности 17 кг/мм^2 (при нормальной температуре), предел текучести * (при 500° С — жесткие, но вполне реальные условия работы многих изделий из меди) 2,2 кг/мм^2. Много это или мало? Предел текучести обычной стали в этих условиях достигает 100 кг/мм^2. Противодействие ударным нагрузкам (а именно такие нагрузки в основном достаются щитам) у меди также меньше, чем у многих других металлов и сплавов. Не отличается она и особой твердостью: медь, правда, тверже, чем золото и серебро, но в полтора раза мягче железа (соответственно 3,0 и 4,5 по 10-балльной шкале).

У вас не создалось впечатления, что эти цифры, обрети они вдруг дар речи, повторили бы вслед за Ходжой Насреддином: «Тот, кто носит медный щит, тот имеет...»? Но не поддадимся «объективности» голых цифр. Ведь все они взяты из технической литературы XX столетия, а время

* Предел текучести — напряжение, при котором материал продолжает деформироваться без увеличения нагрузки.

медных щитов, как и бронзовых пушек, миновало достаточно давно.

Оружейников древности и даже средневековья прочностные характеристики меди вполне устраивали. Во-первых, нагрузка, которую испытывал щит при ударе копьем или секирой, куда меньше пробивной силы винтовочного выстрела. Во-вторых, у древних металлургов не было другого материала, прочного, как медь, и доступного, как медь. Не случайно античный бог-кузнец Гефест выковал непобедимому Ахиллесу медный щит. Именно медный!

Как конструкционный материал медь широко используется и сейчас, но главную ценность приобрели уже не механические, а тепловые и электрические характеристики меди. По способности проводить тепло и электричество медь уступает только драгоценному серебру. У алюминия электросопротивление почти вдвое больше, чем у меди; а у железа — почти в шесть раз.

Но из меди делают не только проволоку и токопроводящие детали аппаратуры. Ее широко используют в химическом машиностроении при изготовлении вакуум-аппаратов, перегонных котлов, холодильников, змеевиков. Из меди и ее сплавов, как и прежде, делают орудия труда и инструмент. В любом цехе, где работают с взрывоопасными или легковоспламеняющимися веществами, можно встретить молотки, стамески, отвертки из медных сплавов. Конечно, стальной инструмент прочнее, долговечнее, дешевле, но он «искрит». Поэтому предпочитают чаще менять инструмент, больше тратить на его приобретение, но уменьшить пожаро- и взрывоопасность.

Гильзы патронов и артиллерийских снарядов обычно желтого цвета. Они сделаны из латуни — сплава меди с цинком. (В качестве легирующих добавок в латунь могут входить алюминий, железо, свинец, марганец и другие элементы). Почему конструкторы предпочли латунь более дешевым черным сплавам и легкому алюминию? Латунь хорошо обрабатывается давлением и обладает высокой вязкостью. Отсюда — хорошая сопротивляемость ударным нагрузкам, создаваемым пороховыми газами.

Большинство артиллерийских латунных гильз используется неоднократно. Не знаю, как сейчас, а в годы войны в любом артиллерийском дивизионе был человек (обычно офицер), ответственный за своевременный сбор стреляных гильз и отправку их на перезарядку.

В гильзовой латуни 68% меди.

Высокая стойкость против разъедающего действия соленой воды характерна для так называемых морских латуней. Это латуни с добавкой олова.

Знаменитый коррозионно-стойкий сплав томпак — это тоже латунь, но доля меди в нем больше, чем в любом другом сплаве этой группы — от 88 до 97%.

Еще одно важное свойство латуни: она, как правило, дешевле бронзы — другой важнейшей группы сплавов на основе меди.

Первоначально бронзой называли только сплавы меди с оловом. Но олово — дорогой металл, и, кроме того, сочетание Cu — Sn не позволяет получить всех свойств, которые хотелось бы придать сплавам на основе меди. Сейчас существуют бронзы вообще без олова — алюминиевые, кремнистые, марганцовистые и т. д.

Бронзы

Мне наплевать на бронзы многопудье...
В. Маяковский

Но бронза — это не обязательно памятники. Без бронзовых вкладышей, втулок, сальников, клапанов не обходится ни один химический аппарат. Применение бронз во всех областях машиностроения из года в год расширяется. Из бронзы делают также инструмент, которым работают во взрывоопасных цехах.

Современные бронзы многообразны по составу и свойствам. Обычные оловянистые бронзы содержат до 33% Sn. В так называемую художественную бронзу, тысячелетиями применяемую для скульптурного литья, входит около 5% олова, до 10% цинка и около 3% свинца. В «автомобильных» и «подшипниковых» бронзах олова больше — 10—12%.

Несколько слов о «безоловянных» бронзах.

Алюминиевые бронзы. 5—11% Al превращают мягкую медь в материал для изготовления пружин, а бронза АНЖ10-4-4 (10% Al, 4% Ni, 4% Fe) применяется для ответственных деталей авиационных двигателей и турбин.

Свинцовые бронзы содержат 27—33% Pb. Подшипники из такой бронзы работают на предельно больших скоростях.

Кремнистые бронзы (до 5% Si) служат заменителями оловянистых и отличаются относительной дешевизной.

А **бериллиевые** бронзы (до 2,3% Be) едва ли не самые прочные из всех цветных сплавов.

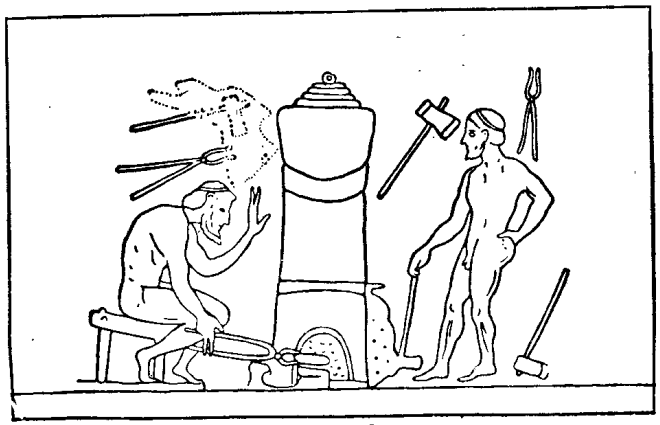
История

Прежде служили оружием руки
могучие, когти,
Зубы, каменья, обломки ветвей
от деревьев и пламя.
После того была найдена медь...
Лукреций Кар. О природе вещей

Семь металлов принято называть доисторическими. Золото, серебро, медь, железо, олово, свинец и ртуть были известны людям с древнейших времен. Роль меди в становлении человеческой культуры особенна. Каменный век сменился медным, медный — бронзовым. Не везде этот процесс происходил одновременно. Коренное население Америки переходило от каменного века к медному в XVI в. н. э., всего 400 лет назад! А в древнем Египте медный век наступил в IV тысячелетии до н. э.: 2 млн. 300 тыс. каменных глыб, из которых примерно 5000 лет назад была сложена 147-метровая пирамида Хеопса, добыты и обтесаны медным инструментом...

Подобно золоту и серебру, медь иногда образует самородки. Видимо, из них около 10 тыс. лет назад были изготовлены первые металлические орудия труда. Распространению меди способствовали такие ее свойства, как

Плавильная печь. Рисунок на греческой чернофигурной вазе VI в. до н. э.



способность к холодной ковке и относительная простота выплавки из богатых руд.

Медный век длился около тысячи лет — вдвое меньше, чем бронзовый. Характерно, что в Греции культура меди зародилась позже, чем в Египте, а бронзовый век наступил раньше. Руда, из которой выплавляли медь египтяне, не содержала олова. Грекам в этом отношении повезло больше. Они добывали «оловянный камень» иногда там же, где и медную руду. Открытие бронзы произошло, по-видимому, случайно, однако бо́льшие твердость и плотность, а также относительная легкоплавкость (добавка 15% Sn снижает температуру плавления меди с 1083 до 960° С) позволили бронзе быстро вытеснить медь из многих производственных сфер.

Искусство выплавки и обработки меди и бронзы от греков унаследовали римляне. Они получали медь из покоренных стран, в первую очередь из Галлии и Испании, продолжали начатую греками добычу медной руды на Крите и Кипре. Кстати, с названием последнего острова связывают латинское имя меди — «купрум». А оловянный камень римляне вывозили с Касситеридских островов (так тогда называли острова Британии); основной минерал олова и сейчас называется касситеритом. Во II—I вв. до н. э. оружие римлян делалось уже в основном из железа, но в производстве предметов домашнего обихода все еще преобладали бронза и медь.

Бронза и медь сыграли выдающуюся роль не только в становлении материальной культуры большинства народов, но и в изобразительном искусстве. В этом качестве они прошли через века. И в наши дни отливают бронзовые скульптуры, делают барельефы и гравюры на меди. Подробно об этом рассказывать, вероятно, не стоит. Произведения изобразительного искусства лучше смотреть, нежели рассуждать о них.

Металлургия

Все-таки в употребленье вошла
раньше медь, чем железо,
Так как была она мягче, притом
изобильней гораздо.
Лукреций Кар. О природе вещей

Металлургам прошлого можно позавидовать. Медь действительно была «изобильней гораздо». Еще в XIX в. рентабельными считались только те медные руды, в которых

содержание элемента № 29 достигало 6—9%. А сейчас руда с 5% меди признается очень богатой, большинство же используемых руд содержит лишь 2—3% Cu. В ряде стран перерабатываются руды, в составе которых только полпроцента меди! Это, естественно, усложнило технологию производства этого металла.

Получение меди — многоступенчатый процесс.

В первую очередь руду дробят, а затем подвергают флотации. Во флотационных машинах измельченная руда смешивается с водой, в которую заранее введены специальные добавки — флотоагенты. Сюда же подается воздух. Образуется пенящаяся пульпа. Зерна минералов, содержащие металлы и плохо смачиваемые водой, прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, а пустая порода оседает на дно. Умелым подбором реагентов можно еще при флотации частично отделить собственно медную руду от соединений других металлов. Так, добавка цианидов и цинкового купороса уменьшает флотируемость (от английского float — «плавать») сернистого цинка — частого спутника меди в сульфидных рудах. Добавка извести позволяет «утопить» часть железосодержащего пирита. Сульфиды железа присутствуют в большинстве медных руд.

Первая в СССР обогатительная фабрика для флотации медной руды была построена в 1929 г. в Казахстане.

«Проспект медеплавильных печей Полевского завода»
(по рисунку 1760 г.)



В результате флотационного обогащения получается концентрат, который поступает в медеплавильные печи.

Наиболее распространены сейчас отражательные печи. Это крупные горизонтальные агрегаты, занимающие большую площадь. Шихту загружают в печь, на откосы, идущие вдоль ее боковых стен. Газообразное, жидкое или пылевидное топливо подается не в шихту, а в пространство над ней, и тепло, образующееся при сгорании, как бы отражается от стен печи; температура в отражательной печи около 1200° С.

При плавке здесь образуется не медь, а так называемый штейн, состоящий в основном из трех элементов — меди, железа и серы.

Естественно, образуется и шлак. Расплавы штейна и шлака не смешиваются, более легкий шлак плавает на поверхности штейна.

Кварцевый флюс вводится в состав шихты для того, чтобы уменьшить содержание железа в штейне. Окисленное железо сплавляется с кварцем и частично переходит в шлак. Кроме того, чтобы увеличить содержание в штейне меди, концентрат предварительно подвергают окислительному обжигу.

Но несмотря на все ухищрения, количество меди в штейне редко превышает 30%. Поэтому следующая стадия производства — превращение штейна в черновую медь. Этот процесс происходит в конвертерах наподобие бессемеровских, похожих, правда, не на грушу, а на бочонок, уложенный на бок. Поскольку количество примесей, которые надо выжечь в конвертере, очень велико, процесс идет долго; шлак, образующийся при этом, приходится неоднократно сливать.

Подогревать конвертер не нужно: штейн в него заливается в расплавленном состоянии, а реакции окисления железа и серы сопровождаются выделением больших количеств тепла. Поэтому в конвертер подаются лишь воздух и — через горловину — измельченный кварц.

Сначала выжигается железо. Как металл менее благородный, оно окисляется кислородом воздуха раньше, чем медь. Его окислы реагируют с кварцем, и образуется шлак — силикаты железа.

Затем начинается окисление связанной с медью серы. Температура в конвертере все время находится примерно на одном уровне — около 1200° С. Продувку конвертера

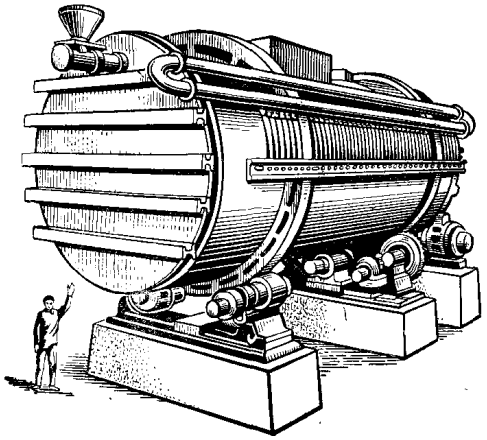
воздухом прекращают, когда в нем остается так называемая черновая медь, содержащая 98—99% основного металла; остальное приходится главным образом на железо, серу, никель, мышьяк, сурьму, серебро и золото.

Мышьяк, сурьма, сера и железо — примеси вредные. Они отрицательно влияют на самое важное свойство меди — электропроводность. Их необходимо удалить. А золото, серебро и дефицитный никель слишком ценны сами по себе. Поэтому черновую медь подвергают рафинированию — огневому и электролитическому. Первая в России электролитическая медь была получена в конце 80-х годов прошлого века.

В ванну с электролитом помещается катод — тонкий лист из чистой меди. Анодом служит толстая литая плита из черновой меди. Анод растворяется в электролите, и ионы меди разряжаются на катоде. В электролите содержится серная кислота, которая переводит в раствор такие примеси, как никель, железо, цинк. Но так как в ряду напряжений они расположены значительно левее меди, на катоде они не осаждаются — остаются в растворе. А золото, серебро и теллур в раствор не переходят и при разрушении анода осаждаются на дно ванны в виде шлама.

Знаменательно, что все затраты на рафинирование обычно окупаются извлеченными из черновой меди драгоценными металлами.

В рафинированной меди сумма примесей не превышает 0,1%.



Горизонтальный конвертер для продувки медного штейна

В живом организме

У меня в руках довольно силы,
В волосах есть золото и медь..
С. Есенин

Насчет волос не ручаюсь, а вот в печени медь есть определенно и в довольно значительных количествах — 0,0004 мг на 100 г веса. Есть она и в крови: в организме взрослого человека примерно 0,001 мг/л. Медь участвует в процессах кроветворения и ферментативного окисления. Она входит в состав нескольких ферментов — лактазы, оксидазы и др.

В организме некоторых низших животных относительное содержание меди выше. Гемоцианин — пигмент крови моллюсков и ракообразных — содержит 0,15—0,26% Cu.

Медь нужна и растениям. Это один из важнейших микроэлементов, участвующий в процессе фотосинтеза и влияющий на усвоение растениями азота. Недостаточно меди в почве — растения хуже плодоносят или вообще становятся бесплодными. Медные удобрения содействуют синтезу белков, жиров и витаминов; кроме того, они повышают морозоустойчивость многих сельскохозяйственных культур.

Обычно медь вносят в почву в виде самой распространенной ее соли — медного купороса — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Это сине-голубое кристаллическое вещество получают из отходов меди, обрабатывая их подогретой серной кислотой при свободном доступе кислорода.

В сельском хозяйстве медный купорос используется и в других целях. В его растворах протравливают семена перед посевом. Как и многие другие соли меди, купорос ядовит, особенно для низших организмов. Раствор купороса уничтожает споры плесневых грибов на семенах.

Из других соединений меди особой популярностью пользуется малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$, применяемый как поделочный камень.

Но малахит используется и как сырье для производства меди. Потому что больше, чем красивые украшения, человечеству нужна медь — главный металл электротехники.

МЕДЬ В ЗЕМНОЙ КОРЕ. Содержание меди в земной коре сравнительно невелико — 0,007%. Это в 1000 раз меньше, чем алюминия, в 600 раз меньше, чем железа. Однако медь входит в состав 200 минералов. Многие из них отличаются яркой и красивой окраской. Борнит Cu_5FeS_4 и азурит $Cu_3(OH)_2CO_3$ синего цвета, халькопирит $CuFeS_2$ золотистого, а темно-зеленые громадные вазы из малахита $Cu_2(OH)_2CO_3$ и убранство знаменитого «малахитового зала» помнит каждый, кто хоть раз побывал в ленинградском Эрмитаже. Главные источники меди — сульфидные руды и медистые песчаники.

БОГАТСТВО АФРИКИ. В молодых африканских государствах сосредоточены огромные залежи медистых песчаников — песчаников со значительными вкраплениями соединений меди. Разведанные запасы меди в этих странах значительно больше, чем в Чили — традиционном экспортере медной руды.

РУССКАЯ МЕДЬ. Первые в России медеплавильные производства были созданы, по-видимому, в XIII в. Из документов известно, что еще в 1213 г. недалеко от Архангельска было найдено Цильменское месторождение медной руды.

В 1479 г. в Москве уже существовала «пушечная изба» и делались бронзовые пушки разных калибров.

В XVI—XVII вв. Россия испытывала острую нужду в металлах и особенно в меди. «Для сыску медныя руды» русские умельцы отправлялись на север, за Волгу, на Урал. В 1652 г. казанский воевода доносил царю: «Медныя руды... сыскано много и заводы... к медному делу заводим». И действительно заводили. Известно, что за 12 лет, начиная с 1652 г., «в присылке было из Казани к Москве чистыя меди 4614 пуд 6 гривенок».

Но металла все равно не хватало. Не случайно Ломоносов писал, что металлы «...до трудов Петровых почти все получаемы были от окрестных народов, так что и военное оружие иногда у самих неприятелей нужда заставляла перекупать через другие руки дорогою ценой».

Петр I многое сделал для развития русской металлургии. К концу его царствования (в 1724 г.) только на Урале было 11 плавильных и 4 «переплавных» печей, выпускавшнх медь. Началась добыча цветных металлов и на Алтае.

А в 1760 г. в России было уже больше 50 медеплавильных заводов. Ежегодная выплавка меди достигла 180 тыс. пудов, или около 3 тыс. т. К середине XIX в. она еще удвоилась. В это время производство меди было сосредоточено в основном на Урале, Кавказе и в Казахстане.

МЕДНЫЕ ДЕНЬГИ. Петр I не раз высказывал мысль о необходимости замены серебряной разменной монеты на медную. При его жизни этот переход и был осуществлен. В 1700 г. появились мед-

ные «деньга» — 1/2 копейки, «полушка» — 1/4 копейки и «полуполушка» — 1/8 копейки. Первая медная копейка отчеканена в 1704 г.

В 1766 г. на Алтае был организован новый Колыванский монетный двор. Неразумно было возить из Сибири медь, а в Сибирь монеты, отчеканенные из этой самой меди. В Колывани стали чеканить новые монеты из меди достоинством в 1, 5 и 10 копеек. На реверсе — оборотной стороне их — была надпись: «Сибирская монета» и герб Сибири — два соболя. За 15 лет, с 1766 по 1781 г. на Колыванском монетном дворе таких монет было отчеканено почти на 4 млн. рублей.

Современные медные монеты делаются из алюминиевой бронзы — сплава меди с 4,5—5,5% алюминия.

ПЕЧЬ ИЗ «СВЯТЫХ» КИРПИЧЕЙ. В 1919 г. геолог Н. Н. Урванцев обнаружил в Норильске остатки медеплавильной печи. Выяснилось, что она построена еще в 1872 г. купцом Сотниковым. О том, что на Таймыре есть руда, во второй половине прошлого века уже знали, но строительные материалы, особенно кирпич, обходились там очень дорого.

Предприимчивый купец добился от губернатора разрешения на строительство в Дудинке деревянной церкви. В губернаторской канцелярии, естественно, не знали про то, что в Дудинке уже есть церковь, но не деревянная, а каменная. Сотников получил лес и действительно построил из него церковь, а старую — разобрал и из «святых» кирпичей выстроил медеплавильную печь. На ней было выплавлено несколько сот пудов меди.

Так на 69-й параллели появилось первое металлургическое предприятие, которое можно считать «прадедушкой» известного всему миру Норильского горно-металлургического комбината.

ПЕРВАЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ. Первый в России цех электролитического рафинирования меди был построен на Калакентском заводе (Азербайджан).

«Делаются довольно удачные опыты получения чистой меди путем электролиза прямо из купферштейна; почисловые данные, а также подробности производства заводоуправление держит в тайне. На Калакентском заводе, где есть запас живой силы воды, делаются теперь грандиозные приготовления для электролиза, причем динамоэлектромашина Вернера Сименса будет приводиться в движение при помощи турбины».

Так сообщал об этом старейший в России научный «Горный журнал» в 1887 г.

«ДРАЗНЯТ» МЕДЬ. Электролитическому рафинированию меди обычно предшествует огневое. Его проводят в небольшой печи, отапливаемой нефтью, газом или угольной пылью. В печь вдувается воздух, который окисляет небольшую часть металла до закиси Cu_2O. Многие примеси, имеющие большее, чем медь, сродство к кислороду (железо, кобальт, сера, мышьяк), после расплавления металла отнимают кислород у закиси меди и всплывают на поверхность в виде шлака.

Но вместо старых примесей появляется новая — часть закиси меди остается непрореагировавшей, и чтобы удалить ее, медь «дразнят». Делается это так: в ванну с расплавленным металлом опускают свежеспиленное бревно. Ванна начинает бурлить. Кроме паров воды из бревна выделяются и продукты сухой перегонки древесины. Некоторые из них (водород, окись углерода) реагируют с закисью меди и восстанавливают ее. Одновременно из расплава удаляется растворенный в металле сернистый газ.

На многих заводах вместо древесины в процессе «дразнения» используют мазут или природный газ.

КРАСНАЯ И ЧЕРНАЯ. С кислородом медь реагирует очень легко, образуя два окисла — закись Cu_2O красного цвета и окись CuO черного цвета. Но также легко медь и восстанавливается. Это нетрудно проследить по тому, как меняет цвет медная пластинка при переносе из восстановительной зоны пламени в окислительную и обратно. На этом свойстве основано применение меди в качестве катализатора при производстве некоторых органических соединений. Медь служит переносчиком кислорода.

БЕЗ ВОДЫ — НИКАК. Сульфат меди существует обычно в виде кристаллогидратов, его молекула связана с несколькими молекулами воды. В медном купоросе, например, на одну молекулу $CuSO_4$ приходится пять молекул H_2O. Четыре из них при нагревании довольно легко отщепляются, но пятая удерживается очень крепко; чтобы оторвать ее, нужны очень высокие температуры. Безводный сульфат в отличие от кристаллогидратов имеет не синюю, а белую окраску. Он очень активно присоединяет воду и, естественно, при этом меняет цвет. Его применяют как реактив на присутствие воды в органических жидкостях. Если бензин, например, содержит хотя бы немного растворенной воды, то при добавлении безводного $CuSO_4$ последний моментально синеет.

МЕДНЫЕ «УСЫ». Известно, что практическая прочность всех металлов во много раз меньше теоретической. Причиной тому дислокации — нарушения в кристаллической структуре металлов.

Медь не исключение среди них. Не будь дислокаций, прочность меди измерялась бы сотнями (!) килограммов на квадратный миллиметр. И это не голая теория. Уже получены медные «усы» — нитевидные кристаллы, практически лишенные дислокаций: их прочность на растяжение около 300 кг/мм². Правда, диаметр этих кристаллов значительно меньше миллиметра — всего 1,25 мкм.

Медные «усы» получают так. В специальную печь помещают ванночку с химически чистым монохлоридом меди CuCl. Туда же подается тщательно очищенный водород. В печи поддерживается строго постоянная температура порядка 600° С. Происходит реакция $2CuCl+H_2=2Cu+2HCl$. Образующийся хлористый водород отводится в другой сосуд, где улавливается водой. Направленному росту кристалла способствует электрическое поле.

С увеличением размеров удельная прочность нитевидных кристаллов значительно уменьшается. Но несколько лет назад советским ученым И. А. Одингу и И. М. Копьевой удалось получить «усы» диаметром около 100 мкм из сплава железа и меди при восстановлении смеси $FeCl_2$ и CuCl.

ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ. Они почти одинаковы — медь не принадлежит к числу металлов, спрос на которые бывает меньше предложения. По масштабам производства медь в наши дни уступает лишь железу и алюминию. В 1980 г. в капиталистических и развивающихся странах было выплавлено 6,9 млн. т меди — по сравнению с предыдущим годом ее производство сократилось на 6%.

ЧЕТЫРНАДЦАТЬ ИЗОТОПОВ. Сейчас известно 14 изотопов меди с массовыми числами от 57 до 70. Стабильных из них только два — медь-63 и медь-65. Лишь они и существуют в природе в соотношении 69,1 : 30,9. Из радиоактивных изотопов меди самый долгоживущий — изотоп с массовым числом 64 и периодом полураспада 12,8 часа.

ЦИНК



Рассказ об элементе № 30 — цинке — мы вопреки традиции начнем не с истории его открытия, а с самого важного его применения. Это тем более оправданно, что история цинка не отличается точностью дат. А по значению это несомненно один из важнейших цветных металлов.

Свидетельством первостепенной важности цинка выступает его относительная дешевизна. На мировом рынке дешевле его лишь железо и свинец. Даже алюминий и медь, которые производятся в бóльших количествах, чем цинк,— дороже его. Малая стоимость цинка — результат, во-первых, больших масштабов, а во-вторых, относительной простоты его производства. О том, как получают цинк, расскажем чуть позже. Здесь же лишь укажем, что в 1980 г. в капиталистических и развивающихся странах было выплавлено 4,5 млн. т цинка. По масштабам производства он занимал законное свое третье место среди цветных металлов.

Цинк и сталь

Как бы громко ни называли наше время: «век полимеров», «век полупроводников», «атомный век» и так далее, по сути дела мы не вышли еще из века железного. Этот металл по-прежнему остается основой промышленности. По выплавке чугуна и стали и сейчас судят о мощи государства. А чугун и сталь подвержены коррозии, и, несмотря на значительные успехи, достигнутые человечеством в борьбе с «рыжим врагом», коррозия ежегодно губит десятки миллионов тонн металла.

Нанесение на поверхность стали и чугуна тонких пленок коррозионно-стойких металлов — важнейшее средство защиты от коррозии. А на первом месте среди всех металлопокрытий — и по важности, и по масштабам — стоят покрытия цинковые. На защиту стали идет 40% мирового производства цинка!

Оцинкованные ведра, оцинкованная жесть на крышах домов — вещи настолько привычные, настолько будничные,

что мы, как правило, не задумываемся, а почему, собственно, они оцинкованные, а не хромированные или никелированные? Если же такой вопрос возникает, то «железная логика» мигом выдает однозначный ответ: потому что цинк дешевле хрома и никеля. Но дело не в одной дешевизне.

Цинковое покрытие часто оказывается более надежным, нежели остальные, потому что цинк не просто механически защищает железо от внешних воздействий, он его химически защищает.

Кобальт, никель, кадмий, олово и другие металлы, применяемые для защиты железа от коррозии, в ряду активности металлов стоят после железа. Это значит, что они химически более стойки, чем железо. Цинк же и хром, наоборот, активнее железа. Хром в ряду активности стоит почти рядом с железом (между ними только галлий), а цинк — перед хромом.

Процессы атмосферной коррозии имеют электрохимическую природу и объясняются с электрохимических позиций. Но в принципе механизм защиты железа цинком состоит в том, что цинк — металл более активный — прежде, чем железо, реагирует с агрессивными компонентами атмосферы. Получается, словно металлы соблюдают правило солдатской дружбы: сам погибай, а товарища выручай... Конечно, металлы не солдаты, тем не менее цинк выручает железо, погибая.

Вот как это происходит.

В присутствии влаги между железом и цинком образуется микрогальванопара, в которой цинк — анод. Именно он и будет разрушаться при возникшем электрохимическом процессе, сохраняя в неприкосновенности основной металл. Даже если покрытие нарушено — появилась, допустим, царапина,— эти особенности цинковой защиты и ее надежность остаются неизменными. Ведь и в такой ситуации действует микрогальванопара, в которой цинк принесен в жертву, и, кроме того, обычно в процессе нанесения покрытия железо и цинк реагируют между собой. И чаще всего царапина оголяет не само железо, а интерметаллическое соединение железа с цинком, довольно устойчивое к действию влаги.

Существен и состав продукта, образующегося при «самопожертвовании» элемента № 30. Активный цинк реагирует с влагой воздуха и одновременно с содержащимся в нем углекислым газом. Образуется защитная пленка со-

става $2ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$, имеющая достаточную химическую стойкость, чтобы защитить от реакций и железо, и сам цинк. Но если цинк корродирует в среде, лишенной углекислоты, скажем, в умягченной воде парового котла, то пленка нужного состава образоваться не может, и в этом случае цинковое покрытие разрушается намного быстрее.

Как же наносят цинк на железо? Способов несколько. Поскольку цинк образует сплавы с железом, быстро растворяя его даже при невысоких температурах, можно наносить распыленный цинк на подготовленную стальную поверхность из специального пистолета. Можно оцинковывать сталь (это самый старый способ), просто окуная ее в расплавленный цинк. Кстати, плавится он при сравнительно низкой температуре (419,5° С). Есть, конечно, электролитические способы цинкования. Есть, наконец, метод шерардизации (по имени изобретателя), применяемый для покрытия небольших деталей сложной конфигурации, когда особенно важно сохранить неизменными размеры.

В герметически закрытом барабане детали, пересыпанные цинковой пылью, выдерживают в течение нескольких часов при 350—375° С. В этих условиях атомы цинка достаточно быстро диффундируют в основной материал; образуется железоцинковый сплав, слой которого не «уложен» поверх детали, а «внедрен» в нее.

Сплавы и немного истории

Уже упоминалось, что история элемента с атомным номером 30 достаточно путана. Но одно бесспорно: сплав меди и цинка — латунь — был получен намного раньше, чем металлический цинк. Самые древние латунные предметы, сделанные примерно в 1500 г. до н. э., найдены при раскопках в Палестине.

Приготовление латуни восстановлением особого камня — καδμεια (кадмея) углем в присутствии меди описано у Гомера, Аристотеля, Плиния Старшего. В частности, Аристотель писал о добываемой в Индии меди, которая «отличается от золота только вкусом».

Действительно, в довольно многочисленной группе сплавов, носящих общее название латуней, есть один (Л-96, или томпак, по цвету почти неотличимый от золота. Между прочим, томпак содержит меньше цинка, чем большин-

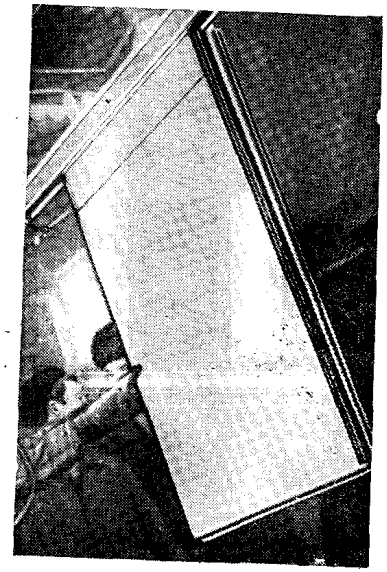
ство латуней: цифра за индексом Л означает процентное содержание меди. Значит, на долю цинка в этом сплаве приходится не больше 4%.

Можно предполагать, что металл из кадмеи и в древности добавляли в медь не только затем, чтобы осветлить ее. Меняя соотношение цинка и меди, можно получить многочисленные сплавы с различными свойствами. Не случайно латуни поделены на две большие группы — альфа и бета-латуни. В первых цинка не больше 33%.

С увеличением содержания цинка пластичность латуни растет, но только до определенного предела: латунь с 33 и более процентами цинка при деформировании в холодном состоянии растрескивается; 33% Zn — рубеж роста пластичности, за которым латунь становится хрупкой.

Впрочем, могло случиться, что за основу классификации латуней взяли бы другой «порог» — все классификации условны, ведь и прочность латуней растет по мере увеличения в них содержания цинка, но тоже до определенного предела. Здесь предел иной — 47—50% Zn. Прочность латуни, содержащей 45% Zn, в несколько раз больше, чем сплава, отлитого из равных количеств цинка и меди.

Листовой цинк



Широчайший диапазон свойств латуней объясняется прежде всего хорошей совместимостью меди и цинка: они образуют серию твердых растворов с различной кристаллической структурой. Так же разнообразно и применение сплавов этой группы. Из латуней делают конденсаторные трубки и патронные гильзы, радиаторы и различную арматуру, множество других полезных вещей — всего не перечислить.

И что здесь особенно важно. Введенный в разумных пределах цинк всегда улучшает механические свойства меди (ее прочность, пластичность, коррозионную стойкость). И всегда при

этом он удешевляет сплав — ведь цинк намного дешевле меди. Легирование делает сплав более дешевым — такое встретишь не часто.

Цинк входит и в состав другого древнего сплава на медной основе. Речь идет о бронзе. Это раньше делили четко: медь плюс олово — бронза, медь плюс цинк — латунь. Теперь «грани стерлись». Сплав ОЦС-3-12-5 считается бронзой, но цинка в нем в четыре раза больше, чем олова. Бронза для отливки бюстов и статуй содержит (марка БХ-1) от 4 до 7% олова и от 5 до 8% цинка, т. е. называть ее латунью оснований больше — на 1%. А ее по-прежнему называют бронзой, да еще художественной...

До сих пор мы рассказывали только о защите цинком и о легировании цинком. Но есть и сплавы на основе элемента № 30. Хорошие литейные свойства и низкие температуры плавления позволяют отливать из таких сплавов сложные тонкостенные детали. Даже резьбу под болты и гайки можно получать непосредственно при отливке, если имеешь дело со сплавами на основе цинка.

Растущий дефицит свинца и олова заставил металлургов искать рецептуры новых типографских и антифрикционных сплавов. Доступный, довольно мягкий и относительно легкоплавкий цинк, естественно, привлек внимание в первую очередь. Почти 30 лет поисковых и исследовательских работ предшествовали появлению антифрикционных сплавов на цинковой основе. При небольших нагрузках они заметно уступают и баббитам и бронзам, но в подшипниках большегрузных автомобилей и железнодорожных вагонов, угледробилок и землечерпалок они стали вытеснять традиционные сплавы. И дело здесь не только в относительной дешевизне сплавов на основе цинка. Эти материалы прекрасно выдерживают большие нагрузки при больших скоростях в условиях, когда баббиты начинают выкрашиваться...

Цинковые сплавы появились и в полиграфии. Так, наряду с сурьмяно-оловянно-свинцовым сплавом — гартом для отливки шрифтов используют и так называемый сплав № 3, в котором содержится до 3% алюминия, 1,2—1,6% магния, остальное цинк. К роли цинка в полиграфии мы еще вернемся в рассказе о металлическом цинке.

Металлический цинк и снова немного истории

Когда впервые был выплавлен металлический цинк, точно не установлено. Известно, что в Индии его получали еще в V в. до н. э. Получение металлического цинка (под названием тутии или фальшивого серебра) описано у римского историка Страбона (60—20 годы до н. э.). Позже, однако, искусство выплавки цинка в Европе было утрачено. Правда, цинк ввозили из стран Востока, но в очень небольших количествах, и до середины XVIII в. он оставался редкостью.

Лишь в 1743 г. в Бристоле заработал первый в Европе цинковый завод. А ведь еще в конце XIII в. Марко Поло описывал, как получают этот металл в Персии. Крупнейшие ученые XVI в. Парацельс и Агрикола в своих трудах уделяли место выплавке цинка. В том же XVI в. были предприняты первые попытки выплавлять его в заводских условиях. Но производство «не пошло», технологические трудности оказались непреодолимыми. Цинк пытались получать точно так же, как и другие металлы. Руду обжигали, превращая цинк в окись, затем эту окись восстанавливали углем...

Цинк, естественно, восстанавливался, взаимодействуя с углем, но... не выплавлялся. Не выплавлялся потому, что этот металл уже в плавильной печи испарялся — температура его кипения всего 906° С. А в печи был воздух. Встречая его, пары активного цинка реагировали с кислородом, и вновь образовывался исходный продукт — окись цинка.

Наладить цинковое производство в Европе удалось лишь после того, как руду стали восстанавливать в закрытых ретортах без доступа воздуха. Примерно так же «черновой» цинк получают и сейчас, а очищают его рафинированием. Пирометаллургическим способом сейчас получают примерно половину производимого в мире цинка, а другую половину — гидрометаллургическим.

Следует иметь в виду, что чисто цинковые руды в природе почти не встречаются. Соединения цинка (обычно 1—5% в пересчете на металл) входят в состав полиметаллических руд. Полученные при обогащении руды цинковые концентраты содержат 48—65% Zn, до 2% меди, до 2% свинца, до 12% железа. И плюс доли процента рассеянных и редких металлов...

Сложный химический и минералогический состав руд, содержащих цинк, был одной из причин, по которым цинковое производство рождалось долго и трудно. В переработке полиметаллических руд и сейчас еще есть нерешенные проблемы... Но вернемся к пирометаллургии элемента № 30 — в этом процессе проявляются сугубо индивидуальные особенности этого элемента.

При резком охлаждении пары цинка сразу же, минуя жидкое состояние, превращаются в твердую пыль. Это несколько осложняет производство, хотя элементный цинк считается нетоксичным. Часто бывает нужно сохранить цинк именно в виде пыли, а не переплавлять его в слитки.

В пиротехнике цинковую пыль применяют, чтобы получить голубое пламя. Цинковая пыль используется в производстве редких и благородных металлов. В частности, таким цинком вытесняют золото и серебро из цианистых растворов. Как ни парадоксально, но и при получении самого цинка (и кадмия) гидрометаллургическим способом применяется цинковая пыль — для очистки раствора сульфата цинка от меди и кадмия. Но это еще не все. Вы никогда не задумывались, почему металлические мосты, пролеты заводских цехов и другие крупногабаритные изделия из металла чаще всего окрашивают в серый цвет?

Главная составная часть применяемой во всех этих случаях краски — все та же цинковая пыль. Смешанная с окисью цинка и льняным маслом, она превращается в краску, которая отлично предохраняет от коррозии. Эта краска к тому же дешева, эластична, хорошо прилипает к поверхности металла и не отслаивается при температурных перепадах.

Мышиный цвет тоже скорее достоинство, чем недостаток. Изделия, которые покрывают такой краской, должны быть немарки и в то же время опрятны.

На свойствах цинка сильно сказывается степень его чистоты. При 99,9 и 99,99% чистоты цинк хорошо растворяется в кислотах. Но стоит «прибавить» еще одну девятку (99,999%), и цинк становится нерастворимым в кислотах даже при сильном нагревании. Цинк такой чистоты отличается и большой пластичностью: его можно вытягивать в тонкие нити. А обычный цинк можно прокатать в тонкие листы, лишь нагрев его до 100—150° С. Нагретый до 250° С и выше, вплоть до точки плавления, цинк опять становит-

ся хрупким — происходит очередная перестройка его кристаллической структуры.

Листовой цинк широко применяют в производстве гальванических элементов. Первый «вольтов столб» состоял из кружочков цинка и меди. И в современных химических источниках тока отрицательный электрод чаще всего делается из элемента № 30.

Значительна роль этого элемента в полиграфии. Мы уже упоминали о типографских сплавах на основе цинка, но главное в другом. Из цинка делают клише, позволяющие воспроизвести в печати рисунки и фотографии. Специально приготовленный и обработанный типографский цинк воспринимает фотоизображение. Это изображение в нужных местах защищают краской, и будущее клише протравливают кислотой. Изображение приобретает рельефность, опытные граверы подчищают его, делают пробные оттиски, а потом эти клише идут в печатные машины.

К полиграфическому цинку предъявляют особые требования: прежде всего он должен иметь мелкокристаллическую структуру, особенно на поверхности слитка. Поэтому цинк, предназначенный для полиграфии, всегда отливают в закрытые формы. Для «выравнивания» структуры применяют отжиг при 375° С с последующим медленным охлаждением и горячей прокаткой. Строго лимитируют и присутствие в таком металле примесей, особенно свинца. Если его много, то нельзя будет вытравить клише так, как это нужно. Если же свинца меньше 0,4%, то трудно получить нужную мелкокристаллическую структуру. Вот по этой кромке и «ходят» металлурги, стремясь удовлетворить запросы полиграфии.

Коротко о соединениях цинка

Еще при первых попытках выплавить цинк из руды у средневековых химиков получался белый налет, который в книгах того времени называли двояко: либо «белым снегом» (nix alba), либо «философской шерстью» (lana philosophica). Нетрудно догадаться, что это была окись цинка ZnO — вещество, которое есть в жилище каждого городского жителя наших дней.

Этот «снег», будучи замешанным на олифе, превращается в цинковые белила — самые распространенные из всех белил. Окись цинка нужна не только для малярных дел,

ею широко пользуются многие отрасли промышленности. Стекольная — для получения молочного стекла и (в малых дозах) для увеличения термостойкости обычных стекол. В резиновой промышленности и производстве линолеума окись цинка используют как наполнитель. Известная цинковая мазь на самом деле не цинковая, а окисноцинковая. Препараты на основе ZnO эффективны при кожных заболеваниях.

Наконец, с кристаллической окисью цинка связана одна из самых больших научных сенсаций 20-х годов нашего века. В 1924 г. один из радиолюбителей города Томска установил рекорд дальности приема. Детекторным приемником он в Сибири принимал передачи радиостанций Франции и Германии, причем слышимость была более отчетливой, чем у владельцев одноламповых приемников. Как это могло произойти? Дело в том, что детекторный приемник томского любителя был смонтирован по схеме сотрудника нижегородской радиолаборатории О. В. Лосева.

Лосев установил, что если в колебательный контур определенным образом включен кристалл окиси цинка, то последний будет усиливать колебания высокой частоты и даже возбуждать незатухающие колебания. В наши «веселые транзисторные дни» такое событие прошло бы почти незамеченным, но в 1924 г. изобретение Лосева представлялось революционным. Вот что говорилось в редакционной статье американского журнала «Radio-News», целиком посвященной работе нижегородского изобретателя: «Изобретение О. В. Лосева из Государственной радиоэлектрической лаборатории в России делает эпоху, и теперь кристалл заменит лампу!»

Автор статьи оказался провидцем: кристалл действительно заменил лампу; правда, это не лосевский кристалл окиси цинка, а кристаллы других веществ. Но, между прочим, среди широко применяемых полупроводниковых материалов есть соединения цинка. Это его селениды и теллуриды, антимонид и арсенид.

Еще более важно применение некоторых соединений цинка, прежде всего его сульфида, для покрытия светящихся экранов телевизоров, осциллографов, рентгеновских аппаратов. Под действием коротковолнового излучения или электронного луча сернистый цинк приобретает способность светиться, причем эта способность сохраняется и после того, как прекратилось облучение.

Резерфорд, впервые столкнувшись с явлением послесвечения сернистого цинка, воспользовался им для подсчета вылетающих из ядра альфа-частиц. В несложном приборчике, спинтарископе, ударяясь об экран, покрытый сульфидом цинка, эти частицы высекали вспышку, видимую глазом. А если частицы падают на экран достаточно часто, то вместо вспышек появляется постоянное свечение.

Биологическая роль цинка

Фармацевты и медики жалуют многие соединения элемента № 30. Со времен Парацельса до наших дней в фармакопее значатся глазные цинковые капли (0,25%-ный раствор $ZnSO_4$). Как присыпка издавна применяется цинковая соль стеариновой кислоты. Фенолсульфонат цинка — хороший антисептик. Суспензия, в которую входят инсулин, протамин и хлорид цинка — эффективное средство против диабета, действующее лучше, чем чистый инсулин.

И вместе с тем многие соединения цинка, прежде всего его сульфат и хлорид, токсичны.

Цинк — один из важных микроэлементов. И в то же время избыток цинка для растений вреден.

Биологическая роль цинка двояка и не до конца выяснена. Установлено, что цинк — обязательная составная часть фермента крови карбоангидразы. Этот фермент содержится в эритроцитах. Карбоангидраза ускоряет выделение углекислого газа в легких. Кроме того, она помогает превратить часть CO_2 в ион HCO_3^-, играющий важную роль в обмене веществ.

Но вряд ли только карбоангидразой ограничивается роль цинка в жизни животных и человека. И если бы было так, то трудно было бы объяснить токсичность соединений элемента № 30.

Известно, что довольно много цинка содержится в яде змей, особенно гадюк и кобр. Но в то же время известно, что соли цинка специфически угнетают активность этих же самых ядов; как показали опыты, под действием солей цинка яды не разрушаются. Как объяснить такое противоречие? Считают, что высокое содержание цинка в яде — это то средство, которым змея от собственного яда защищается. Но такое утверждение еще требует строгой экспериментальной проверки. Ждут выяснения и многие другие детали общей проблемы «цинк и жизнь»...

Сравнительно недавно установлено, что в биологических макромолекулах — ДНК, РНК и белках,— в субклеточных органеллах, в клетках и отдельных органах при злокачественном перерождении растет содержание ионов некоторых металлов. Концентрация цинка увеличивается в полтора — два раза и даже втрое. Причины пока неизвестны, но естественно предположение, что это может указать путь к ранней диагностике рака.

Что можно сказать в заключение об элементе № 30. Только одно: элемент этот не очень эффектный, но для всех нас он разносторонне важен.

БУРУНДУЧНАЯ РУДА. Наиболее распространенный минерал цинка — сфалерит, или цинковая обманка ZnS. Разнообразные примеси придают этому веществу всевозможные цвета. Видимо, за это минерал и называют обманкой. Цинковую обманку считают первичным минералом, из которго образовались другие минералы элемента № 30: смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO, каламин $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. На Алтае нередко можно встретить полосатую «бурундучную» руду — смесь цинковой обманки и бурого шпата. Кусок такой руды издали похож на полосатого зверька.

СЛОВО «ЦИНК». Латинское zincum переводится как «белый налет». Откуда пошло это слово, точно не установлено. Некоторые историки науки и лингвисты считают, что оно идет от персидского «ченг», хотя это название относится не к цинку, а вообще к камням. Другие связывают его с древнегерманским «цинко», означавшим, в частности, бельмо на глазу.

За многие века знакомства человечества с цинком название его неоднократно менялось: «спелтер», «тутия», «шпиаутер»... Общепризнанным название «цинк» стало лишь в 20-х годах XX в.

ЦИНКОВЫЙ ЧЕМПИОН. Во всяком деле есть свой чемпион: чемпион по бегу, по боксу, по танцам, по скоростной варке пищи, по отгадыванию кроссвордов... С именем Чемпиона (Чемпиона с большой буквы) связана история первых в Европе цинковых производств. На имя Джона Чемпиона был выдан патент на дистилляционный способ получения цинка из окисленных руд. Случилось это в 1739 г., а к 1743 г. был построен завод в Бристоле с ежегодной продукцией 200 т цинка. Через 19 лет тот же Д. Чемпион запатентовал способ получения цинка из сульфидных руд.

НЕ В НОЧЬ ПОД ИВАНА КУПАЛУ. По старинным преданиям, папоротник цветет лишь в ночь под Ивана Купалу и охраняет этот цветок нечистая сила. В действительности папоротник как

споровое растение не цветет вообще, но слова «папоротниковые цветы» можно встретить на страницах вполне серьезных научных журналов. Так называют характерные узоры цинковых покрытий. Эти узоры возникают благодаря специальным добавкам сурьмы (до 0,3%) или олова (0,5%), которые вводят в ванны горячего цинкования. На некоторых заводах «цветы» получают иначе,— прижимая горячий оцинкованный лист к рифленому транспортеру.

НЕ БАТАРЕЯ, НО АККУМУЛЯТОР. Первый в мире электромотор был сконструирован академиком Б. С. Якоби. В 1838 г. всеобщее восхищение вызвал его электроход — лодка с электрическим двигателем, возившая вверх и вниз по Неве до 14 пассажиров. Мотор получал ток от гальванических батарей. В хоре восторженных откликов диссонансом прозвучало мнение известного немецкого химика Юстуса Либиха: «Гораздо выгоднее прямо сжигать уголь для получения теплоты или работы, чем расходовать этот уголь на добывание цинка, а затем уже сжиганием его в батареях получать работу в электродвигателях». В конечном счете Либих оказался прав наполовину: как источник питания электродвигателей батареи скоро перестали применять. Их заменили аккумуляторами, способными восполнять запасы энергии. В аккумуляторах до последнего времени цинк не применяли. Лишь в наши дни появились аккумуляторы с электродами из серебра и цинка. В частности, такой аккумулятор работал на борту третьего советского искусственного спутника Земли.

ЦИНК, МЕДЬ И ХОЛОД. Почему теплолюбивые растения боятся холода, а карликовая, к примеру, береза растет в Заполярье? Вопрос не праздный. Ботаники считают, что чувствительность растений к холоду определяется прежде всего особенностями фотосинтеза. Повлиять на фотосинтетический аппарат можно, воздействуя на семена солями цинка. Ростки огурцов из обработанных ими семян оказались не столь чувствительными к холоду, как контрольные. А вот соли меди на такие же семена оказали совершенно противоположное действие: ростки огурцов стали еще бо́льшими неженками,

ЦИНК И ХАРАКТЕР. С любопытной закономерностью столкнулись зоологи несколько лет назад. Крысы (самки!), получавшие пищу, в которой напрочь отсутствовал цинк, становились отчаянными драчуньями, и эта особенность характера передалась по наследству, причем крысам-дочкам больше, чем крысам-сыновьям.

ГАЛЛИЙ



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

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

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

Как был открыт галлий

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

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

В 1875 г. Лекок де Буабодран исследовал спектр цинковой обманки, привезенной из Пьеррфита (Пиренеи). В этом спектре и была обнаружена новая фиолетовая линия (длина волны 4170 Å). Новая линия свидетельствовала о присутствии в минерале неизвестного элемента, и, вполне естественно, Лекок де Буабодран приложил макси-



Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838—1912) — французский химик и спектроскопист. Методом спектрального анализа он в 1875 г. открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экаалюминий и назвал его галлием. Позже он открыл еще два новых элемента — самарий (1879) и диспрозий (1886)

мум усилий, чтобы этот элемент выделить. Сделать это оказалось непросто: содержание нового элемента в руде было меньше 0,1%, и во многом он был подобен цинку *. После длительных опытов ученому удалось-таки получить новый элемент, но в очень небольшом количестве. Настолько небольшом (меньше 0,1 г), что изучить его физические и химические свойства Лекок де Буабодран смог далеко не полно.

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

Это сообщение прочел Д. И. Менделеев и узнал в галлии предсказанный им пятью годами раньше экаалюминий. Менделеев тут же написал в Париж. «Способ открытия и выделения, а также немногие описанные свойства заставляют предполагать, что новый металл не что иное, как экаалюминий»,— говорилось в его письме. Затем он повторял предсказанные для этого элемента свойства. Более того, никогда не держа в руках крупинки галлия, не видя его в глаза, русский химик утверждал, что первооткрыватель элемента ошибся, что плотность нового металла не может

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

быть равна 4,7, как писал Лекок де Буабодран,— она должна быть больше, примерно 5,9—6,0 г/см³!

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

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

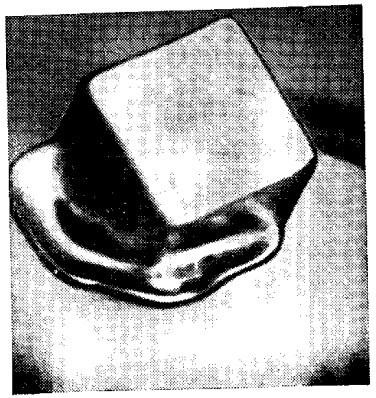
Нужно ли говорить, что открытие первого из предсказанных Менделеевым элементов значительно укрепило позиции периодического закона.

Почему галлий легкоплавок?

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

Но температура плавления галлия необычно низкая, в пять раз ниже, чем у индия. Объясняется это необычным строением кристаллов галлия. Его кристаллическая решетка образована не отдельными атомами (как у «нормальных» металлов), а двухатомными молекулами. Молекулы Ga_2 очень устойчивы, они сохраняются даже при переводе галлия в жид-

Галлий плавится на ладони



кое состояние. Но между собой эти молекулы связаны лишь слабыми вандерваальсовыми силами, и для разрушения их связи нужно совсем немного энергии.

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

На что галлий похож?

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

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

$$Ga(OH)_3 \rightarrow Ga^{3+} + 3OH^-$$

и

$$H_3GaO_3 \rightarrow 3H^+ + GaO_3^{3-}$$

— величины одного порядка.

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

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

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

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

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

На кварц — электрической и тепловой анизотропностью.

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

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

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

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

Кроме того, у него есть свойства, не присущие ни одному элементу. Расплавленный, он может многие месяцы оставаться в переохлажденном состоянии при температуре ниже точки плавления. Это единственный из металлов, который остается жидкостью в огромном интервале температур от 30 до 2230° С, причем летучесть его паров минимальна. Даже в глубоком вакууме он заметно испаряется лишь при 1000° С. Пары галлия в отличие от твердого и жидкого металла одноатомны. Превращение двухатомного комплекса Ga_2 в два одиночных атома требует больших затрат энергии; этим и объясняется трудность испарения галлия.

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

На что галлий годен?

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

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

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

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

Добавка галлия в стеклянную массу позволяет получить стекла с высоким коэффициентом преломления световых лучей, а стекла на основе Ga_2O_3 хорошо пропускают инфракрасные лучи.

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

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

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

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

Как видите, практические возможности элемента № 31 достаточно широки. Использовать их полностью пока не удается из-за трудности получения галлия — элемента довольно редкого ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$% веса земной коры) и очень рассеянного.

Собственных минералов галлия известно немного. Первый и самый известный его минерал, галлит $CuGaS_2$, обнаружен лишь в 1956 г. Позже были найдены еще два минерала, совсем уже редких.

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

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

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

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

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

Экаалюминий	Галлий
Атомный вес около 68	Атомный вес 69,72
Должен быть низкоплавким	Температура плавления 29,75° С
Удельный вес близок к 6,0	Удельный вес 5,9 (в твердом состоянии) и 6,095 (в жидком)
Атомный объем 11,5	Атомный объем 11,8
Не должен окисляться на воздухе	Слегка окисляется только при красном калении
При высокой температуре должен разлагать воду	При высокой температуре разлагает воду
Формулы соединений: $EaCl_3$, Ea_2O_3, $Ea_2(SO_4)_3$	Формулы соединений: $GaCl_3$, Ga_2O_3, $Ga_2(SO_4)_3$
Должен образовывать квасцы $Ea_2(SO_4)_3Me_2SO_4 \cdot 24H_2O$, но труднее, чем алюминий	Образует квасцы состава $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Окись Ea_2O_3 должна легко восстанавливаться и давать металл более летучий, чем Al, а потому можно ожидать, что экаалюминий будет открыт путем спектрального анализа	Галлий легко восстанавливается из окиси прокаливанием в токе водорода, открыт при помощи спектрального анализа

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

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

ПЕРВЫЙ ПАТЕНТ. Первый патент на применение галлия взят еще в самом начале XX в. Элемент № 31 хотели использовать в дуговых электрических лампах.

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

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

И ОКИСЬ ТОЖЕ! Незначительные добавки окиси галлия заметно влияют на свойства окисей многих металлов. Так, примесь Ga_2O_3 к окиси цинка значительно уменьшает ее спекаемость. Зато растворимость цинка в таком окисле намного больше, чем в чистом. А у двуокиси титана при добавлении Ga_2O_3 резко падает электропроводность.

КАК ПОЛУЧАЮТ ГАЛЛИЙ. Промышленных месторождений галлиевых руд в мире не найдено. Поэтому галлий приходится извлекать из очень небогатых им цинковых и алюминиевых руд.

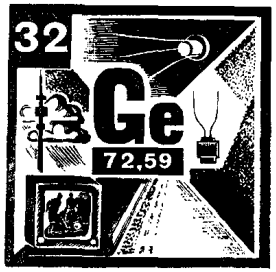
Поскольку состав руд и содержание в них галлия неодинаковы, способы получения элемента № 31 довольно разнообразны. Расскажем для примера, как извлекают галлий из цинковой обманки — минерала, в котором этот элемент был обнаружен впервые.

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

Под действием щелочи соединения алюминия и галлия переходят в раствор. Когда этот раствор осторожно нейтрализуют, гидроокись галлия выпадает в осадок. Но в осадок переходит и часть алюминия. Поэтому осадок растворяют еще раз, теперь уже в соляной кислоте. Получается раствор хлористого галлия, загрязненный преимущественно хлористым алюминием. Разделить эти вещества удается экстракцией. Приливают эфир и, в отличие от $AlCl_3$, $GaCl_3$ почти полностью переходит в органический растворитель. Слои разделяют, отгоняют эфир, а полученный хлорид галлия еще раз обрабатывают концентрированным едким натром, чтобы перевести в осадок и отделить от галлия примесь железа. Из этого щелочного раствора и получают металлический галлий. Получают электролизом при напряжении 5,5 в. Осаждают галлий на медном катоде.

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

ГЕРМАНИЙ



Этот элемент не так прочен, как титан или вольфрам. Он не может служить почти неисчерпаемым источником энергии, как уран или плутоний. Не свойственна ему и высокая электропроводность, сделавшая медь главным металлом электротехники. И не германий, а железо — главный элемент нынешней техники в целом.

Тем не менее этот элемент — один из самых важных для технического прогресса, потому что наряду с кремнием и даже раньше кремния германий стал важнейшим полупроводниковым материалом.

Здесь уместен вопрос: а что же такое полупроводники и полупроводимость? Однозначно ответить на него иногда затрудняются даже специалисты. «Точное определение полупроводимости затруднительно и зависит от того, какое свойство полупроводников рассматривается»,— этот уклончивый ответ заимствован из вполне респектабельного научного труда по полупроводникам. Есть, правда, и очень четкое определение: «Полупроводник — один проводник на два вагона»,— но это уже из области фольклора...

Главное в элементе № 32 то, что он полупроводник. К объяснению этого его свойства мы еще вернемся. Пока же о германии как о физико-химической «личности».

Экасилиций — нептуний — ангулярий — германий

Существование элемента экасилиция — аналога кремния предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. А в 1886 г. один из профессоров Фрейбергской горной академии открыл новый минерал серебра — аргиродит. Этот минерал был затем передан профессору технической химии Клеменсу Винклеру для полного анализа.

Сделали это не случайно: 48-летний Винклер считался лучшим аналитиком академии.

Довольно быстро он выяснил, что серебра в минерале 74,72%, серы — 17,13, ртути — 0,31, закиси железа — 0,66, окиси цинка — 0,22%. И почти 7% веса нового минерала приходилось на долю некоего непонятного элемента, скорее всего еще неизвестного. Винклер выделил неопознанный компонент аргиродита, изучил его свойства и понял, что действительно нашел новый элемент — предсказанный Менделеевым экасилиций. Такова вкратце история элемента с атомным номером 32.

Однако неправильно было бы думать, что работа Винклера шла гладко, без сучка, без задоринки. Вот что пишет по этому поводу Менделеев в дополнениях к восьмой главе «Основ химии»: «Сперва (февраль 1886 г.) недостаток материала, отсутствие спектра в пламени горелки и растворимость многих соединений германия затрудняли исследования Винклера...» Обратите внимание на «отсутствие спектра в пламени». Как же так? Ведь в 1886 г. уже существовал метод спектрального анализа; этим методом на Земле уже были открыты рубидий, цезий, таллий, индий, а на Солнце — гелий. Ученые достоверно знали, что каждому химическому элементу свойствен совершенно индивидуальный спектр, и вдруг отсутствие спектра!

Объяснение появилось позже. Характерные спектральные линии у германия есть — с длиной волн 2651,18, 3039,06 Å и еще несколько. Но все они лежат в невидимой ультрафиолетовой части спектра, и можно считать удачей приверженность Винклера традиционным методам анализа — именно они привели к успеху.

Так выглядит чистый германий. Отколотый угол напоминает о большой хрупкости этого вещества



Примененный Винклером способ выделения германия похож на один из нынешних промышленных методов получения элемента № 32. Вначале германий, содержавшийся в аргиродите, был переведен в двуокись, а затем этот белый порошок нагревали до 600—700° С в атмосфере водорода. Реакция очевидна: $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$.

Так был впервые получен



Клеменс Винклер (1838—1904) — немецкий химик, один из «укрепителей», по словам Менделеева, периодического закона. В 1886 г. при анализе нового минерала серебра — аргиродита он открыл новый элемент — германий, который сначала Винклер принял за предсказанную Менделеевым экасурьму, но потом убедился, что это экасилиций — один из трех неоткрытых элементов, описанных русским ученым наиболее подробно

относительно чистый германий. Винклер сначала намеревался назвать новый элемент нептунием в честь планеты Нептун. (Как и элемент № 32, эта планета была предсказана раньше, чем открыта). Но потом оказалось, что такое имя раньше присваивалось одному ложно открытому элементу, и, не желая компрометировать свое открытие, Винклер отказался от первого намерения. Не принял он и предложения назвать новый элемент ангулярием, т. е. «угловатым, вызывающим споры» (а споров это открытие действительно вызвало немало). Правда, французский химик Рамон, выдвинувший такую идею, говорил позже, что его предложение было не более чем шуткой. Винклер назвал новый элемент германием в честь своей страны, и это название утвердилось.

Германий как он есть

Вероятно, подавляющему большинству читателей видеть германий не приходилось. Элемент этот достаточно редкий, дорогой, предметов ширпотреба из него не делают, а германиевая «начинка» полупроводниковых приборов имеет настолько малые размеры, что разглядеть, какой он, германий, трудно, даже если разломать корпус прибора. Поэтому расскажем об основных свойствах германия, его внешнем виде, особенностях. А вы попробуйте мысленно проделать те несложные операции, которые не раз приходилось делать автору.

Извлекаем из упаковки стандартный слиток германия. Это небольшое тело почти правильной цилиндрической формы, диаметром от 10 до 35 и длиной в несколько десятков миллиметров.

Некоторые справочники утверждают, что элемент № 32 серебристого цвета, но это не всегда верно: цвет германия зависит от обработки его поверхности. Иногда он кажется почти черным, иногда похож на сталь, но иногда бывает и серебристым.

Рассматривая германиевый слиток, не забывайте, что он стоит примерно столько же, сколько золотой, и хотя бы поэтому ронять его на пол не следует. Но есть и другая причина, намного более важная: германий почти так же хрупок, как стекло, и может соответственно себя вести. Мне приходилось видеть, как после такой неудачи небрежный экспериментатор долго ползал по полу, пытаясь собрать все осколки до единого... По внешнему виду германий нетрудно спутать с кремнием. Эти элементы не только конкуренты, претендующие на звание главного полупроводникового материала, но и аналоги. Впрочем, несмотря на сходство многих технических свойств и внешнего облика, отличить германиевый слиток от кремниевого довольно просто: германий в два с лишним раза тяжелее кремния (плотность 5,33 и 2,33 г/см^3 соответственно).

Последнее утверждение нуждается в уточнении, хотя, казалось бы, цифры исключают комментарий. Дело в том, что цифра 5,33 относится к германию-I — самой распространенной и самой важной из пяти аллотропических модификаций элемента № 32. Одна из них аморфная, четыре кристаллические. Из кристаллических германий-I самый легкий. Его кристаллы построены так же, как кристаллы алмаза, но если для углерода такая структура определяет и максимальную плотность, то у германия есть и более плотные «упаковки». Высокое давление при умеренном нагреве (30 тыс. атм и 100° С) преобразует Ge-I в Ge-II с кристаллической решеткой, как у белого олова.

Подобным же образом можно получить еще более плотные, чем Ge-II, Ge-III и Ge-IV.

Все «необычные» модификации кристаллического германия превосходят Ge-I и электропроводностью. Упоминание именно об этом свойстве не случайно: величина удельной электропроводности (или обратная величина — удельное сопротивление) для элемента-полупроводника особенно важна.

Но что такое полупроводник?

Главное свойство

Формально, полупроводник — это вещество с удельным сопротивлением от тысячных долей до миллионов омов на 1 см.

Рамки «от» и «до» очень широкие, но место германия в этом диапазоне совершенно определенное. Сопротивление сантиметрового кубика из чистого германия при 18° С равно 72 ом. При 19° С сопротивление того же кубика уменьшается до 68 ом. Это вообще характерно для полупроводников — значительное изменение электрического сопротивления при незначительном изменении температуры. С ростом температуры сопротивление обычно падает. Оно существенно изменяется и под влиянием облучения, и при механических деформациях.

Замечательна чувствительность германия (как, впрочем, и других полупроводников) не только к внешним воздействиям. На свойства германия сильно влияют даже ничтожные количества примесей. Не менее важна химическая природа примесей.

Добавка элемента V группы позволяет получить полупроводник с электронным типом проводимости. Так готовят ГЭС (германий электронный, легированный сурьмой). Добавив же элемент III группы, мы создадим в нем дырочный тип проводимости (чаще всего это ГДГ — германий дырочный, легированный галлием).

Напомним, что «дырки» — это места, освобожденные электронами, перешедшими на другой энергетический уровень. «Квартиру», освобожденную переселенцем, может тут же занять его сосед, но у того тоже была своя квартира. Переселения совершаются одно за другим, и дырка сдвигается.

Сочетание областей с электронной и дырочной проводимостью легло в основу самых важных полупроводниковых приборов — диодов и транзисторов.

Например, вплавляя в пластинку ГЭС индий и создавая таким образом область с дырочной проводимостью, получаем выпрямляющее устройство — диод. Он пропускает электрический ток преимущественно в одном направлении — из области с дырочной проводимостью к электронной. Вплавив индий с обеих сторон пластинки ГЭС, превращаем эту пластинку в основу транзистора.

Первый в мире германиевый транзистор создан в 1948 г., а уже через 20 лет выпускались сотни миллионов таких приборов.

Германиевые диоды и триоды нашли широкое применение в радиоприемниках и телевизорах, счетно-решающих устройствах и в разнообразной измерительной аппаратуре.

Германий применяют и в других первостепенно важных областях современной техники: для измерения низких температур, для обнаружения инфракрасного излучения и т. д.

Для всех этих областей нужен германий очень высокой чистоты — физической и химической. Химическая чистота такая, чтобы количество вредных примесей не превышало одной десятимиллионной процента (10^{-7}%). Физическая чистота — это минимум дислокаций, нарушений в кристаллической структуре. Для достижения ее выращивают монокристаллический германий: весь слиток — один кристалл.

Ради этой немыслимой чистоты

В земной коре германия не очень мало — $7 \cdot 10^{-4}$% ее массы. Это больше, чем свинца, серебра, вольфрама. Германий обнаружен на Солнце и в метеоритах. Германий есть на территории всех стран. Но промышленными месторождениями минералов германия, по-видимому, не располагает ни одна промышленно развитая страна. Германий очень рассеян. Минералы, в которых этого элемента больше 1%,— аргиродит, германит, ультрабазит и другие, включая открытые лишь в последние десятилетия реньерит, штотит, конфильдит и плюмбогерманит — большая редкость. Они не в состоянии покрыть мировую потребность в этом важном элементе.

А основная масса земного германия рассеяна в минералах других элементов, в углях, в природных водах, в

почве и живых организмах. В каменном угле, например, содержание германия может достигать десятой доли процента. Может, но достигает далеко не всегда. В антраците, например, его почти нет... Словом, германий — всюду и нигде.

Поэтому способы концентрирования германия очень сложны и разнообразны. Они зависят прежде всего от вида сырья и содержания в нем этого элемента.

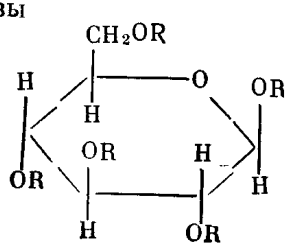
Руководителем комплексного изучения и решения германиевой проблемы в СССР был академик Николай Петрович Сажин. О том, как зарождалась советская промышленность полупроводников, рассказано в его статье, опубликованной в журнале «Химия и жизнь» (1967, № 9) за полтора года до кончины этого выдающегося ученого и организатора науки.

Чистая двуокись германия впервые в нашей стране была получена в начале 1941 г. Из нее сделали германиевое стекло с очень высоким коэффициентом преломления света. Исследования элемента № 32 и способов его возможного получения возобновились после войны, в 1947 г. Теперь германий интересовал ученых именно как полупроводник.

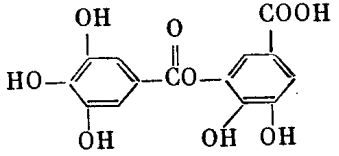
На содержание этого элемента были обследованы многие руды — свинцовые, цинковые, железные, отходы различных химических производств, каменные угли нескольких бассейнов. Потребовались чувствительные, доступные и удобные методы анализа на германий, и вскоре они были разработаны советским ученым В. А. Назаренко.

Новые методы анализа помогли выявить новый источник германиевого сырья — надсмольные воды коксохимических заводов. Германия в них не больше 0,0003%, но с помощью дубового экстракта из них оказалось несложно осадить германий в виде таннидного комплекса.

Главная составляющая таннина — сложный эфир глюкозы



где R — радикал мета-дигалловой кислоты



Он способен связывать германий, даже если концентрация этого элемента в растворе исчезающе мала.

Из полученного осадка, разрушив органику, нетрудно получить концентрат, содержащий до 45% двуокиси германия.

Дальнейшие превращения уже мало зависят от вида сырья. Восстанавливают германий водородом (так поступал еще Винклер), но прежде нужно отделить окись германия от многочисленных примесей. Для решения этой задачи оказалось очень полезным удачное сочетание свойств одного из соединений германия.

Четыреххлористый германий $GeCl_4$ — летучая жидкость с низкой температурой кипения (83,1° С). Следовательно, ее удобно очищать дистилляцией и ректификацией (процесс идет в кварцевых колоннах с насадкой).

Четыреххлористый германий почти нерастворим в концентрированной соляной кислоте. Следовательно, для очистки $GeCl_4$ можно применить растворение примесей соляной кислотой.

Очищенный $GeCl_4$ обрабатывают водой, из которой с помощью ионообменных смол предварительно изъяты практически все загрязнения. Признаком нужной чистоты служит увеличение удельного сопротивления воды до 15—20 млн. Ом · см.

Под действием воды происходит гидролиз четыреххлористого германия: $GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$. Заметим, что это «записанное наоборот» уравнение реакции, в которой получают четыреххлористый германий.

Затем следует восстановление GeO_2 очищенным водородом: $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$. Получается порошкообразный германий, который сплавляют, а затем дополнительно очищают методом зонной плавки. Между прочим, этот метод очистки материалов был разработан в 1952 г. именно для очистки полупроводникового германия.

Примеси, необходимые для придания германию того или иного типа проводимости (электронной или дыроч-

ной), вводят на последних стадиях производства, т. е. при зонной плавке и в процессе выращивания монокристалла.

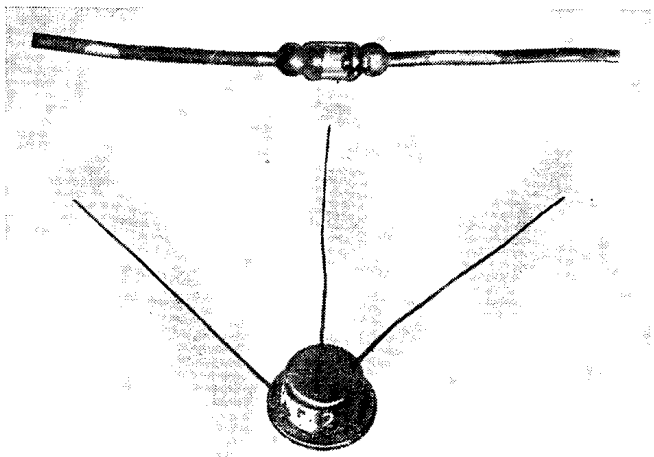
Под натиском кремния

С тех пор как в 1942 г. было установлено, что в радиолокационных системах часть электронных ламп выгодно заменять полупроводниковыми детекторами, интерес к германию рос из года в год. Изучение этого ранее нигде не применявшегося элемента способствовало развитию науки в целом и прежде всего физики твердого тела. А значение полупроводниковых приборов — диодов, транзисторов, термисторов, тензорезисторов, фотодиодов и других — для развития радиоэлектроники и техники в целом настолько велико и настолько известно, что говорить о нем в возвышенных тонах еще раз как-то неудобно.

До 1965 г. бо́льшая часть полупроводниковых приборов делалась на германиевой основе. Но в последующие годы стал развиваться процесс постепенного вытеснения «экасилиция» самим силициумом.

Кремниевые полупроводниковые приборы выгодно отличаются от германиевых прежде всего лучшей работо-

Германиевые диод и триод

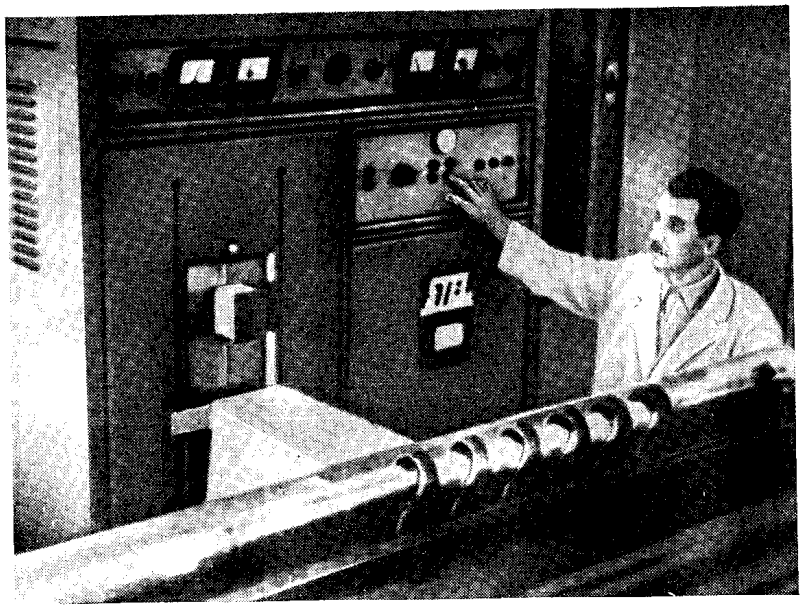


способностью при повышенных температурах и меньшими обратными токами. Большим преимуществом кремния оказалась и устойчивость его двуокиси к внешним воздействиям. Именно она позволила создать более прогрессивную — планарную технологию производства полупроводниковых приборов, состоящую в том, что кремниевую пластинку нагревают в кислороде или смеси кислорода с водяным паром и она покрывается защитным слоем SiO_2.

Вытравив затем в нужных местах «окошки», через них вводят легирующие примеси, здесь же присоединяют контакты, а прибор в целом тем временем защищен от внешних воздействий. Для германия такая технология пока невозможна: устойчивость его двуокиси недостаточна.

Под натиском кремния, арсенида галлия и других полупроводников германий утратил положение главного полупроводникового материала. В 1968 г. в США производилось уже намного больше кремниевых транзисторов, чем германиевых.

Установка для очистки германия методом зонной плавки



Сейчас мировое производство германия, по оценкам зарубежных специалистов, составляет 90—100 т в год. Его позиции в технике достаточно прочны.

Во-первых, полупроводниковый германий заметно дешевле полупроводникового кремния.

Во-вторых, некоторые полупроводниковые приборы проще и выгоднее делать по-прежнему из германия, а не из кремния.

В-третьих, физические свойства германия делают его практически незаменимым при изготовлении приборов некоторых типов, в частности туннельных диодов.

Все это дает основание полагать, что значение германия всегда будет велико.

ЕЩЕ ОДИН ТОЧНЫЙ ПРОГНОЗ. О прозорливости Д. И. Менделеева, описавшего свойства трех еще не открытых элементов, написано много. Не желая повторяться, хотим лишь обратить внимание на точность менделеевского прогноза. Сопоставьте сведенные в таблицу данные Менделеева и Винклера.

Экасилиций	Германий
Атомный вес 72	Атомный вес 72,6
Удельный вес 5,5	Удельный вес 5,469
Атомный объем 13	Атомный объем 13,57
Высший окисел EsO_2	Высший окисел GeO_2
Удельный вес его 4,7	Удельный вес его 4,703
Хлористое соединение $EsCl_4$ — жидкость с температурой кипения около 90° С	Хлористое соединение $GeCl_4$ — жидкость с температурой кипения 83°С
Соединение с водородом EsH_4 газообразно	Соединение с водородом GeH_4 газообразно
Металлоорганическое соединение $Es(C_2H_5)_4$ с температурой кипения 160° С	Металлоорганическое соединение $Ge(C_2H_5)_4$ с температурой кипения 163,5° С

ПИСЬМО КЛЕМЕНСА ВИНКЛЕРА

«Милостивый государь!

Разрешите мне при сем передать Вам оттиск сообщения, из которого следует, что мной обнаружен новый элемент «германий». Сначала я был того мнения, что этот элемент заполняет пробел между сурьмой и висмутом в Вашей замечательно проникновенно построенной периодической системе и что этот элемент совпадает с Вашей экасурьмой, но все указывает на то, что здесь мы имеем дело с экасилицием.

Я надеюсь вскоре сообщить Вам более подробно об этом интересном веществе; сегодня я ограничиваюсь лишь тем, что уведомляю Вас о весьма вероятном триумфе Вашего гениального исследования и свидетельствую Вам свое почтение и глубокое уважение.

Преданный Клеменс Винклер
Фрейберг, Саксония
26 февраля 1886 г.»

МЕНДЕЛЕЕВ ОТВЕТИЛ: «Так как открытие германия является венцом периодической системы, то Вам, как «отцу» германия, принадлежит этот венец; для меня же является ценной моя роль предшественника и то дружеское отношение, которое я встретил у Вас».

ГЕРМАНИЙ И ОРГАНИКА. Первое элементоорганическое соединение элемента № 32, тетраэтилгерманий, получено Винклером из четыреххлористого германия. Интересно, что ни одно из полученных до *сих пор элементоорганических соединений* германия не ядовито, в то время как большинство свинец- и оловоорганических соединений (эти элементы — аналоги германия) токсичны.

КАК ВЫРАЩИВАЮТ ГЕРМАНИЕВЫЙ МОНОКРИСТАЛЛ. На поверхность расплавленного германия помещают германиевый же кристалл — «затравку», которую постепенно поднимают автоматическим устройством; температура расплава чуть выше температуры плавления германия (937° С). Затравку вращают, чтобы монокристалл «обрастал мясом» равномерно со всех сторон. Важно, что в процессе такого роста происходит то же самое, что при зонной плавке: в «нарост» (твердую фазу) переходит почти исключительно германий, а большая часть примесей остается в расплаве.

ГЕРМАНИЙ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ. Классический полупроводник германий оказался причастен к решению другой важной проблемы — созданию сверхпроводящих материалов, работающих при температуре жидкого водорода, а не жидкого гелия. Водород, как известно, переходит из газообразного в жидкое состояние при температуре — 252,6° С, или 20,5 К. В начале 70-х годов была получена пленка из сплава германия с ниобием толщиной всего в несколько тысяч атомов. Эта пленка сохраняет сверхпроводимость при температуре 24,3 К и ниже.

МЫШЬЯК



Наш рассказ об элементе не очень распространенном, но достаточно широко известном; об элементе, свойства которого до несовместимости противоречивы. Так же трудно совместить и роли, которые играл и играет этот элемент в жизни человечества. В разное время. в разных обстоятельствах, в разном виде он выступает как яд и как целительное средство, как вредный и опасный отход производства, как компонент полезнейших, незаменимых веществ. Итак, элемент с атомным номером 33.

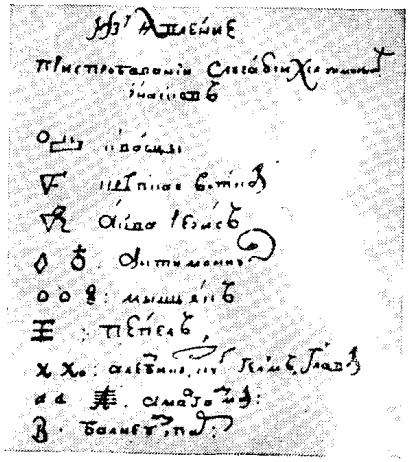
История в тезисах

Поскольку мышьяк относится к числу элементов, точная дата открытия которых не установлена, ограничимся констатацией лишь нескольких достоверных фактов:

известен мышьяк с глубокой древности:

в трудах Диоскорида (I в. н. э.) упоминается о прокаливании вещества, которое сейчас называют сернистым мышьяком;

в III—IV в. в отрывочных записях, приписываемых Зосимосу, есть упоминание о металлическом мышьяке;



Рукопись Петра I с перечнем «случающихся химических значков». В пятой сверху строке округлые символы с явственно различимой подписью: мышьяк

у греческого писателя Олимпиодоруса (V в. н. э.) описано изготовление белого мышьяка обжигом сульфида;

в VIII в. арабский алхимик Гебер получил трехокись мышьяка;

в средние века люди начали сталкиваться с трехокисью мышьяка при переработке мышьяксодержащих руд, и белый дым газообразного As_2O_3 получил название рудного дыма;

получение свободного металлического мышьяка приписывают немецкому алхимику Альберту фон Больштедту и относят примерно к 1250 г., хотя греческие и арабские алхимики бесспорно получали мышьяк (нагреванием его трехокиси с органическими веществами) раньше Больштедта;

в 1733 г. доказано, что белый мышьяк — это «земля», окись металлического мышьяка;

в 1760 г. француэ Луи Клод Каде получил первое органическое соединение мышьяка, известное как жидкость Каде или окись «какодила»; формула этого вещества $[(CH_3)_2As]_2O$;

в 1775 г. Карл Вильгельм Шееле получил мышьяковистую кислоту и мышьяковистый водород;

в 1789 г. Антуан Лоран Лавуазье признал мышьяк самостоятельным химическим элементом.

Элементный мышьяк — серебристо-серое или оловянно-белое вещество, в свежем изломе обладающее металлическим блеском. Но на воздухе он быстро тускнеет. При нагревании выше 600° С мышьяк возгоняется, не плавясь, а под давлением 37 атм плавится при 818° С. Мышьяк — единственный металл, у которого температура кипения при нормальном давлении лежит ниже точки плавления.

Мышьяк — яд

В сознании многих слова «яд» и «мышьяк» идентичны. Так уж сложилось исторически. Известны рассказы о ядах Клеопатры. В Риме славились яды Локусты. Обычным орудием устранения политических и прочих противников яд был также в средневековых итальянских республиках. В Венеции, например, при дворе держали специалистов-отравителей. И главным компонентом почти всех ядов был мышьяк.

В России закон, запрещающий отпускать частным лицам «купоросное и янтарное масло, крепкую водку, мышьяк и чилибуху», был издан еще в царствование Анны Иоанновны — в январе 1733 г. Закон был чрезвы-

чайно строг и гласил: «Кто впредь тем мышьяком и прочими вышеозначенными материалы торговать станут и с тем пойманы или на кого донесено будет, тем и учинено будет жестокое наказание и сосланы имеют в ссылку без всякия пощады, тож ученено будет и тем, которые мимо аптек и ратуш у кого покупать будут. А ежели кто, купя таковые ядовитые материалы, чинить будет повреждение людям, таковые по розыску не токмо истязаны, но и смертию казнены будут, смотря по важности дела неотменно».

На протяжении веков соединения мышьяка привлекали (да и сейчас продолжают привлекать) внимание фармацевтов, токсикологов и судебных экспертов.

Узнавать отравление мышьяком криминалисты научились безошибочно. Если в желудке отравленных находят белые фарфоровидные крупинки, то первым делом возникает подозрение на мышьяковистый ангидрид As_2O_3. Эти крупинки вместе с кусочками угля помещают в стеклянную трубку, запаивают ее и нагревают. Если в трубке есть As_2O_3, то на холодных частях трубки появляется серо-черное блестящее кольцо металлического мышьяка. После охлаждения конец трубки отламывают, уголь удаляют, а серо-черное кольцо нагревают. При этом кольцо перегоняется к свободному концу трубки, давая белый налет мышьяковистого ангидрида. Реакции здесь такие:

$$As_2O_3 + 3C \rightarrow As_2 + 3CO \text{ или}$$

$$2As_2O_3 + 3C \rightarrow 2As_2 + 3CO_2;$$

$$2As_2 + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3.$$

Полученный белый налет помещают под микроскоп: уже при малом увеличении видны характерные блестящие кристаллы в виде октаэдров.

Мышьяк обладает способностью долго сохраняться в одном месте. Поэтому при судебно-химических исследованиях в лабораторию доставляют образцы земли, взятой из шести участков возле места захоронения человека, которого могли отравить, а также части его одежды, украшения, доски гроба...

Симптомы мышьяковистого отравления — металлический вкус во рту, рвота, сильные боли в животе. Позже судороги, паралич, смерть. Наиболее известное и общедоступное противоядие при отравлении мышьяком — молоко, точнее, главный белок молока казеин, образующий с мышьяком нерастворимое соединение, не всасывающееся в кровь.

Мышьяк в форме неорганических препаратов смертелен в дозах 0,05—0,1 г, и тем не менее мышьяк присутствует во всех растительных и животных организмах. (Это доказано французским ученым Орфила еще в 1838 г.) Морские растительные и животные организмы содержат в среднем стотысячные, а пресноводные и наземные — миллионные доли процента мышьяка. Микрочастицы мышьяка усваиваются и клетками человеческого организма, элемент № 33 содержится в крови, тканях и органах; особенно много его в печени — от 2 до 12 мг на 1 кг веса.

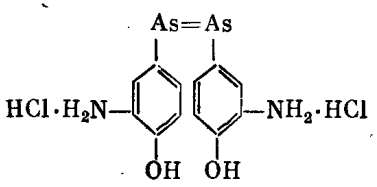
Ученые предполагают, что микродозы мышьяка повышают устойчивость организма к действию вредных микробов.

Мышьяк — лекарство

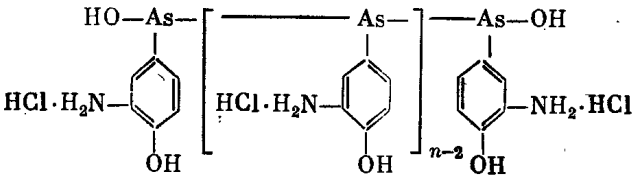
Врачи констатируют, что кариес зубов в наше время — самая распространенная болезнь. Трудно найти человека, у которого нет хотя бы одного пломбированного зуба. Болезнь начинается с разрушения кальциевых солей зубной эмали, и тогда начинают свое гадкое дело болезнетворные микробы. Проникая сквозь ослабевшую броню зуба, они атакуют его более мягкую внутреннюю часть. Образуется «кариозная полость», и если посчастливится оказаться у зубного врача на этой стадии, можно отделаться сравнительно легко: кариозная полость будет очищена и заполнена пломбировочным материалом, а зуб останется живым. Но если вовремя не обратиться к врачу, кариозная полость доходит до пульпы — ткани, содержащей нервы, кровеносные и лимфатические сосуды. Начинается ее воспаление, и тогда врач, во избежание худшего, решает убить нерв. Подается команда: «мышьяк!», и на обнаженную инструментом пульпу кладут крупинку пасты величиной с булавочную головку. Мышьяковистая кислота, входящая в состав этой пасты, быстро диффундирует в пульпу (боль, которая при этом ощущается, не что иное, как «последний крик» умирающей пульпы), и через 24—48 часов все кончено — зуб мертв. Теперь врач может безболезненно удалить пульпу

и заполнить пульповую камеру и корневые каналы антисептической пастой, а «дырку» запломбировать.

Не только в стоматологии пользуются мышьяком и его соединениями. Всемирную известность приобрел сальварсан, 606-й препарат Пауля Эрлиха — немецкого врача, открывшего в начале XX в. первое эффективное средство борьбы с люэсом. Это действительно был 606-й из испытанных Эрлихом мышьяковистых препаратов. Первоначально этому желтому аморфному порошку приписывали формулу



Лишь в 50-х годах, когда сальварсан уже перестали применять как средство против люэса, малярии, возвратного тифа, советский ученый М. Я. Крафт установил его истинную формулу. Оказалось, что сальварсан имеет полимерное строение



Величина n в зависимости от способа получения может колебаться от 8 до 40.

На смену сальварсану пришли другие мышьяковистые препараты, более эффективные и менее токсичные, в частности его производные: новарсенол, миарсенол и др.

Используют в медицинской практике и некоторые неорганические соединения мышьяка. Мышьяковистый ангидрид As_2O_3, арсенит калия $KAsO_2$, гидроарсенат натрия $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (в минимальных дозах, разумеется) тормозят окислительные процессы в организме, усиливают кроветворение. Те же вещества — как наружное — назначают при некоторых кожных заболеваниях. Именно мышьяку и его соединениям приписывают целебное действие некоторых минеральных вод.

Думаем, что приведенных примеров достаточно для подтверждения тезиса, заключенного в названии этой главы.

Мышьяк — оружие уничтожения

Вновь приходится возвращаться к смертоносным свойствам элемента № 33. Не секрет, что его широко использовали, а возможно, и сейчас используют в производстве химического оружия, не менее преступного, чем ядерное.

Соединения мышьяка входят во все основные группы известных боевых отравляющих веществ (ОВ). Среди ОВ общеядовитого действия — арсин, мышьяковистый водород AsH_3*. Это самое ядовитое из всех соединений мышьяка: достаточно в течение получаса подышать воздухом, в литре которого содержится 0,00005 г AsH_3, чтобы через несколько дней отправиться на тот свет. Концентрация AsH_3 0,005 г/л убивает мгновенно. Считают, что биохимический механизм действия AsH_3 состоит в том, что его молекулы «блокируют» молекулы фермента эритроцитов — каталазы; из-за этого в крови накапливается перекись водорода, разрушающая кровь. Активированный уголь сорбирует арсин слабо, поэтому против арсина обычный противогаз не защитник.

В годы первой мировой войны были попытки применить арсин, но летучесть и неустойчивость этого вещества помогли избежать его массового применения. Сейчас, к сожалению, технические возможности для длительного заражения местности арсином есть. Он образуется при реакции арсенидов некоторых металлов с водой. Да и сами арсениды опасны для людей и животных, американские войска во Вьетнаме доказали это... Арсениды многих металлов тоже следовало бы отнести к числу ОВ общего действия.

Другая большая группа отравляющих веществ — вещества раздражающего действия — почти целиком состоит из соединений мышьяка. Ее типичные представители дифенилхлорарсин $(C_6H_5)_2AsCl$ и дифенилцианарсин $(C_6H_5)_2AsCN$.

* Заметим попутно, что соединения трехвалентного мышьяка более ядовиты, чем соединения, в которых мышьяк пятивалентен.

Вещества этой группы избирательно действуют на нервные окончания слизистых оболочек — главным образом оболочек верхних дыхательных путей. Это вызывает рефлекторную реакцию организма освободиться от раздражителя, чихая или кашляя. В отличие от слезоточивых ОВ эти вещества даже при легком отравлении действуют и после того, как пораженный выбрался из отравленной атмосферы. В течение нескольких часов человека сотрясает мучительный кашель, появляется боль в груди и в голове, начинают непроизвольно течь слезы. Плюс к этому рвота, одышка, чувство страха; все это доводит до совершенного изнурения. И вдобавок эти вещества вызывают общее отравление организма.

Среди отравляющих веществ кожно-нарывного действия — люизит, реагирующий с сульфогидрильными SH-группами ферментов и нарушающий ход многих биохимических процессов. Впитываясь через кожу, люизит вызывает общее отравление организма. Это обстоятельство в свое время дало повод американцам рекламировать люизит под названием «роса смерти».

Но хватит об этом. Человечество живет надеждой, что отравляющие вещества, о которых мы рассказали (и еще многие им подобные), никогда больше не будут использованы.

Мышьяк — стимулятор технического прогресса

Самая перспективная область применения мышьяка, несомненно, полупроводниковая техника. Особое значение приобрели в ней арсениды галлия GaAs и индия InAs. Арсенид галлия нужен также для важного направления электронной техники — оптоэлектроники, возникшей в 1963—1965 гг. на стыке физики твердого тела, оптики и электроники. Этот же материал помог создать первые полупроводниковые лазеры.

Почему арсениды оказались перспективными для полупроводниковой техники? Чтобы ответить на этот вопрос, напомним коротко о некоторых основных понятиях физики полупроводников: «валентная зона», «запрещенная зона» и «зона проводимости».

В отличие от свободного электрона, который может обладать любой энергией, электрон, заключенный в атоме, может обладать только некоторыми, вполне определенными значениями энергии. Из возможных значений энергии электронов в атоме складываются энергетические зоны. В силу известного принципа Паули, число электронов в каждой зоне не может быть больше некоего определенного максимума. Если зона пуста, то она, естественно, не может участвовать в создании проводимости. Не участвуют в проводимости и электроны целиком заполненной зоны: раз нет свободных уровней, внешнее электрическое поле не может вызывать перераспределения электронов и тем самым создать электрический ток. Проводимость возможна лишь в частично заполненной зоне. Поэтому тела с частично заполненной зоной относят к металлам, а тела, у которых энергетический спектр электронных состояний состоит из заполненных и пустых зон,— к диэлектрикам или полупроводникам.

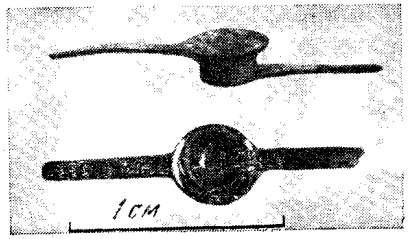
Напомним также, что целиком заполненные зоны в кристаллах называются валентными зонами, частично заполненные и пустые — зонами проводимости, а энергетический интервал (или барьер) между ними — запрещенной зоной.

Основное различие между диэлектриками и полупроводниками состоит именно в ширине запрещенной зоны: если для преодоления ее нужна энергия больше 3 эв, то кристалл относят к диэлектрикам, а если меньше — к полупроводникам.

По сравнению с классическими полупроводниками IV группы — германием и кремнием — арсениды элементов III группы обладают двумя преимуществами. Ширину запрещенной зоны и подвижность носителей заряда в них можно варьировать в более широких пределах. А чем подвижнее носители заряда, тем при больших частотах может работать полупроводниковый прибор. Ширину запрещенной зоны выбирают в зависимости от назначения прибора.

Так, для выпрямителей и усилителей, рассчитанных на работу при повышенной температуре, применяют материал с большой шириной запрещенной зоны, а для охлаждаемых приемников инфракрасного излучения — с малой.

Туннельные диоды на основе арсенида галлия



Арсенид галлия приобрел особую популярность потому, что у него хорошие электрические характеристики, которые он сохраняет в широком интервале температур — от минусовых до плюс 500° С. Для сравнения укажем, что арсенид индия, не уступающий GaAs по электрическим свойствам, начинает терять их уже при комнатной температуре, германий — при 70—80, а кремний — при 150—200° С.

Мышьяк используют и в качестве легирующей добавки, которая придает «классическим» полупроводникам (Si, Ge) проводимость определенного типа *. При этом в полупроводнике создается так называемый переходный слой, и в зависимости от назначения кристалла его легируют так, чтобы получить переходный слой на различной глубине. В кристаллах, предназначенных для изготовления диодов, его «прячут» поглубже; если же из полупроводниковых кристаллов будут делать солнечные батареи, то глубина переходного слоя — не более одного микрометра.

Мышьяк как ценную присадку используют и в цветной металлургии. Так, добавка к свинцу 0,2—1% As значительно повышает его твердость. Дробь, например, всегда делают из свинца, легированного мышьяком — иначе не получить строго шарообразной формы дробинок.

Добавка 0,15—0,45% мышьяка в медь увеличивает ее прочность на разрыв, твердость и коррозионную стойкость при работе в загазованной среде. Кроме того, мышьяк увеличивает текучесть меди при литье, облегчает процесс волочения проволоки.

Добавляют мышьяк в некоторые сорта бронз, латуней, баббитов, типографских сплавов.

И в то же время мышьяк очень часто вредит металлургам. В производстве стали и многих цветных металлов умышленно идут на усложнение процесса — лишь бы удалить из металла весь мышьяк. Присутствие мышьяка в руде делает производство вредным. Вредным дважды: во-первых, для здоровья людей; во-вторых, для металла — значительные примеси мышьяка ухудшают свойства почти всех металлов и сплавов.

Таков элемент № 33, заслуженно пользующийся скверной репутацией, и тем не менее во многих случаях очень полезный.

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

СПРОС МЕНЬШЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ. Содержание мышьяка в земной коре всего 0,0005%, но этот элемент достаточно активен, и потому минералов, в состав которых входит мышьяк, свыше 120. Главный промышленный минерал мышьяка — арсенопирит FeAsS. Крупные медно-мышьяковые месторождения есть в США, Швеции, Норвегии и Японии, мышьяково-кобальтовые — в Канаде, мышьяково-оловянные — в Боливии и Англии. Кроме того, известны золото-мышьяковые месторождения в США и Франции. Советский Союз располагает многочисленными месторождениями мышьяка в Якутии и на Кавказе, в Средней Азии и на Урале, в Сибири и на Чукотке, в Казахстане и в Забайкалье. Мышьяк — один из немногих элементов, спрос на которые меньше, чем возможности их производства.

АКВА ТОФАНА. Аква тофана — название яда, который в конце XVII в. наделал много шума в Италии. Сицилианка Тофана, бежавшая в Неаполь из Палермо, продавала женщинам, желавшим ускорить смерть своих мужей, бутылочки с портретом святого Николая. В бутылочках была жидкость без запаха, вкуса и цвета. Пяти-шести капель ее было достаточно, чтобы умертвить человека: смерть наступала медленно и безболезненно. Просто человек постепенно утрачивал силы и аппетит, его постоянно мучила жажда. Среди прочих этим ядом был отравлен папа Климент XIV. Aqua Tophana — вода Тофаны, по мнению специалистов, представляла собой не что иное, как водный раствор мышьяковой кислоты с добавкой травы Herba Cymbalariae.

НЕ ТОЛЬКО НАПОЛЕОН. Наполеон умер от рака желудка. Это констатировали пять английских врачей, присутствовавших при вскрытии. Между тем врач, наблюдавший за здоровьем Наполеона на острове Св. Елены, описал симптомы болезни, весьма сходные с картиной хронического мышьякового отравления.

Волосы обладают способностью накапливать мышьяк. Век спустя после смерти императора английские специалисты Смит и Форшуфвуд взяли из военного музея несколько коротких волос из пряди, состриженной с головы Наполеона на следующий день после смерти. Эти волосы поместили в активную зону исследовательского реактора в Харуэлле вместе с ампулой, содержавшей определенное количество мышьяка. Образцы бомбардировали нейтронами в течение суток, а затем с помощью счетчика Гейгера измерили интенсивность излучения радиоактивного изотопа ^{76}As в волосах и в контрольном образце. (Радиоактивный ^{76}As образуется из стабильного ^{75}As при бомбардировке потоком тепловых нейтронов.) Расчеты показали, что мышьяка в волосах около

0,001% — примерно в 13 раз больше нормального содержания. Но волосы были короткие, и эксперты не могли сказать, получил ли император одну большую дозу мышьяка сразу или — много раз понемногу...

После сообщения о предполагаемом отравлении Наполеона к ученым пришел некто Клиффорд Фрей с прядью волос — фамильной реликвией. Анализ подтвердил, что волосы сострижены с головы Наполеона незадолго до смерти. Волос длиной 13 см после облучения был приклеен к листу диаграммной бумаги и нарезан на куски по 5 мм (суточная «норма» роста примерно 0,35 мм; возраст 13-сантиметрового волоса чуть больше года); каждый отрезок проанализировали. Оказалось, что начиная примерно с сентября 1820 г. в течение четырех месяцев Наполеон регулярно получал значительные дозы мышьяка. Исследование других волос из этой пряди дало тот же результат. Так было доказано, что Наполеон отравлен мышьяком.

Между прочим, лишь недавно было установлено, что такая же участь постигла Холла — американского исследователя, еще в 1871 г. предпринявшего попытку достичь Северного полюса. До полюса его корабль не дошел — помешали льды. Пришлось отступать и искать место для зимовки. Холл нашел бухту на северо-западе Гренландии и решил в ней зимовать. Но некоторые его спутники считали, что это место опасное, нужно спуститься южнее. Возникли крупные споры, а вскоре Холл умер, причем известно было, что он считал себя отравленным. В 1968 г. в вечных льдах удалось найти его могилу. Волосы Холла исследовали методом нейтронно-активационного анализа. Анализ показал, что первый американский полярный исследователь был отравлен.

ЯД И ЗАКОН. Уголовное законодательство всегда выделяло отравление из числа других видов убийств как преступление особенно тяжелое. Римское право видело в отравлении совокупность убийства и предательства. Каноническое право ставило отравление в один ряд с колдовством. В кодексах XIV в. за отравление устанавливалась особо устрашающая смертная казнь — колесование для мужчин и утопление с предварительным истязанием для женщин.

МЫШЬЯК И СТЕКЛО. Еще древним стеклоделам было известно, что трехокись мышьяка делает стекло «глухим», т. е. непрозрачным. Однако небольшие добавки этого вещества, напротив, осветляют стекло. Мышьяк и сейчас входит в рецептуры некоторых стекол, например, «иенского» стекла для термометров и полухрусталя.

СЕЛЕН



Селен — аналог серы. Так же, как и серу, его можно сжечь на воздухе. Горит синим пламенем, превращаясь в двуокись SeO_2. Только SeO_2 не газ, а кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Получить селенистую кислоту ($SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3$) ничуть не сложнее, чем сернистую. А действуя на нее сильным окислителем (например, $HClO_3$), получают селеновую кислоту H_2SeO_4, почти такую же сильную, как серная.

Красивые опыты

Спросите любого химика: «Какого цвета селен?» — он наверняка ответит, что серого. Но элементарный опыт способен опровергнуть это правильное в принципе утверждение.

Через склянку с селенистой кислотой пропустим сернистый газ (он, если помните, хороший восстановитель), и начнется красивая реакция. Сначала раствор пожелтеет, затем станет оранжевым, потом кроваво-красным. Если исходный раствор был слабым, то эта окраска может сохраняться долго — получен коллоидный аморфный селен. Если же концентрация кислоты была достаточно высокой, то почти сразу же после начала реакции в осадок начнет выпадать тонкий порошок. Его окраска — от ярко-красной до густо-бордовой, такой, как у черных гладиолусов. Это элементный селен, аморфный порошкообразный элементный селен.

Его можно перевести в стеклообразное состояние, нагрев до 220° С, а затем резко охладив. Даже если цвет порошка был ярко-красным, стеклообразный селен будет почти черного цвета, красный оттенок заметен лишь на просвет.

Можно сделать и другой опыт. Тот же красный порошок (немного!) размешайте в колбе с сероуглеродом. На скорое растворение не рассчитывайте — растворимость аморфного селена в CS_2 0,016% при нуле и чуть больше (0,1%) при 50° С. Присоедините к колбе обратный холо-

дильник и кипятите содержимое примерно 2 часа. Затем образующуюся светло-оранжевую с зеленоватым оттенком жидкость медленно испарите в стакане, накрытом несколькими слоями фильтровальной бумаги, и вы получите еще одну разновидность селена — кристаллический моноклинный селен.

Кристаллы-клинышки мелкие, красного или оранжево-красного цвета. Они плавятся при 170° С, но если нагревать медленно, то при 110—120° С кристаллы изменятся: альфа-моноклинный селен превратится в бета-моноклинный — темно-красные широкие короткие призмы. Таков селен. Тот самый селен, который обычно серый.

Серый селен (иногда его называют металлическим) имеет кристаллы гексагональной системы. Его элементарную ячейку можно представить как несколько деформированный куб. При правильном кубическом строении шесть соседей каждого атома удалены от него на одинаковое расстояние, селен же построен чуть-чуть иначе. Все его атомы как бы нанизаны на спиралевидные цепочки, и расстояния между соседними атомами в одной цепи примерно в полтора раза меньше расстояния между цепями. Поэтому элементарные кубики искажены.

Плотность серого селена 4,79 г/см^3, температура плавления 217° С, а кипения 684,8—688° С. Раньше считали, что и серый селен существует в двух модификациях — Se_A и Se_B, причем последняя лучше проводит тепло и электрический ток; последующие опыты опровергли эту точку зрения.

Приступая к опытам, нужно помнить, что селен и все его соединения ядовиты. Экспериментировать с селеном можно только под тягой, соблюдая все правила техники безопасности.

«Многоликость» селена лучше всего объясняется с позиций сравнительно молодой науки о неорганических полимерах.

Полимерология селена

Эта наука еще так молода, что многие основные представления не сформировались в ней достаточно четко. Нет даже общепринятой классификации неорганических полимеров. Известный советский химик действительный член Академии наук СССР В. В. Коршак предлагал делить все

неорганические полимеры прежде всего на гомоцепные и гетероцепные. Молекулы первых составлены из атомов одного вида, а вторых — из атомов двух или нескольких элементов.

Элементный селен (любая модификация!) — это гомоцепной неорганический полимер. Естественно, что лучше всего изучен термодинамически устойчивый серый селен. Это полимер с винтообразными макромолекулами, уложенными параллельно. В цепях атомы связаны ковалентно, а молекулы-цепи объединены молекулярными силами и частично — металлической связью.

Даже расплавленный или растворенный селен не «делится» на отдельные атомы. При плавлении селена образуется жидкость, состоящая опять-таки из цепей и замкнутых колец. Есть восьмичленные кольца Se_8, есть и более многочисленные «объединения». То же и в растворе. Попытки определить молекулярный вес селена, растворенного в сероуглероде, дали цифру 631,68. Это значит, что и здесь селен существует в виде молекул, состоящих из восьми атомов. Видимо, это утверждение справедливо и для других растворов.

Газообразный селен существует в виде разрозненных атомов только при температуре выше 1500° С, а при более низких температурах селеновые пары состоят из двух-, шести- и восьмичленных «содружеств». До 900° С преобладают молекулы состава Se_6, после 1000° С — Se_2.

Что же касается красного аморфного селена, то он тоже полимер цепного строения, но малоупорядоченной структуры. В температурном интервале 70—90° С он приобретает каучукоподобные свойства, переходя в высокоэластическое состояние.

Моноклинный селен, по-видимому, более упорядочен, чем аморфный красный, но уступает кристаллическому серому.

Все это выяснено в последние десятилетия, и не исключено, что по мере развития науки о неорганических полимерах многие величины и цифры еще будут уточняться. Это относится не только к селену, но и к сере, теллуру, фосфору — ко всем элементам, существующим в виде гомоцепных полимеров.

История селена, рассказанная его первооткрывателем

История открытия элемента № 34 небогата событиями. Диспутов и столкновений это открытие не вызвало, и не мудрено: селен открыт в 1817 г. авторитетнейшим химиком своего времени Йенсом Якобом Берцелиусом. Сохранился рассказ самого Берцелиуса о том, как произошло это открытие.

«Я исследовал в содружестве с Готлибом Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Грипсхольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробованный с помощью паяльной трубки, издавал слабый редечный запах и образовывал свинцовый королек. Согласно Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалюне, где собирается сера, необходимая для производства кислоты, также ощущается подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, вызванное надеждой обнаружить в этом коричневом осадке новый редкий металл, заставило меня исследовать осадок. Приняв намерение отделить теллур, я не смог, однако, открыть в осадке никакого теллура. Тогда я собрал все, что образовалось при получении серной кислоты путем сжигания фалюнской серы за несколько месяцев, и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. Я нашел, что масса (то есть осадок) содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по своим свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией я назвал новое тело селеном (Selenium) от греческого σελήνη (луна), так как теллур назван по имени Tellus — нашей планеты».

Как Луна — спутник Земли, так и селен — спутник тел лура.

Первые применения

«Из всех областей применения селена самой старой и несомненно, самой обширной является стекольная и керамическая промышленность».

Эти слова взяты из «Справочника по редким металлам» выпущенного в 1965 г. Первая половина этого утвержде-

ния бесспорна, вторая вызывает сомнения. Что значит «самой обширной»? Вряд ли эти слова можно отнести к масштабам потребления селена той или иной отраслью. Вот уже на протяжении многих лет главный потребитель селена — полупроводниковая техника. Тем не менее роль селена в стеклоделии достаточно велика и сейчас. Селен, как и марганец, добавляют в стеклянную массу, чтобы обесцветить стекло, устранить зеленоватый оттенок, вызванный примесью соединений железа. Соединение селена с кадмием — основной краситель при получении рубинового стекла; этим же веществом придают красный цвет керамике и эмалям.

В сравнительно небольших количествах селен используют в резиновой промышленности — как наполнитель, и в сталелитейной — для получения сплавов мелкозернистой структуры. Но не эти применения элемента № 34 главные, не они вызывали резкое увеличение спроса на селен в начале 50-х годов. Сравните цену селена в 1930 и 1956 г.: 3,3 доллара за килограмм и 33 соответственно. Большинство редких элементов за это время стали дешевле, селен же подорожал в 10 раз! Причина в том, что как раз в 50-е годы стали широко использоваться полупроводниковые свойства селена.

Выпрямитель, фотоэлемент, солнечная батарея

Обычный серый селен обладает полупроводниковыми свойствами, это полупроводник p-типа, т. е. проводимость в нем создается главным образом не электронами, а «дырками». И что очень важно, полупроводниковые свойства селена ярко проявляются не только в идеальных монокристаллах, но и в поликристаллических структурах.

Но, как известно, с помощью полупроводника только одного типа (неважно какого) электрический ток нельзя ни усилить, ни выпрямить. Переменный ток превращается в постоянный на границе полупроводников p- и n-типов, когда осуществляется так называемый p—n-переход. Поэтому в селеновом выпрямителе вместе с селеном часто работает сульфид кадмия — полупроводник n-типа. А делают селеновые выпрямители так.

На никелированную железную пластинку наносят тонкий, 0,5—0,75-миллиметровый, слой селена. После термо-

обработки сверху наносят еще и «барьерный слой» сульфида кадмия. Теперь этот «сэндвич» может пропускать поток электронов практически лишь в одном направлении: от железной пластины к «барьеру» и через «барьер» на уравновешивающий электрод. Обычно эти «сэндвичи» делают в виде дисков, из которых собирают собственно выпрямитель. Селеновые выпрямители способны преобразовать ток в тысячи ампер.

Другое практически очень важное свойство селена-полупроводника — его способность резко увеличивать электропроводность под действием света. На этом свойстве основано действие селеновых фотоэлементов и многих других приборов.

Следует иметь в виду, что принципы действия селеновых и цезиевых фотоэлементов различны. Цезий под действием фотонов света выбрасывает дополнительные электроны. Это явление внешнего фотоэффекта. В селене же под действием света растет число дырок, его собственная электропроводность увеличивается. Это внутренний фотоэффект.

Влияние света на электрические свойства селена двояко. Первое — это уменьшение его сопротивления на свету. Второе, не менее важное — фотогальванический эффект, т. е. непосредственное преобразование энергии света в электроэнергию в селеновом приборе. Чтобы вызвать фотогальванический эффект, нужно, чтобы энергия фотонов была больше некоей пороговой, минимальной для данного фотоэлемента, величины.

Простейший прибор, в котором используется именно этот эффект,— экспонометр, которым мы пользуемся при фотосъемке, чтобы определить диафрагму и выдержку. Прибор реагирует на освещенность объекта съемки, а все прочее за нас уже сделали (пересчитали) те, кто конструировал экспонометр. Селеновые экспонометры распространены весьма широко — ими пользуются и любители и профессионалы.

Более сложные устройства того же типа — солнечные батареи, работающие на Земле и в космосе. Принцип действия их тот же, что у экспонометра. Только в одном случае образующийся ток лишь отклоняет тоненькую стрелку, а в другом питает целый комплекс бортовой аппаратуры искусственного спутника Земли.

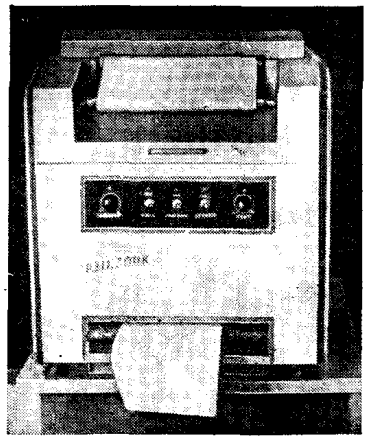
Копию снимает селеновый барабан

В 1938 г. американский инженер Карлсон запатентовал метод «селеновой фотографии», который сейчас называют ксерографией, или электрографией. Это, пожалуй, самый быстрый способ получения высококачественных черно-белых копий с любого оригинала — будь то чертеж, гравюра или оттиск журнальной статьи. Важно, что этим способом можно получать (и получать быстро) десятки и сотни копий, а если оригинал бледен, копии можно сделать намного более контрастными. И не нужно специальной бумаги — ксерографическую копию можно сделать даже на бумажной салфетке.

Электрографические машины сейчас выпускают во многих странах, принцип их действия повсюду один и тот же. В основе их действия — уже упоминавшийся внутренний фотоэффект, присущий селену. Главная деталь электрографической машины — металлический барабан, очень гладкий, обработанный по высшему 14-му классу чистоты и сверху покрытый слоем селена, осажденного в вакууме.

Действует эта машина таким образом. Оригинал, с которого предстоит снять копию, вставляют в приемное окно. Подвижные валики переносят его под яркий свет люминесцентных ламп, а система, состоящая из зеркал и фотообъектива, передает изображение на селеновый барабан. Тот уже подготовлен к приему: рядом с барабаном установлен коротрон — устройство, создающее сильное электрическое поле. Попадая в зону действия коротрона, часть селенового барабана заряжается статическим электричеством определенного знака. Но вот на селен спроектировали изображение, и освещенные отраженные светом участки сразу разрядились — электропроводность выросла и заряды ушли. Но не отовсюду. В тех местах, которые остались в

Советская электрографическая машина «РЭМ-300К»



тени благодаря темным линиям и знакам, заряд сохранился. Этот заряд в процессе «проявления» притянет частицы тонкодисперсного красителя, тоже уже подготовленного.

Перемешиваясь в сосуде со стеклянным бисером, частички красителя тоже, как и барабан, приобрели заряды статического электричества. Но их заряды противоположного знака; обычно барабан получает положительные заряды, а краситель — отрицательные. Положительный же заряд, но более сильный, чем на барабане, получает и бумага, на которую нужно перенести изображение.

Когда ее плотно прижмут к барабану (разумеется, это делается не вручную, до барабана вообще нельзя дотрагиваться), более сильный заряд перетянет к себе частички красителя, и электрические силы будут удерживать краситель на бумаге. Конечно, рассчитывать на то, что эти силы будут действовать вечно или по крайней мере достаточно долго, не приходится. Поэтому последняя стадия получения электрографических копий — термообработка, происходящая тут же, в машине.

Применяемый краситель способен плавиться и впитываться бумагой. После термообработки он надежно закрепляется на листе (его трудно стереть резинкой). Весь процесс занимает не больше 1,5 минуты. А пока шла термообработка, селеновый барабан успел повернуться вокруг своей оси и специальные щетки сняли с него остатки старого красителя. Поверхность барабана готова к приему нового изображения.

Селен и все живое

В одной из научно-технических книг, выпущенных в 60-х годах, было такое утверждение: «Селен — один из наиболее сложных и наименее изученных полупроводников». Сейчас так бы уже не написали. Предметом дискуссий остается биологическая роль элемента № 34.

Уже упоминалось, что все соединения селена ядовиты. Если предельно допустимая концентрация аморфного селена в воздухе рабочих помещений 2 мг/м^3, то большинства его соединений — 0,2 мг/м^3 в пересчете на селен. И в то же время в тканях большинства живых существ есть селен — от 0,01 до 1 мг/кг.

Избыток селена в почве — причина известного заболевания скота, так называемого алколоиза. У домашних

животных, пораженных этим заболеванием, начинает выпадать шерсть, деформируются, принимая уродливые формы, рога и копыта. Однако еще в 1967 г. было доказано, что одно из соединений элемента № 34 — селенит натрия Na_2SeO_3 может быть очень полезным в ветеринарии и животноводстве. Микродозы этой соли избавляли цыплят от эксудативного диатеза; в опытах с крысами, которым давали специальный корм, что со временем должно было привести к развитию у них некроза печени, эта соль оказалась надежнейшим профилактическим средством против болезни.

А вскоре биологи выяснили еще более важный факт: недостаток селена в организме (недостаток, а не избыток!) вызывает те же изменения, что и недостаток витамина Е. Но и это еще не все. Как это ни странно, но одну из самых важных ролей селена в живом организме установил не биолог, не химик даже, а физик.

В 1952 г. молодой советский физик Г. А. Абдуллаев, впоследствии президент Академии наук Азербайджанской ССР, заметил, что спектральные чувствительности человеческого глаза и элементного селена, применяемого в фотоэлементах, практически совпадают. На этом совпадении можно было строить предположение о том, что селен и в живом организме занимается преобразованием световой энергии в электрическую, а точнее — в энергию электрического потенциала сетчатки глаза. И это — начало нашего зрительного восприятия окружающего.

Довольно долго это предположение оставалось лишь предположением, а потом медики обнаружили селен в сетчатке. У человека его оказалось немного — около 7 мкг, зато у зоркого орла — в 100 с лишним раз больше, 780 мкг. Позже в опытах с живыми кроликами была установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в глазах.

Установлены также влияние селена на многие ферментативные реакции и защитные свойства некоторых соединений этого элемента при лучевом поражении. И теперь уже в энциклопедиях пишут о потребности человека и животных в селене. Правда, она не велика по количеству — 50—100 мкг на килограмм рациона.

А большие дозы селена вредны. В больших дозах он замедляет окислительно-восстановительные реакции в ор-

ганизме, нарушает синтез незаменимой аминокислоты метионина, недостаток которой приводит к тяжелым функциональным расстройствам.

Биологическая роль селена оказалась намного значительнее, чем считали прежде. Но она, эта роль, как и прежде, неодноплановая: на одной и той же «сцене» — в живом организме — элемент № 34 может выступать и как «герой» и как «злодей».

В СЕЛЕНИТЕ НЕТ СЕЛЕНА. Селен принадлежит к числу довольно редких элементов. Распространенность его в земной коре — $5 \cdot 10^{-6}\%$. Иногда, крайне редко, он встречается в виде самородков. Редки и его собственные минералы: науманнит Ag_2Se, клаусталит PbSe, берцелианит Cu_2Se (названный так в честь первооткрывателя селена). А известный минерал селенит, название которого, казалось бы, явно указывает на то, что этот минерал селенсодержащий, вообще лишен селена. Селенит — разновидность гипса, минерал кальция, селена же в нем не больше, чем любого другого рассеянного элемента. Источником получения селена служат шламы медеэлектролитных заводов, сернокислотного и целлюлозно-бумажного производств.

КАК ПОЛУЧАЮТ СЕЛЕН? Прежде чем ответить на этот вопрос, нужно, видимо, напомнить, что такое шлам. Прежде всего, шлам это не хлам, а ценное сырье, из которого извлекают не только селен и теллур, а, между прочим, и золото. А физически шлам — это взвесь различных веществ, оседающая на дно электролитических ванн и варочных котлов. Если хотите, шлам — это грязь, но грязь драгоценная: в шламе медеэлектролитных заводов селен, как правило, присутствует в виде селенида серебра — этот элемент взаимодействует с благородными металлами. Расскажем коротко, как получают селен именно из такого шлама. Методов несколько. Окислительный обжиг с отгонкой образующейся двуокиси селена SeO_2; это вещество в отличие от двуокиси теллура, не говоря уже о содержащихся в шламе тяжелых металлах, довольно легко возгоняется. Другой способ — нагревание шлама с концентрированной серной кислотой и последующая отгонка той же двуокиси. Применяют также метод окислительного спекания шлама с содой. В этом случае образуются растворимые в воде соли селенистой и селеновой кислот. Раствор этих солей упаривают, подкисляют и кипятят. При кипячении шестивалентный селен переходит в четырехвалентный. Из этих соединений и восстанавливают элементный селен, действуя на них сернистым газом.

ИЗОТОПЫ СЕЛЕНА. Природный селен состоит из шести изотопов с массовыми числами 74, 76, 77, 78, 80 (самый распространенный) и 82. Среди многочисленных радиоактивных изотопов этого элемента практически важен (как радиоизотопный индикатор) селен-75 с периодом полураспада 127 дней. Всего сейчас известно 17 изотопов элемента № 34.

СЕЛЕНИДЫ. Эти соединения селена с металлами по составу аналогичны сульфидам. Некоторые селениды, как и сам селен, нашли применение в нелинейной оптике, полупроводниковой и лазерной технике.

НЕ ТАК УЖ МАЛО. В 1975 г., по оценкам американских специалистов, в мире производилось около 10 тыс. т селена.

СЕЛЕН В АСТРАХ. Некоторые растения способны концентрировать селен, извлекая его из почвы. Среди них — широко известный осенний цветок астра.

ТЕРМОПАРА ИЗ ДВУХ СЕЛЕНИДОВ. О том, что на искусственных спутниках Земли работают источники энергии с изотопами плутоний-238 и полоний-210, в печати сообщалось не раз. Сообщалось также, что тепловая энергия радиоактивного распада преобразуется в электрическую. Но как это делается, с помощью каких материалов, печать, во всяком случае массовая, до поры до времени умалчивала. Лишь в 1976 г. появились сообщения, что на американских спутниках связи энергия излучения плутония преобразуется в электричество термопарами из селенида меди и селенида редкоземельного элемента гадолиния.

Примерно в то же время в печать просочились сообщения о том, что обтекатели некоторых зарубежных сверхзвуковых истребителей покрывают эрозионностойкой пленкой селенида цинка.

БРОМ



Начнем статью об этом элементе словами Антуана Жерома Балара, первооткрывателя брома: «Точь-в-точь как ртуть есть единственный металл, который имеет жидкую фазу при комнатной температуре, бром есть единственный жидкий неметалл». «Единственный жидкий неметалл» — жизненно важный элемент.

Элемент из моря

Небольшой французский город Монпелье знаменит своим университетом, старейшим в стране, основанным еще в XIII в. Но еще старше соляной промысел, существовавший в этом городе с незапамятных времен. Солнце испаряло морскую воду из специальных бассейнов, вырытых на берегу, соль кристаллизовалась, ее вычерпывали, а оставшиеся растворы (их называют маточными или просто маточниками) выплескивали обратно в море.

Антуан Жером Балар работал препаратором у профессора Ангада, преподававшего химию в университете и в Фармакологической школе при университете.

Первой самостоятельной темой Балара было исследование соляных маточных растворов и морских прибрежных водорослей.

Прежде всего он нашел в маточниках сернокислый натрий. Открытие не бог весть какое, но именно оно заставило молодого химика предпринять более детальное исследование. Он воздействовал на раствор разными реактивами и установил, что струя газообразного хлора, пропущенная через маточник, придает ему красно-бурую окраску.

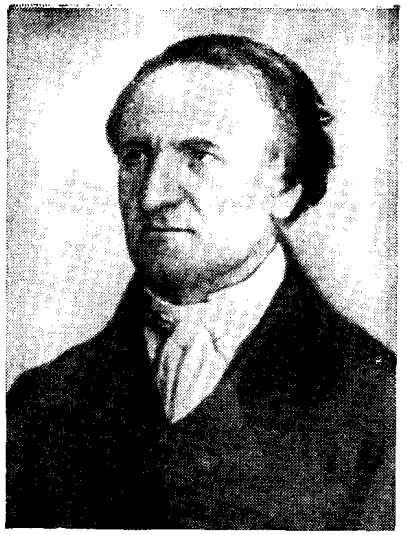
Еще интереснее вел себя щелок, полученный из водорослей. Когда к нему добавляли хлорную воду и крахмал, жидкость делилась на два слоя: желтоватый верхний и синий нижний. Игра цветов говорила о том, что известно сейчас каждому школьнику,— в морской воде есть соли брома и иода, а хлор вытесняет эти элементы. Но в 1825 г. это было в диковинку, несмотря на то что иод уже был открыт.

С подобным раствором уже сталкивался один из современников Балара — знаменитый немецкий химик Юстус Либих. Какая-то фирма прислала ему бутыль с желтоватой жидкостью и просила дать заключение о химическом составе раствора. Однако Либих не стал детально исследовать эту жидкость, решив, что она содержит смесь хлора с иодом и, возможно, их соединения. Он не «учуял» неизвестный еще химический элемент и позже горько раскаивался в этом. «Не может быть большего несчастья для химика,— писал он уже после открытия Балара,— как то, когда он сам не способен освободиться от предвзятых идей, а старается дать всем явлениям, не сходящимся с этими представлениями, объяснения, не основанные на опыте».

Балар тоже не сразу напал на след нового элемента. Вначале он полагал, что окраска верхнего слоя вызвана присутствием соединения хлора с иодом, но все попытки разделить предполагаемое соединение не дали результатов. Тогда Балар экстрагировал окрашивающее вещество из верхнего слоя раствора, восстановил его с помощью пиролюзита MnO_2 и серной кислоты и получил скверно пахнущую тяжелую красно-бурую жидкость. Он определил ее плотность, температуру кипения и некоторые важнейшие химические свойства. После этого сомнений в том, что жидкость — не соединение хлора с иодом, а новый элемент, их аналог, у Балара, видимо, уже не было. Он назвал новый элемент муридом, от латинского muria, что значит рассол, и 30 ноября 1825 г. послал в Парижскую академию наук «сообщение об особом веществе, содержащемся в морской воде».

Для проверки утверждений Балара Академия назначила комиссию в составе трех известных химиков: Луи Никола Воклена, Луи Тенара и Жозефа Гей-Люссака. Все оказалось так, как докладывал молодой химик из Монпелье. Комиссия рекомендовала только изменить название элемента, положив в основу одно из его свойств, как у хлора и иода. Так бром стал бромом. По-гречески βρωμος значит «зловонный».

Вскоре в журнале «Annales de chimie et de physique» была опубликована статья Балара о новом элементе. Новость стала достоянием всех французских химиков, и они, естественно, поспешили поделиться ею с зарубежными коллегами. Вот что писал Йенсу Якобу Берцелиусу Пьер



Антуан Жером Балар (1802—1876) — французский химик, первооткрыватель брома. Самое большое свое открытие Балар сделал в 23 года, будучи препаратором в Фармакологической школе при университете французского города Монпелье. Впоследствии он стал профессором этого университета

Луи Дюлонг: «Он (Балар) получил темно-красное жидкое вещество, кипящее при 47 градусах. Его удельный вес — 3. Сохраняется под серной кислотой. Оно соединяется с металлами и дает нейтральные соединения. Образует несколько летучих соединений».

Почти все в этом письме верно. Лишь более точные измерения плотности и температуры кипения, сделанные позже, дали несколько отличные цифры: 3,18 г/см^3 и 58,8° С.

Бром всюду

Несмотря на значительную распространенность, элемент № 35 относят к рассеянным, и заслуженно. Как примесь, он есть в сотнях минералов, а собственных минералов брома, как говорится, раз два и обчелся. Самый известный из них — бромирит AgBr. В отличие от большинства бромидов, бромистое серебро нерастворимо в воде. Собственных минералов брома мало еще и потому, что его ион очень большой и не может надежно «засесть» в кристаллической решетке вместе с катионами средних размеров.

В почве бром присутствует главным образом в виде ионов, которые путешествуют вместе с грунтовыми водами. Часть земного брома связана в организмах растений

в сложные и большей частью нерастворимые органические соединения. Некоторые растения активно накапливают бром. Это в первую очередь бобовые — горох, фасоль, чечевица — и, конечно, морские водоросли. Ведь именно в море сосредоточена бóльшая часть брома нашей планеты. Есть он и в воде соленых озер, и в подземных «водохранилищах», сопутствующих месторождениям горючих ископаемых, а также калийных солей и каменной соли.

Соленая вода — главный источник брома, добываемого промышленными методами, большей частью сходными с тем методом, которым получал его Балар. Каковы бы ни были особенности того или иного способа добычи брома, из раствора его всегда вытесняют хлором.

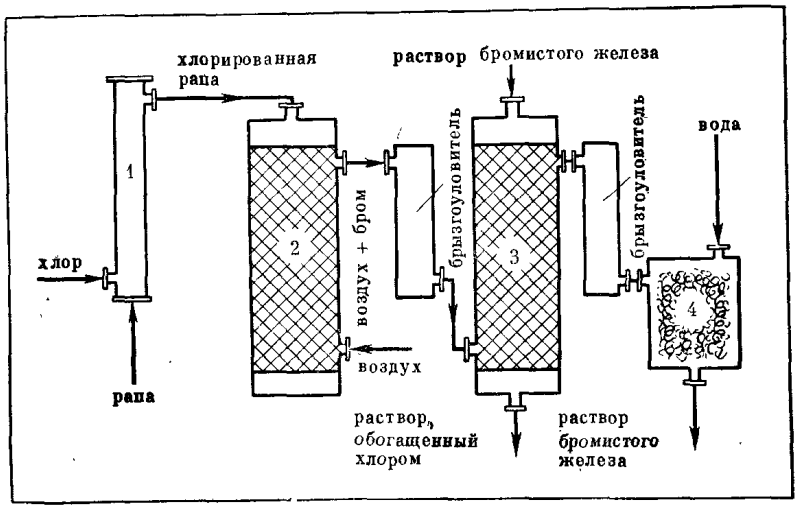


Схема получения брома методом выдувания. Рапу (насыщенную солями озерную или морскую воду) концентрируют и подкисляют серной кислотой, а затем в колонне *1* через нее пропускают хлор. Раствор, содержащий бром, поступает в верхнюю часть башни *2*, заполненной насадкой — небольшими кольцами, сделанными из керамики. Раствор стекает по башне, а навстречу ему движется мощный воздушный поток. Воздух «выдувает» из раствора бром и увлекает его за собой. Эту смесь отправляют в башню *3*, также наполненную насадкой. Эту башню орошают раствором бромистого железа, чтобы очистить бромовоздушную смесь от хлора. В следующей, поглотительной башне *4* бром извлекают из смеси влажной железной стружкой. Образуются темно-бурые кристаллы бромистого железа, из которых потом получают чистый бром и бромистые соли. В последнее время бром из бромовоздушной смеси все чаще извлекают растворами соды и едкого натра. Этот способ извлечения считается более перспективным

Есть бром и в атмосфере. Подсчитано, что ежегодно вместе с морской водой в воздух переходит около 4 млн. т брома, причем содержание этого элемента в воздухе приморских районов всегда больше, чем в районах с резко континентальным климатом.

Море — главный поставщик брома. Довольно много брома в организмах рыб. Он всегда присутствует и в организмах земных животных, не исключая человека. Потребность в броме у разных органов и систем разная. В человеческом организме этот элемент обнаружен в крови, почках, печени и больше всего в мозге. Почему, будет ясно из следующей главы.

Бром лечит

Персонажи многих книг, написанных в прошлом веке, чтобы успокоиться, «принимают бром». Не сам бром, разумеется, а растворы бромистого натрия или бромистого калия. Применять их — как средство от бессонницы, неврастении, переутомления — начали уже лет через десять после открытия элемента № 35. Особенно полезными, по мнению врачей, бромистые препараты оказывались при нарушении нормального соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга. Вот почему мозг концентрирует, накапливает бром: это, если можно так выразиться, его самозащита, способ «авторегулирования» взаимосвязанных процессов.

В наше время растворы бромидов натрия и калия в медицине применяются все реже. Их стали вытеснять броморганические препараты, более эффективные и в отличие от бромидов не раздражающие слизистые оболочки. Сейчас соединения брома используют не только как успокаивающие. Их применяют при лечении некоторых сердечно-сосудистых заболеваний, при язвенной болезни, при эпилепсии. Год от года расширяется бромистый «арсенал» медицины. Как хорошие успокаивающие средства применяют брометон, бромалин, бромурал. Последний используют и как снотворное, а в больших дозах — и для наркоза. Четырехзамещенные бромиды аммония и ксероформ (трибромфенолят висмута) — прекрасные антисептики. Бромом модифицируют даже антибиотики; бромтетрациклин нашел широкое применение в борьбе с инфекциями.

AgBr и фотоэмульсии

Бром и серебро сопутствуют друг другу не только в минералах. Не будет преувеличением сказать, что бромистое серебро — главная соль химико-фотографической промышленности, потому что AgBr по светочувствительности намного превосходит иодид серебра и другие соли. Современные светочувствительные эмульсии на основе AgBr позволяют снимать с выдержкой в одну десятимиллионную долю секунды.

Здесь мы не будем останавливаться на химизме процессов съемки и проявления, адресуя читателей к статье «Серебро», а расскажем коротко о том, как делают фотоматериалы.

Бромид серебра получают обычно из бромистого калия и азотнокислого серебра. Но если готовить это вещество не в водной среде, а в растворе желатины, то оно не выпадет в осадок, а распределится в виде мельчайших крупинок по всей массе желатины. Эту вязкую массу на специальных эмульсионно-поливочных машинах наносят на поверхность прозрачной пленки (на основе триацетата целлюлозы), стеклянных пластин или бумаги. Толщина эмульсионного слоя строго нормирована. Для пленки она может быть равна 2, 7, 10, 15 или 20 мкм, причем по всей поверхности огромного рулона, который потом разрежут на сотни «роликов», толщина эмульсии должна быть неизменной, даже если эмульсию наносят в несколько слоев.

Естественно, что эту операцию проводят в условиях идеальной чистоты, на полностью автоматизированных технологических линиях. Температура и влажность воздуха в помещении также должны быть строго постоянными. И за этим следит автоматика, в противном случае хороших кино- и фотоматериалов не получить.

В каждом квадратном сантиметре эмульсионного слоя в среднем 350 миллионов мельчайших частичек — зерен, а каждое зерно — это миниатюрный кристаллик галогенида серебра, чаще всего бромистого серебра, окруженный желатиновой пленкой. И, видимо, не случайно в название большинства сортов фотобумаги как составляющая входит слово «бром»: «унибром», «бромпортрет» и так далее. Тем самым подчеркивается, что эмульсия этой бумаги содержит бромистое серебро и обладает высокой светочувствительностью.

Справедливости ради упомянем, что в фотографии широко применяется еще одна бромистая соль — бромистый калий. Его вводят в состав фотографических реактивов, чтобы на пленке или отпечатке не было вуали.

Кроме медицины и фотографии

Соединения брома нужны не только медикам и их пациентам, не только фотолюбителям и «киношникам». Многие отрасли промышленности тоже используют соединения элемента № 35.

Бромистый натрий добавляют в дубильные растворы, благодаря чему кожа становится тверже. В качестве катализаторов некоторых процессов органического синтеза используют бромиды алюминия, бериллия, магния. Между прочим, еще в 1884 г. русский химик Г. Г. Густавсон впервые получил комплексные соединения ароматических углеводородов с бромистым алюминием.

Из прозрачных кристаллов бромистого калия делают линзы, великолепно пропускающие инфракрасные лучи. Бактерицидные свойства бромистого калия помогают дольше сохранять овощи и фрукты.

Много «профессий» у бромистого лития. Он предотвращает коррозию в холодильных установках, обезвоживает минеральные масла, помогает кондиционировать воздух.

Текстильщики широко применяют органический краситель броминдиго, с помощью которого получают целую гамму ярких и чистых тонов — от синего до красного. Другое броморганическое соединение — бромхлорметан — отличный огнетушитель, который к тому же не проводит электричества и потому особенно эффективен, когда нужно, например, потушить загоревшуюся проводку. Броморганикой пропитывают древесину, чтобы придать ей бо́льшую стойкость к атмосферным воздействиям, грибкам, плесени.

Для получения большинства этих полезных соединений, прежде всего органических, нужен ядовитый, зловонный, агрессивный, крайне неприятный в общении, но тем не менее незаменимый бром.

ЛЮБОПЫТНЫЙ ФАКТ. В 1946 г. в «Трудах Биогеохимической лаборатории АН СССР» была опубликована статья Л. С. Селиванова, который измерял содержание брома в воздухе и столкнулся с любопытным фактом. Оказалось, что зимой в московском воздухе было больше брома, чем летом. Казалось бы, очень странное явление! Но объяснилось все просто. В то время большинство московских котельных топили углем, а уголь, как известно, образовался из древних растений. Многие растения концентрируют бром, рассеянный в почве, природных водах и атмосфере. По-видимому, этой способностью обладали и те растения, из которых получился каменный уголь. А если так, то дым котельных должен был «обогащать» воздух этим не очень редким, но рассеянным элементом.

Рассеянностью брома частично объясняется тот факт, что бром был открыт лишь в 1825 г., на 14 лет позже своего намного более редкого аналога — иода. Сравните кларки (числа, выражающие содержание элемента в земной коре в весовых процентах) — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-5}$.

ЛИСТЬЯ, КОРНИ И ГРИБЫ. Бром всегда есть в растениях, но разные части растения (листья, стебли, корни) снабжены бромом неодинаково. Зеленые части, как правило, содержат больше брома, чем корни. И еще одна любопытная деталь: довольно много брома в съедобных грибах. В боровиках, подберезовиках, подосиновиках — примерно $1{,}4 \cdot 10^{-3}\%$ элемента № 35.

ПОЧЕМУ У СОБАКИ СЛЮНКИ ТЕКЛИ. Уже более столетия медики пользуются бромистыми препаратами для лечения нервных болезней, однако долгое время механизм действия этих препаратов на нервную систему оставался неизвестным.

Думали, что бромиды понижают возбудимость двигательной сферы головного мозга, уменьшая интенсивность возбудительных процессов в центральной нервной системе. В успокаивающем действии бромистых соединений находили сходство с действием снотворного. Действительно, при введении животному большой дозы бромистого натрия удавалось увеличить порог возбудимости коры головного мозга к действию электрического тока, резким звукам и другим раздражителям. И лишь в 1910 г. один из учеников И. П. Павлова, П. М. Никифоровский, нашел правильное объяснение действию брома на нервную систему.

Был поставлен такой опыт. В течение нескольких дней собаке давали через каждые 5 минут сухой мясной порошок и подсчитывали капли падающей в баллончик слюны. При этом проверяли, как действуют на собаку различные раздражители: телефонный звонок, стук маятника, бульканье воды, вспышка лампочки,— и снова подсчитывали капли слюны. Спустя некоторое время за час до опыта собаку стали подкармливать молоком, смешанным с рас-

твором бромистого натрия. В остальном условия опыта не меняли. С каждым разом железы животного выделяли все меньше и меньше слюны в ответ на раздражение, а спустя месяц выделение слюны в вовсе прекратилось; собака перестала реагировать и на звонок, и на стук, и на свет. Но как только собаке перестали давать бромистые соли, у нее снова «потекли слюнки» при гудении телефона, стуке маятника, вспышке лампочки.

Теперь уже ни у кого не осталось сомнений, что бром не уменьшает возбудимость, а усиливает торможение: в этом и заключается его целительное действие на нервную систему.

Разумеется, злоупотреблять бромными препаратами опасно. Накопление большого количества брома в организме вызывает отравление.

БРОМ-80 И ИЗОМЕРИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР. Бром оказался причастен к одному из важных открытий в области ядерной физики.

Еще в 1921 г. немецкий физик Отто Ган обнаружил две разновидности ядер урана-234. Ядра атомов, безусловно принадлежащих одному и тому же изотопу, вели себя по-разному: одни распадались с периодом полураспада 6,7 часа, другие — всего 1,14 минуты...

Это явление назвали изомерией атомных ядер, но в течение многих лет физики считали утверждение Гана о существовании ядер-изомеров не слишком обоснованным, тем более что других примеров этого явления найти никто не мог. Даже спустя 15 лет известный австрийский физик Лизе Мейтнер говорила на физическом съезде в Париже: «В настоящее время трудно поверить в существование «изомерных атомных ядер», то есть таких ядер, которые при равном атомном весе и равном атомном номере обладают различными радиоактивными свойствами». Мейтнер не знала, что годом раньше в ленинградском Физико-техническом институте молодой еще Игорь Васильевич Курчатов вместе с братом Борисом Васильевичем, Л. И. Русиновым и Л. В. Мысовским наблюдал это явление на искусственно полученных изотопах.

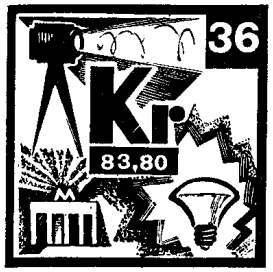
При облучении брома нейтронами они обнаружили, что образуются радиоактивные изотопы с периодами полураспада 18 минут, 4,2 часа (на эти изотопы указывал также Ферми) и 36 часов. А поскольку известны лишь два стабильных изотопа брома ^{79}Br и ^{81}Br, образование трех видов радиоактивных ядер поначалу казалось необъяснимым. Но физики доказали, что у атомов брома-80 есть два «сорта» ядер и тем самым открыли изомерию ядер искусственных изотопов. После этого и само явление получило «права гражданства».

Сейчас известно уже больше 100 ядерных изомеров, а число искусственных изотопов брома достигло 16. Некоторые из них применяют на практике. Так, изотопом бром-82 наряду с кобальтом-60 и натрием-24 лечат некоторые злокачественные опухоли. С помощью того же изотопа (его период полураспада 35,8 часа) исследовали механизм действия бромсодержащих лечебных препаратов. Что же касается стабильных изотопов брома с массовыми числами 79 и 81, то они распространены почти одинаково. Именно поэтому атомный вес элемента № 35 близок к 80, он равен 79,904; легкого изотопа в природном броме немного больше.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. Бром ядовит. Поэтому, работая с ним, нужно быть осторожным. Предельно допустимая концентрация паров брома в воздухе 0,5 мг/м³. Большее (порядка 0,001%) содержание брома в воздухе приводит к головокружению, раздражению слизистых оболочек, кашлю, удушью. При легком отравлении парами брома необходимо дать пострадавшему вдыхать аммиак. Если жидкий бром попал на руки, то во избежание ожогов и медленно заживающих язв его необходимо сразу же смыть большим количеством воды, а еще лучше раствором соды. Затем пораженное место нужно смазать мазью, содержащей бикарбонат натрия.

КТО ЖЕ ОБИДЕЛ БАЛАРА? Из одной популярной книги в другую кочует утверждение, что огорченный тем, что в открытии брома никому неизвестный Антуан Балар опередил самого Юстуса Либиха, Либих воскликнул, что, дескать, не Балар открыл бром, а бром открыл Балара. (Было это утверждение и в первых изданиях «Популярной библиотеки химических элементов»). Однако это неправда или, точнее, не совсем правда. Фраза-то была, но принадлежала она не Ю. Либиху, а Шарлю Жерару, который очень хотел, чтобы кафедру химии в Сорбонне занял Огюст Лоран, а не избранный на должность профессора А. Балар.

КРИПТОН



Впервые криптоном был назван газ, выделенный Уильямом Рамзаем из минерала клевеита. Но очень скоро пришлось это имя снять и элемент «закрыть». Английский спектроскопист Уильям Крукс установил, что газ не что иное, как уже известный по солнечному спектру гелий. Спустя три года, в 1898 г., название «криптон» вновь появилось, его присвоили новому элементу, новому благородному газу.

Открыл его опять же Рамзай, и почти случайно — «шел в дверь, попал в другую». Намереваясь выделить гелий из жидкого воздуха, ученый вначале пошел было по ложному следу: он пытался обнаружить гелий в высококипящих фракциях воздуха. Разумеется, гелия, самого низкокипящего из всех газов, там не могло быть, и Рамзай его не нашел. Зато он увидел в спектре тяжелых фракций желтую и зеленую линии в тех местах, где подобных следов не оставлял ни один из известных элементов.

Так был открыт криптон, элемент, имя которого в переводе с греческого значит «скрытный». Название несколько неожиданное для элемента, который сам шел в руки исследователя.

Родословная криптона

Известно, что гелий, радон, почти весь аргон и, вероятно, неон нашей планеты имеют радиогенное происхождение, т. е. они — продукты радиоактивного распада. А как обстоит дело с криптоном?

Среди известных природных ядерных процессов, порождающих криптон, наибольший интерес представляет самопроизвольное деление ядер урана и тория.

В 1939 г. Г. Н. Флеров и К. А. Петржак установили, что в природе (очень редко) происходит самопроизвольное расщепление ядер урана-238 на два осколка примерно равной массы. Еще реже таким же образом делятся ядра ^{232}Th и ^{235}U. Осколки — это атомы изотопов средней части периодической системы элементов. Будучи неустойчивыми («перегруженными» нейтронами), эти осколки проходят по цепи последовательных бета-распадов. Среди конечных продуктов распада есть и стабильные тяжелые изотопы криптона.

Подсчеты, однако, показывают, что радиоактивный распад (включая деление урана-235 медленными нейтронами) — не главный «изготовитель» криптона. За время существования Земли (если считать его равным 4,5 млрд. лет) эти процессы смогли выработать не более двух-трех десятых процента существующего на нашей планете элемента № 36. Откуда в таком случае основная его масса?

Сегодня на этот вопрос даются два обоснованных, но разных по смыслу ответа.

Часть ученых считает, что земной криптон возник в недрах планеты. Прародителями криптона были трансурановые элементы, некогда существовавшие на Земле, но теперь уже «вымершие». Следы их существования усматривают в том, что в земной коре есть элементы-долгожители нептуниевого радиоактивного ряда (ныне целиком искусственно воссозданного). Другой подобный след — микроколичества плутония и нептуния в земных минералах, хотя они могут быть и продуктами облучения урана космическими нейтронами.

В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что искусственно полученные актиноиды (не все, но многие) — активные «генераторы» криптона. Их ядра самопроизвольно делятся намного чаще, чем ядра атомов урана. Сравните периоды полураспада по спонтанному делению: $8{,}04 \cdot 10^{15}$ лет — для урана-238 и всего 2000 лет — для калифорния-246. А для фермия и менделевия соответствующие периоды полураспада измеряются всего лишь часами.

Иного мнения придерживается другая группа ученых. На их взгляд, земной криптон (как и ксенон) пришел на Землю из Вселенной, в процессе зарождения Земли. Он присутствовал еще в протопланетном облаке, его сорбировала первичная земная материя, откуда он потом, при разогреве планеты, выделился в атмосферу.

Это мнение тоже опирается на факты. В его пользу говорит, в частности, то, что криптон — газ тяжелый, малолетучий и относительно легко конденсирующийся (в отличие от иных компонентов первичной атмосферы) вряд ли смог бы оставить Землю на первых фазах ее формирования.

Кто же прав? Скорее всего, правы обе стороны: криптон нашей планеты, вероятно, представляет собою смесь газов как космического, так и земного происхождения. По данным исследований последних лет, земного намного больше.

Что же представляет собой эта смесь?

Глазами физика и химика

Газообразный криптон в 2,87 раза тяжелее воздуха, а жидкий — в 2,14 раза тяжелее воды. Криптон превращается в жидкость при — 153,9° С, а уже при — 156,6° С он отвердевает. Заметим попутно, что малые температурные интервалы между жидким и твердым состояниями характерны для всех благородных газов. Это свидетельствует о слабости сил межмолекулярного взаимодействия, что вполне естественно: у этих атомов «замкнутые», целиком заполненные электронные оболочки. Молекула криптона одноатомна.

Криптон — первый из тяжелых благородных газов. Такое деление не искусственно. Обратите внимание на большой разрыв между значениями критических величин легких и тяжелых благородных газов. У первых они крайне низки, у вторых значительно выше. Так, точки кипения криптона и гелия разнятся, на 116,1° С. Сильно разнятся и другие важнейшие характеристики. Объяснить это логичнее всего характером сил межмолекулярного взаимодействия: с увеличением молекулярного веса благородного газа резко вырастает сила взаимопритяжения молекул.

Криптон — достаточно редкий и рассеянный газ. На Земле его больше всего в атмосфере — $3 \cdot 10^{-4}$% (по весу). Содержание криптона в атмосфере очень медленно (даже в масштабах геологических эпох) нарастает: криптон «выдыхают» некоторые минералы.

Природный криптон состоит из шести стабильных изотопов: ^{78}Kr, ^{80}Kr, ^{82}Kr, ^{83}Kr, ^{84}Kr и ^{86}Kr. И все они есть в горных породах, природных водах и атмосфере. Обильнее прочих представлен ^{84}Kr, на его долю приходится 56,9% атмосферного криптона.

В ядерных реакциях искусственно получены 18 радиоактивных изотопов криптона с массовыми числами от 72 до 95. Некоторые из этих изотопов нашли применение как радиоактивные индикаторы и генераторы излучения.

Особо важным оказался криптон-85 — почти чистый бета-излучатель с периодом полураспада 10,3 года.

Спектр криптона изобилует линиями во всем видимом диапазоне, особенно в коротковолновой области. Самые яркие линии расположены между 4807 и 5870 Å, оттого в обычных условиях криптон дает зеленовато-голубое свечение.

Благодаря хорошей растворимости в жидкостях организма криптон при парциальном давлении 3,5 атм уже оказывает наркотическое действие на человека.

А теперь о химии криптона.

В атоме криптона 36 электронов, распределенных на четырех энергетических уровнях (оболочках). Это обстоятельство в физическом и отчасти химическом смысле приближает криптон к обычным, «нормальным» газам. Почему?

В атомах тяжелых благородных газов внешние электронные оболочки замкнутые. Но будучи сравнительно отдаленными от ядра, оболочки получают некоторую автономность. Чем тяжелее атомы инертного газа, тем больше их способность объединяться с некоторыми другими атомами.

Химия «инертных» газов (теперь без кавычек не обойтись) — новая область науки. Но возникла она не на голом месте. Еще в первой четверти XX в. ученые наблюдали образование в электрическом разряде ионизированных молекул инертных газов и как будто бы соединений этих газов с другими элементами. Вне разряда эти образования быстро распадались, и первые сообщения о соединениях инертных газов казались малообоснованными.

Позже стали известны кристаллические клатратные* соединения криптона с H_2O, H_2S, SO_2, галогеноводородами, фенолами, толуолом и другими органическими веществами. Они устойчивы даже при комнатной температуре под давлением 2—4 атм. Но еще в 40-х годах советский ученый Б. А. Никитин показал, что в клатратных соединениях связь молекулярная, в них валентные электроны не взаимодействуют.

В 1933 г. Лайнус Полинг, позже дважды лауреат Нобелевской премии, развивая представление о валентных свя-

* Клатратные соединения (или соединения включения) — вещества, занимающие промежуточное положение между твердыми растворами и истинными химическими соединениями.

зях, предсказал возможность существования фторидов криптона и ксенона. Но лишь в 1962 г. было получено первое такое соединение — гексафтороплатинат ксенона. Вслед за тем были синтезированы фториды криптона, ксенона, радона и многочисленные их производные.

Разумеется, соединения криптона и других благородных газов получить не легко. Так, кристаллический KrF_2 был получен в результате воздействия тихого электрического разряда на смесь из фтора, криптона и аргона в молярном отношении 1 : 70 : 200. Условия реакции: давление — 20 мм ртутного столба, температура —минус 183° С.

Свойства дифторида криптона достаточно обычны: при комнатной температуре он неустойчив, но при температуре сухого льда (—78° С) его можно хранить очень долго. И не только хранить, а и исследовать взаимодействие этих бесцветных кристаллов с другими веществами. Дифторид криптона — весьма активный окислитель. Он вытесняет хлор из соляной кислоты и кислород из воды. Реагируя с органическими соединениями, он не только окисляет их — иногда при этом происходит замена хлора на фтор в органической молекуле. Впрочем, многие органические вещества, например этиловый спирт, от соприкосновения с дифторидом криптона воспламеняются. Через фторид криптона получены соединения этого элемента с переходными металлами; во всех этих соединениях есть и фтор. Общая формула таких соединений $KrF^+MeF_6^-$. Исключения составляют соединения мышьяка и сурьмы: $Kr_2F_3^+AsF_6^-$, $Kr_2F_3^+SbF_6^-$ и $KrF^+Sb_2F_{11}^-$. В реакциях с дифторидом криптона как очень сильным окислителем были получены некоторые уникальные неорганические соединения — пентафторид золота AuF_5, гептафторид брома BrF_7, перброматы.

Извлечение из воздуха

Криптон получают из воздуха. Но чтобы получить литр элемента № 36, приходится переработать более миллиона литров воздуха. Тем не менее современные масштабы производства кислорода позволяют попутно извлекать довольно значительное и с каждым годом возрастающие количества криптона.

Как наименее летучие компоненты воздуха, криптон и ксенон скапливаются в самой «теплой» части воздухоразделительного аппарата вместе с жидким кислородом. Из него-то и выделяют элемент № 36.

Ожиженную кислородную фракцию направляют в ректификационную колонну, нижняя часть, или «пристройка», которой (конденсатор) охлаждается жидким азотом. Здесь получается «бедный» криптоновый концентрат, содержащий 0,1—0,2% Kr; этот «бедняк» в 400 раз богаче криптоном, чем исходный кислород.

Прежде чем продолжить ректификацию, «бедный» концентрат очищают от метана, ацетилена и прочих углеводородов. Такая операция необходима, чтобы исключить опасность взрыва на последующих стадиях отделения криптона. Микропримеси углеводородов в воздухе есть всегда. Причины их появления: испарение нефтепродук-

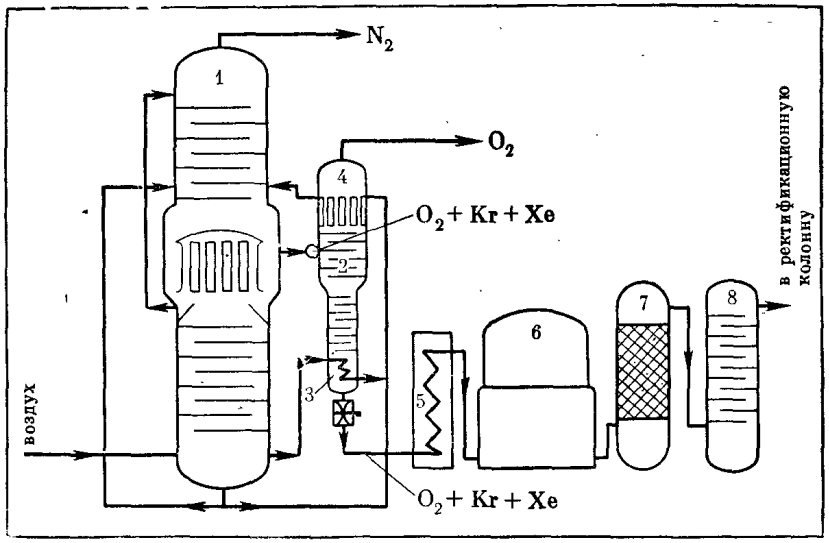


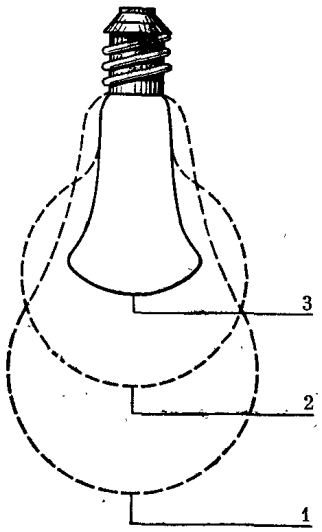
Схема извлечения криптона и ксенона из воздуха. Эти газы получают как ценные побочные продукты при разделении воздуха. Цифрами обозначены: *1* — основной аппарат для разделения воздуха на кислород и азот (он состоит из сочлененных ректификационных колонн: конденсатор нижней колонны служит испарителем верхней); *2* — дополнительная колонна для отделения криптона и ксенона; *3* — испаритель дополнительной колонны *4* — дефлегматор (конденсатор) дополнительной колонны; *5* — испаритель, в который из колонны *2* поступает кубовая жидкость, обогащенная Kr и Xe; *6* — газгольдер; *7* — контактный аппарат, в котором выжигают углеводороды; *8* — абсорбер для поглощения CO_2. Из последней ректификационной колонны выходит газовая смесь, в которой 50—75% криптона и ксенона

тов, утечка природного газа, бактериальный распад органических остатков и, наконец, промышленные выбросы.

В контактных аппаратах при 700° С в присутствии катализатора — CuO или Al_2O_3 — бóльшая часть углеводородов выгорает. Очищенную смесь кислорода и криптона снова превращают в жидкость и отправляют во вторую ректификационную колонну. Здесь получают уже богатый концентрат — в нем 10—20% криптона. Но параллельно опять возрастает содержание углеводородов. И опять смесь переводится в газообразное состояние, и опять следует выжигание углеводородов. Затем весь этот цикл повторяется еще раз.

Окончательная криптоно-ксеноновая смесь содержит 90—98% Kr+Xe. Для тонкой очистки этой смеси остатки кислорода связывают водородом в воду, а примесь азота удаляют, пропуская смесь над стружками магния,— азот реагирует с ним, образуя нитрид.

Последний этап — разделение криптона и ксенона. Жидкую смесь опять превращают в газ и направляют в адсорбер с активированным углем. Здесь при температуре 65—75° С ксенон и некоторое количество криптона поглощаются углем, а выходящий из адсорбера газ содержит по меньшей мере 97% криптона.



Относительные размеры ламп накаливания одинаковой мощности, заполненных азотом (*1*), аргоном (*2*) и криптоном (*3*)

«Светить всегда»

Производство электроламп — главный потребитель криптона. Небольшие грибовидные лампы с криптоновым (или криптоно-ксеноновым) наполнением постепенно теснят лампы аргоно-азотного наполнения, которые в свое время вытеснили пустотные и азотонаполненные лампы.

Достоинства криптона в лампах накаливания очевидны: он в 2,1 раза тяжелее аргона и

почти вдвое хуже проводит тепло. В более плотном газе замедляется распыление раскаленной вольфрамовой нити — это увеличивает стабильность светового потока. Малая же теплопроводность криптона способствует увеличению доли видимого излучения в общем потоке лучистой энергии. Криптоновое наполнение в сравнении с аргоновым повышает мощность ламп на 5—15% и сроки службы на 40—170%. Вдобавок наполовину уменьшается объем колбы.

Криптоном заполняют и газосветные трубки низкого давления — преимущественно рекламные. Используют этот газ и в конструкциях ламп высокого давления. Яркий белый (с розоватым оттенком) свет таких ламп нужен в лакокрасочной и текстильной промышленности, при освещении сцен телевизионных студий, при киносъемках. Некоторые из таких ламп служат мощными источниками инфракрасного излучения.

Главное назначение криптона сегодня — **«светить всегда,** светить везде до дней последних донца...»

САМАЯ ПОСТОЯННАЯ. Еще недавно эталоном метра был платино-иридиевый стержень, хранящийся в Севре близ Парижа. Но с течением времени росла необходимость в точности линейных измерений. Драгоценная палка как эталон уже не удовлетворяла, и в 1960 г. заключили международное соглашение, определяющее метр, как 1 650 763,73 длины волны в вакууме излучения, соответствующего оранжевой линии стабильного изотопа криптон-86.

КРИПТОН — В ЗЕМЛЮ. Развитие ядерной энергетики обострило вопрос захоронения радиоактивных отходов, в том числе и криптона-85. Чтобы исключить выброс его в атмосферу и связанную с этим радиационную опасность, предложено закачивать этот газ под землю в пористые породы. Для этой цели пригодны, в частности, пласты выработанных газовых месторождений. Этот способ применяют на практике с середины 50-х годов.

«АТОМНЫЕ ЛАМПЫ». В 1957 г. на некоторых железных дорогах и рудниках США появились так называемые атомные лампы — предупредительные светящиеся знаки, не нуждающиеся в электропитании. В этих лампах есть радиоизотопы криптона, в основном ^{85}Kr; их излучение вызывает свечение специального состава, нанесенного на внутреннюю поверхность рефлектора. Свет такой лампы виден на расстоянии 500 м.

ЧТО ГОВОРИТ ТЕОРИЯ. Открытие истинных химических соединений криптона, ксенона и радона не повлекло за собой коренной ломки наших представлений о химической связи. Сдвинулись лишь акценты. Вот, в общих чертах, две трактовки связи в молекуле дифторида криптона. При контакте с таким активным партнером как фтор, электроны атома криптона переходят с *p*-орбитали на вакантную *d*-орбиталь; это ведет к образованию гибридной *pd*-орбитали, возникает ковалентная связь между «партнерами».

Вторая трактовка: *p*-орбиталь атома криптона, несущая два электрона, вступает во взаимодействие с двумя одноэлектронными орбиталями атома фтора. Возникает смешанная ковалентно-ионная делокализованная связь.

РУБИДИЙ



С первого взгляда рубидий не производит особого впечатления. Правда, его демонстрируют не на черном бархате, а в запаянной и предварительно вакуумированной стеклянной ампуле. Своим внешним видом — блестящей серебристо-белой поверхностью этот щелочной металл напоминает большинство других металлов. Однако при более близком знакомстве выявляется ряд присущих ему необычайных, подчас уникальных особенностей.

Так, стоит лишь несколько минут подержать в руках ампулу с рубидием, как он превращается в полужидкую массу — ведь температура плавления рубидия всего 39° С.

Атомная масса рубидия средняя между атомными массами меди и серебра, но его свойства резко отличны от свойств металлов-«соседей». Впрочем, этого следовало ожидать, если учесть местоположение рубидия в периодической системе. Прежде всего он легок (плотность 1,5 г/см^3) и плохо проводит электрический ток. Но самое примечательное — это его исключительная химическая активность. В вакууме рубидий хранят не зря — на воздухе он моментально воспламеняется. При этом образуются соединения с высоким содержанием кислорода — перекиси и надперекиси рубидия. Не менее жадно (с воспламенением) соединяется он с хлором и другими галогенами, а с серой и фосфором — даже со взрывом.

Вообще рубидий вступает в реакцию почти со всеми элементами; в литературе описаны его соединения с водородом и азотом (гидриды и нитриды), с бором и кремнием (бориды и силициды), с золотом, кадмием и ртутью (ауриды, кадмиды, меркуриды) и многие другие.

При обычной температуре рубидий разлагает воду столь бурно, что выделяющийся водород тут же воспламеняется. При 300° С его пары разрушают стекло, вытесняя из него кремний.

Известно, что многие металлы обладают фотоэлектрическими свойствами. Свет, попадающий на катоды, изготовленные из этих металлов, возбуждает в цепи электрический ток. Но если в случае платины, например, для этого



Роберт Вильгельм Бунзен (1811—1899) — немецкий химик и изобретатель, один из первооткрывателей рубидия и цезия. Рубидий открыт Бунзеном и Кирхгофом в 1861 г. методом спектрального анализа, разработанным этими учеными

требуются лучи с очень малой длиной волны, то у рубидия, напротив, фотоэффект наступает под действием наиболее длинных волн видимого спектра — красных. Это значит, что для возбуждения тока в рубидиевом фотоэлементе требуются меньшие затраты энергии. В этом отношении рубидий уступает только цезию, который чувствителен не только к световым, но и к невидимым инфракрасным лучам.

Исключительно высокая активность рубидия проявляется и в том, что один из его изотопов — ^{87}Rb (а на его долю приходится 27,85% природных запасов рубидия) — радиоактивен: он самопроизвольно испускает электроны (бета-лучи) и превращается в изотоп стронция с периодом полураспада в 50—60 млрд. лет.

Около 1% стронция образовалось на Земле именно этим путем, и если определить соотношение изотопов стронция и рубидия с атомной массой 87 в какой-либо горной породе, то можно с большой точностью вычислить ее возраст.

Такой метод пригоден применительно к наиболее древним породам и минералам. С его помощью установлено, например, что самые старые скалы американского континента возникли 2100 млн. лет тому назад.

Как видите, у этого внешне непритязательного серебристо-белого металла есть немало интересных свойств.

Густав Роберт Кирхгоф (1824—1887) — немецкий физик и химик, один из первооткрывателей рубидия и цезия. Широко известны работы Кирхгофа в области физики. Им открыт один из основных законов оптики, носящий его имя



Почему его назвали рубидием? Rubidus — по-латыни «красный». Казалось бы, это имя скорее подходит меди, чем очень обыкновенному по окраске рубидию. Но не будем спешить с выводами.

Это название было дано элементу № 37 его первооткрывателями Кирхгофом и Бунзеном. Сто с лишним лет назад, изучая с помощью спектроскопа различные минералы, они заметили, что один из образцов лепидолита, присланный из Розены (Саксония), дает особые линии в темно-красной области спектра. Эти линии не встречались в спектрах ни одного известного вещества. Вскоре аналогичные темно-красные линии были обнаружены в спектре осадка, полученного после испарения целебных вод из минеральных источников Шварцвальда. Естественно было предположить, что эти линии принадлежат какому-то новому, до того неизвестному элементу. Так в 1861 г. был открыт рубидий. Но содержание его в опробованных образцах было ничтожным, и, чтобы извлечь мало-мальски ощутимые количества, Бунзену пришлось выпарить свыше 40 $м^3$ минеральных вод. Из упаренного раствора он осадил смесь хлороплатинатов калия, рубидия и цезия. Для отделения рубидия от его ближайших родственников (и особенно от большого избытка калия) ученый подверг осадок многократной фракциони-

рованной кристаллизации и получил из наименее растворимой фракции хлориды рубидия и цезия. Бунзен перевел их затем в карбонаты и тартраты (соли винной кислоты), что позволило еще лучше очистить рубидий и освободить его от основной массы цезия. Огромный труд и незаурядная изобретательность принесли свои плоды: Бунзену удалось разрешить весьма сложный вопрос и получить не только отдельные соли рубидия, но и сам элемент.

Металлический рубидий был впервые получен при восстановлении сажей кислого тартрата. В настоящее время наилучший способ извлечения рубидия — восстановление его хлорида металлическим кальцием. Реакцию ведут в железной пробирке, помещенной в трубчатый кварцевый прибор. В вакууме при 700—800° С рубидий отдает кальцию свой хлор, а сам возгоняется. Его пары собираются в специальном отростке прибора; там они охлаждаются, после чего весь отросток с заключенным в нем рубидием отпаивают. После повторной перегонки в вакууме при 365° С можно получить металлический рубидий высокой степени чистоты.

Сколько рубидия на земном шаре и где он встречается? На последний вопрос ответить легче: практически везде; а вот на первый ответы довольно противоречивы. Разные исследователи называют разные цифры. Сейчас принято считать, что содержание рубидия в земной коре составляет $1{,}5 \cdot 10^{-2}\%$. Это больше, чем у таких известнейших металлов, как медь, цинк, олово, свинец. Но выделить рубидий значительно сложнее, чем олово или свинец, и дело не только в большой химической активности элемента № 37. Беда в том, что рубидий не образует скоплений, у него нет собственных минералов. Он крайне рассеян и встречается вместе с другими щелочными металлами, всегда сопутствуя калию.

Рубидий обнаружен в очень многих горных породах и минералах, но его концентрация там крайне низка. Только лепидолиты содержат несколько больше Rb_2O, иногда 0,2%, а изредка и до 1—3%. Соли рубидия растворены в воде морей, океанов и озер. Концентрация их и здесь очень невелика, в среднем порядке 100 мкг/л. Значит, в мировом океане рубидия в сотни раз меньше, чем в земной коре. Впрочем, в отдельных случаях содержание рубидия в воде выше: в Одесских лиманах оно оказалось равным 670 мкг/л, а в Каспийском море — 5700 мкг/л. Повышенное содержание рубидия обнаружено и в некоторых минеральных источниках Бразилии.

Рубидий найден в морских водорослях, в чае, кофе, в сахарном тростнике и табаке: в золе табачных листьев оказалось до 0,004% рубидия (а калия в них в 1000 раз больше).

Из морской воды рубидий перешел в калийные соляные отложения, главным образом в карналлиты. В страссфуртских и соликамских карналлитах содержание рубидия колеблется в пределах от 0,037 до 0,15%. Минерал карналлит — сложное химическое соединение, образованное хлоридами калия и магния с водой; его формула $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Рубидий дает соль аналогичного состава $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, причем обе соли — калиевая и рубидиевая — имеют одинаковое строение и образуют непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизуясь совместно. Карналлит хорошо растворим в воде, потому «вскрытие» минерала не представляет большого труда. Сейчас разработаны и описаны в литературе вполне рациональные и экономичные методы извлечения рубидия из карналлита, попутно с другими элементами.

Мощные залежи карналлита, несомненно,— один из наиболее перспективных источников рубидиевого сырья. Хотя концентрация рубидия здесь и невелика, но общие запасы солей таковы, что количество рубидия изменяется миллионами тонн.

Где применяется рубидий? Куда он идет и какую пользу приносит? Увы, читатель! Послужной список рубидия невелик. Мировое производство этого металла ничтожно (несколько десятков килограммов в год), а стоимость непомерно велика: 2,5 доллара за 1 г. Объясняется это главным образом ничтожными запасами рубидия в основных капиталистических странах. И все-таки совершенно «безработным» элементом его не назовешь.

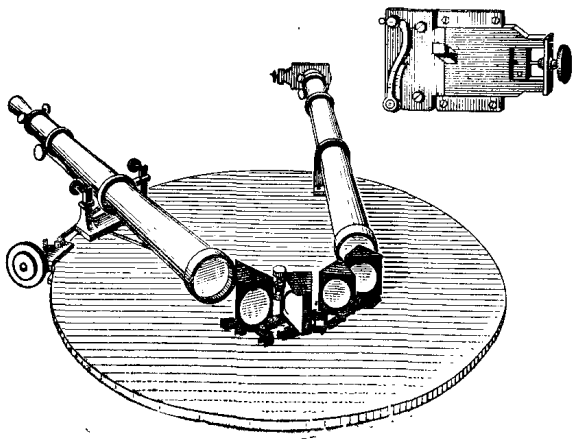
Рубидиевые препараты иногда применяются в медицине как снотворные и болеутоляющие средства, а также при лечении некоторых форм эпилепсии. Отдельные его соединения используются в аналитической химии как специфические реактивы на марганец, цирконий, золото, палладий и серебро. Сам металл изредка употребляют для изготовления фотоэлементов, но по чувствительности и диапазону действия рубидиевые фотокатоды уступают некоторым другим, в частности цезиевым.

Между тем исследования, проведенные учеными различных стран, показали, что рубидий и его соединения обладают многими практически ценными качествами. Среди них первостепенное значение имеет каталитическая активность.

Еще в 1921 г. немецкие химики Фишер и Тропш нашли, что карбонат рубидия — превосходный компонент катализатора для получения синтетической нефти — синтола. Синтолом была названа смесь спиртов, альдегидов и кетонов, образующаяся из водяного газа (смеси водорода с окисью углерода) при 410° С и давлении 140—150 атм в присутствии специального катализатора. После добавления бензола эту смесь можно было использовать в качестве моторного топлива. Катализатором служила железная стружка, пропитанная гидроокисью калия. Но если калий заменить рубидием, то эффективность процесса значительно повышается. Во-первых, выход маслянистых продуктов и высших спиртов становится вдвое больше; во-вторых, рубидиевый катализатор (в отличие от калиевого) не покрывается сажей и поэтому сохраняет свою первоначальную активность значительно дольше.

Позднее были запатентованы специальные катализаторы с рубидием для синтеза метанола и высших спиртов, а также стирола и бутадиена. Исходными продуктами служили: в первом случае — водяной газ, во втором — этилбензол и бутиленовая фракция нефти.

Спектроскоп Бунзена и Кирхгофа



Стирол и бутадиен — исходные вещества для получения синтетического каучука и поэтому их производство занимает видное место в химической промышленности высокоразвитых стран. Обычно катализаторами здесь служат окислы железа с примесью окислов других металлов, главным образом меди, цинка, хрома, марганца или магния, пропитанные солями калия.

Но если вместо калия ввести в состав катализатора до 5% карбоната рубидия, то скорость реакции удваивается. Кроме того, значительно повышается так называемое селективное действие катализатора и его устойчивость, т. е. процесс идет в желаемом направлении, без образования побочных продуктов, а катализатор служит дольше и не требует частой смены.

В последние годы предложены катализаторы, содержащие в том или ином виде рубидий, для гидрогенизации, дегидрогенизации, полимеризации и некоторых других реакций органического синтеза. Так, например, металлический рубидий облегчает процесс получения циклогексана из бензола. В этом случае процесс идет при значительно более низких температурах и давлениях, чем при активации его натрием или калием, и ему почти не мешают «смертельные» для обычных катализаторов яды — вещества, содержащие серу.

Карбонат рубидия оказывает положительное действие на процесс полимеризации аминокислот; с его помощью получены синтетические полипептиды с молекулярной массой до 40 000, причем реакция протекает без инерции, моментально.

Очень интересное исследование было проведено в США в связи с работами по изысканию новых видов авиационного топлива. Было найдено, что тартрат рубидия может быть катализатором при окислении сажи окислами азота, значительно снижая температуру этой реакции по сравнению с солями калия.

По некоторым данным, рубидий ускоряет изотопный обмен ряда элементов. В частности, его способность непосредственно соединяться как с водородом, так и с дейтерием может быть использована для получения тяжелого водорода, так как дейтерид рубидия обладает бóльшей летучестью, чем обычный гидрид. Не исключено, что гидрид и особенно борогидриды рубидия смогут быть применены в качестве высококалорийных добавок к твердым топливам.

Известно, что соединения рубидия с сурьмой, висмутом, теллуром, пригодные для изготовления фотокатодов, обладают полупроводниковыми свойствами, а его однозамещенные фосфаты и арсенаты могут быть получены в виде пьезоэлектрических кристаллов.

Наконец у эвтектических * смесей хлоридов рубидия с хлоридами меди, серебра или лития электрическое сопротивление падает с повышением температуры столь резко, что они могут стать весьма удобными термисторами в различных электрических установках, работающих при температуре 150—290° С.

Таков далеко не полный перечень тех возможностей, которыми располагает рубидий...

На Северном Урале среди дремучих лесов расположен старинный русский город Соликамск. За годы Советской власти на высоком берегу Камы, вблизи старого Соликамска, вырос новый современный город. Здесь находится одна из первых шахт Соликамского калийного комбината. Спускаясь в эту шахту, попадаешь на довольно широкую площадку, чем-то напоминающую станцию метро. Здесь так же светло и уютно, а стены «облицованы» блестящим, как мрамор, калийно-натриевым минералом сильвинитом. Сильвинит окрашен в различные цвета: то он снежно-белый (чистейший сильвин — хлорид калия), то переливается всеми оттенками от светло-розового до почти красного и от светло-голубого до темно-синего. Он пронизан прозрачными и бесцветными кристаллами хлорида натрия. Но среди них иногда попадаются крупные блестящие и совершенно черные кубики.

Откуда взялась поваренная соль черного цвета?

Полагают, что это — почерк рубидия, что хлорид натрия почернел под действием радиоактивных излучений ^{87}Rb. Так рубидий напоминает о себе, дает знать о своем существовании.

НЕ ТОЛЬКО СПЕКТРОГРАФИСТЫ. Первооткрыватели рубидия и цезия немецкие ученые Р. Бунзен и Г. Кирхгоф прославились не только как создатели спектрального анализа. Каждому из них принадлежит немало и интересных работ и открытий.

КИРХГОФ. Густав Роберт Кирхгоф — физик с мировым именем. Он установил закономерности течения электрического тока в разветвленных цепях, ввел в физику понятие абсолютно черного тела, сформулировал основной закон теплового излучения.

В 1861 г. Кирхгоф установил, что Солнце состоит из раскаленной жидкой массы, окруженной атмосферой паров, и высказал правильные предположения о химическом составе этих паров.

Всю жизнь Кирхгоф был убежденным материалистом.

Спектральный анализ, основы которого заложены Кирхгофом и Бунзеном, стал важнейшим физико-химическим методом научных исследований. Он широко применяется и в наше время.

БУНЗЕН. Роберт Вильгельм Бунзен — выдающийся немецкий химик XIX в. Первой крупной работой Бунзена было исследование органических соединений мышьяка. В 1841 г. он изобрел угольно-цинковый гальванический элемент, электродвижущая сила которого достигала 1,7 в. По тем временам это был самый мощный гальванический элемент. Используя батарею таких элементов, Бунзен получил электролизом из расплавов солей магний, кальций, литий, стронций, барий.

Много внимания уделял ученый определению физических констант важнейших веществ. Он разработал точные методы газового анализа, изобрел и усовершенствовал многие лабораторные приборы и оборудование. Газовыми горелками и колбами Бунзена для фильтрования до сих пор пользуются в лабораториях всего мира.

Бунзен был самоотверженно предан науке. Работая с мышьяком, он тяжело отравился, во время одного из взрывов в лаборатории потерял глаз.

Заслуги ученого были признаны всем миром. В 1862 г. Российская Академия наук избрала его иностранным членом-корреспондентом.

* Эвтектикой называется наиболее легкоплавкий состав из двух (или нескольких) веществ, взятых в определенном соотношении.

СТРОНЦИЙ



Еще задолго до открытия стронция его нерасшифрованные соединения применяли в пиротехнике для получения красных огней. И до середины 40-х годов нашего века стронций был прежде всего металлом фейерверков, потех и салютов. Атомный век заставил взглянуть на него по-иному. Во-первых, как на серьезную угрозу всему живому на Земле; во-вторых, как на материал, могущий быть очень полезным при решении серьезных проблем медицины и техники. Но об этом позже, а начнем с истории «потешного» металла, с истории, в которой встречаются имена многих больших ученых.

Четырежды открытая «земля»

В 1764 г. в свинцовом руднике близ шотландской деревни Стронциан был найден минерал, который назвали стронцианитом. Долгое время его считали разновидностью флюорита CaF_2 или витерита $BaCO_3$, но в 1790 г. английские минералоги Кроуфорд и Крюикшенк проанализировали этот минерал и установили, что в нем содержится новая «земля», а говоря нынешним языком, окисел.

Независимо от них тот же минерал изучал другой английский химик — Хоп. Придя к таким же результатам, он объявил, что в стронцианите есть новый элемент — металл стронций.

Видимо, открытие уже «витало в воздухе», потому что почти одновременно сообщил об обнаружении новой «земли» и видный немецкий химик Клапрот.

В те же годы на следы «стронциановой земли» натолкнулся и известный русский химик — академик Товий Егорович Ловиц. Его издавна интересовал минерал, известный под названием тяжелого шпата. В этом минерале (его состав $BaSO_4$) Карл Шееле открыл в 1774 г. окись нового элемента бария. Не знаем, отчего Ловиц был неравнодушен именно к тяжелому шпату; известно только, что ученый, открывший адсорбционные свойства угля и сделавший еще много в области общей и органической химии,

коллекционировал образцы этого минерала. Но Ловиц не был просто собирателем, вскоре он начал систематически исследовать тяжелый шпат и в 1792 г. пришел к выводу, что в этом минерале содержится неизвестная примесь. Он сумел извлечь из своей коллекции довольно много — больше 100 г новой «земли» и продолжал исследовать ее свойства. Результаты исследования были опубликованы в 1795 г. Ловиц писал тогда: «Я был приятно поражен, когда прочел... прекрасную статью г-на профессора Клапрота о стронциановой земле, о которой до этого имелось очень неясное представление... Все указанные им свойства солекислых и селитрокислых средних солей во всех пунктах совершеннейшим образом совпадают со свойствами моих таких же солей... Мне оставалось только проверить... замечательное свойство стронциановой земли — окрашивать спиртовое пламя в карминово-красный цвет, и, действительно, моя соль... обладала в полной мере этим свойством».

Так почти одновременно несколько исследователей в разных странах вплотную подошли к открытию стронция. Но в элементном виде его выделили лишь в 1808 г.

Выдающийся ученый своего времени Хэмфри Дэви понимал уже, что элемент стронциановой земли должен быть, по-видимому, щелочноземельным металлом, и получил его электролизом, т. е. тем же способом, что и кальций, магний, барий. А если говорить конкретнее, то первый в мире металлический стронций был получен при электролизе его увлажненной гидроокиси. Выделявшийся на катоде стронций мгновенно соединялся с ртутью, образуя амальгаму. Разложив амальгаму нагреванием, Дэви выделил чистый металл.

Металл этот белого цвета, не тяжелый (плотность 2,6 г/см^3), довольно мягкий, плавящийся при 770° С. По химическим свойствам он типичный представитель семейства щелочноземельных металлов. Сходство с кальцием, магнием, барием настолько велико, что в монографиях и учебниках индивидуальные свойства стронция, как правило, не рассматриваются — их разбирают на примере кальция или магния.

И в области практических применений эти металлы не раз заступали дорогу стронцию, потому что они более доступны и дешевы. Так произошло, например, в сахарном производстве. Когда-то один химик обнаружил, что с по-

мощью дисахарата стронция ($C_{12}H_{22}O_4 \cdot 2SrO$), нерастворимого в воде, можно выделять сахар из мелассы. Внимание к стронцию сразу же возросло, получать его стали больше, особенно в Германии и Англии. Но скоро другой химик нашел, что аналогичный сахарат кальция тоже нерастворим. И интерес к стронцию тут же пропал. Выгоднее ведь использовать дешевый, чаще встречающийся кальций.

Это не значит, конечно, что стронций совсем «потерял свое лицо». Есть качества, которые отличают и выделяют его среди других щелочноземельных металлов. О них-то мы и расскажем подробнее.

Металл красных огней

Так называл стронций академик А. Е. Ферсман. Действительно, стоит бросить в пламя щепотку одной из летучих солей стронция, как пламя тотчас окрасится в яркий карминово-красный цвет. В спектре пламени появятся линии стронция.

Попробуем разобраться в сущности этого простейшего опыта. На пяти электронных оболочках атома стронция 38 электронов. Заполнены целиком три ближайшие к ядру оболочки, а на двух последних есть «вакансии». В пламени горелки электроны термически возбуждаются и, приобретая более высокую энергию, переходят с нижних энергетических уровней на верхние. Но такое возбужденное состояние неустойчиво, и электроны возвращаются на более выгодные нижние уровни, выделяя при этом энергию в виде световых квантов. Атом (или ион) стронция излучает преимущественно кванты с такими частотами, которые соответствуют длине красных и оранжевых световых волн. Отсюда карминово-красный цвет пламени.

Это свойство летучих солей стронция сделало их незаменимыми компонентами различных пиротехнических составов. Красные фигуры фейерверков, красные огни сигнальных и осветительных ракет — «дело рук» стронция.

Чаще всего в пиротехнике используют нитрат $Sr(NO_3)_2$, оксалат SrC_2O_4 и карбонат $SrCO_3$ стронция. Нитрату стронция отдают предпочтение: он не только окрашивает пламя, но и одновременно служит окислителем. Разлагаясь в пламени, он выделяет свободный кислород:

$$Sr(NO_3)_2 \rightarrow SrO + N_2 + 2{,}5O_2.$$

Окись стронция SrO окрашивает пламя лишь в розовый цвет. Поэтому в пиротехнические составы вводят хлор в том или ином виде (обычно в виде хлорорганических соединений), чтобы его избыток сдвинул равновесие реакции вправо:

$$2SrO + Cl_2 \rightleftarrows 2SrCl + O_2.$$

Излучение монохлорида стронция SrCl интенсивнее и ярче излучения SrO. Кроме этих компонентов, в пиротехнические составы входят органические и неорганические горючие вещества, назначение которых — давать большое неокрашенное пламя.

Рецептов красных огней довольно много. Приведем для примера два из них. Первый: $Sr(NO_3)_2$ — 30%, Mg — 40%, смолы — 5%, гексахлорбензола — 5%, перхлората калия $KClO_4$ — 20%. Второй: хлората калия $KClO_3$ — 60%, SrC_2O_4 — 25%, смолы — 15%. Такие составы приготовить несложно, но следует помнить, что любые, даже самые проверенные, пиротехнические составы требуют «обращения на вы». Самодеятельная пиротехника опасна...

Стронций, глазурь и эмаль

Первые глазури появились чуть ли не на заре гончарного производства. Известно, что еще в IV тысячелетии до н. э. ими покрывали изделия из глины. Заметили, что если покрыть гончарные изделия взвесью тонкоизмельченных песка, поташа и мела в воде, а затем высушить их и отжечь в печи, то грубый глиняный порошок покроется тонкой пленкой стекловидного вещества и станет гладким, блестящим. Стекловидное покрытие закрывает поры и делает сосуд непроницаемым для воздуха и влаги. Это стекловидное вещество и есть глазурь. Позже изделия из глины стали сначала покрывать красками, а затем глазурью. Оказалось, что глазурь довольно долго не дает краскам тускнеть и блекнуть. Еще позже глазури пришли в фаянсовое и фарфоровое производство. В наши дни глазурью покрывают керамику и металл, фарфор и фаянс, различные строительные изделия.

Какова же здесь роль стронция?

Чтобы ответить на этот вопрос, придется еще раз обратиться к истории. Основу глазурей составляют различные окислы. Издавна известны щелочные (поташные) и свин-

цовые глазури. Основу первых составляют окислы кремния, щелочных металлов (K и Na) и кальция. Во вторых присутствует еще и окись свинца. Позже стали широко использовать глазури, содержащие бор. Добавки свинца и бора придают глазурям зеркальный блеск, лучше сохраняют подглазурные краски. Однако соединения свинца ядовиты, а бор дефицитен.

В 1920 г. американец Хилл впервые применил матовую глазурь, в состав который входили окислы стронция (система Sr — Ca — Zn). Однако этот факт остался незамеченным, и только в годы второй мировой войны, когда свинец стал особо дефицитным, вспомнили об открытии Хилла. И хлынула лавина исследований: в разных странах появились десятки (!) рецептур стронциевых глазурей. Предпринимались попытки и здесь заменить стронций кальцием, но кальциевые глазури оказались неконкурентоспособными.

Стронциевые глазури не только безвредны, но и доступны (карбонат стронция $SrCO_3$ в 3,5 раза дешевле свинцового сурика). Все положительные качества свинцовых глазурей свойственны и им. Более того, изделия, покрытые такими глазурями, приобретают дополнительную твердость, термостойкость, химическую стойкость.

На основе окислов кремния и стронция готовят также эмали — непрозрачные глазури. Непрозрачными их делают добавки окислов титана и цинка. Изделия из фарфора, особенно вазы, часто украшают глазурью «кракле». Такая ваза словно покрыта сеткой окрашенных трещин. Основа технологии «кракле» — разные коэффициенты термического расширения глазури и фарфора. Фарфор, покрытый глазурью, обжигают при температуре 1280—1300° С, затем температуру снижают до 150—220° С и еще не до конца остывшее изделие опускают в раствор красящих солей (например, солей кобальта, если нужно получить черную сетку). Эти соли заполняют возникающие трещины. После этого изделие сушат и вновь нагревают до 800—850° С — соли плавятся в трещинах и герметизируют их. Глазурь «кракле» популярна и широко распространена во многих странах мира. Произведения декоративно-прикладного искусства, выполненные в этой манере, ценят любители.

Остается добавить, что использование стронциевых безборных глазурей дает большой экономический эффект.

Стронций радиоактивный

Еще одна особенность стронция, резко выделяющая его среди щелочноземельных металлов,— существование радиоактивного изотопа стронция-90, который волнует биофизиков, физиологов, радиобиологов, биохимиков и просто химиков уже давно.

В результате цепной ядерной реакции из атомов плутония и урана образуются около 200 радиоактивных изотопов. Большинство из них короткоживущие. Но в тех же процессах рождаются и ядра стронция-90, период полураспада которого 27,7 года. Стронций-90 — чистый бета-излучатель. Это значит, что он испускает потоки энергичных электронов, которые действуют на все живое на сравнительно небольших расстояниях, но очень активно. Стронций как аналог кальция активно участвует в обмене веществ и вместе с кальцием откладывается в костной ткани.

Стронций-90, а также образующийся при его распаде дочерний изотоп иттрий-90 (с периодом полураспада 64 часа, излучает бета-частицы) поражают костную ткань и, самое главное, особо чувствительный к действию радиации костный мозг. Под действием облучения в живом веществе происходят химические изменения. Нарушаются нормальная структура и функции клеток. Это приводит к серьезным нарушениям обмена веществ в тканях. А в итоге развитие смертельно опасных болезней — рака крови (лейкемия) и костей. Кроме того, излучение действует на молекулы ДНК и, следовательно, влияет на наследственность. Влияет пагубно.

Содержание стронция-90 в человеческом организме находится в прямой зависимости от общей мощности взорванного атомного оружия. Он попадает в организм при вдыхании радиоактивной пыли, образующейся в процессе взрыва и разносимой ветром на большие расстояния. Другим источником заражения служат питьевая вода, растительная и молочная пища. Но и в том и в другом случаях природа ставит естественные препоны на пути стронция-90 в организм. В тончайшие структуры дыхательных органов могут попасть лишь частицы величиной до 5 мкм, а таких частиц при взрыве образуется немного. Во-вторых, стронций при взрыве выделяется в виде окиси SrO, растворимость которой в жидкостях организма весьма

ограничена. Проникновению стронция через пищевую систему препятствует фактор, который называют «дискриминацией стронция в пользу кальция». Он выражается в том, что при одновременном присутствии кальция и стронция организм предпочитает кальций. Соотношение Ca : Sr в растениях вдвое больше, чем в почвах. Далее, в молоке и сыре содержание стронция в 5—10 раз меньше, чем в траве, идущей на корм скоту.

Однако целиком полагаться на эти благоприятные факторы не приходится — они способны лишь в какой-то степени предохранить от стронция-90. Не случайно до тех пор, пока не были запрещены испытания атомного и водородного оружия в трех средах, число пострадавших от стронция росло из года в год.

Но те же страшные свойства стронция-90 — и мощную ионизацию, и большой период полураспада — удалось обратить на благо человека.

Радиоактивный стронций нашел применение в качестве изотопного индикатора при исследовании кинетики различных процессов. Именно этим методом в опытах с животными установили, как ведет себя стронций в живом организме: где преимущественно он локализуется, каким образом участвует в обмене веществ и так далее.

Тот же изотоп применяют в качестве источника излучения при лучевой терапии. Аппликаторами со стронцием-90 пользуются при лечении глазных и кожных болезней.

Препараты стронция-90 применяют также в дефектоскопах, в устройствах для борьбы со статическим электричеством, в некоторых исследовательских приборах, в атомных батареях.

Нет открытий принципиально вредных — все дело в том, в чьих руках окажется открытие. История радиоактивного стронция — тому подтверждение.

СТРОНЦИЙ В ПРИРОДЕ. Содержание стронция в земной коре довольно велико — $3{,}4 \cdot 10^{-2}$%. Чаще всего он присутствует как примесь в различных кальциевых минералах. Всего известно более 25 минералов, содержащих стронций. Собственно стронциевых из них два: целестин $SrSO_4$ и стронцианит $SrCO_3$. Еще недавно только эти минералы имели промышленное значение как источники стронция и его солей. В Советском Союзе месторождения этих минералов найдены в Архангельской области, Верхнем и Среднем

Поволжье, Башкирии, Якутии, Таджикистане, Крыму. За рубежом основные запасы стронциевых руд находятся в Англии, Испании, ФРГ, ГДР, США, Мексике, Пакистане.

СТРОНЦИЙ И ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ. Стронций способен накапливаться в живом организме. По данным академика А. П. Виноградова, среднее содержание стронция в живом веществе равно 0,002%. Некоторые морские организмы аккумулируют стронций из морской воды (там его 0,013%). Известны радиолярии, скелет которых целиком состоит из $SrSO_4$. Минерал целестин, имеющий такой же состав, встречается в осадочных породах и образуется как продукт химического осаждения из вод замкнутых бассейнов. В «Воспоминаниях о камне» академик А. Е. Ферсман рассказал историю о том, как за миллионы лет из бесцветных иголочек морских звезд акантарий выросли сказочно красивые голубые кристаллы целестина (лат. cellestis — небесно-голубой).

КАК ПОЛУЧАЮТ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СТРОНЦИЙ. Металлический стронций сейчас получают алюмотермическим способом. Окись SrO смешивают с порошком или стружкой алюминия и при температуре 1100—1150° С в электровакуумной печи (давление 0,01 мм ртутного столба) начинают реакцию

$$4SrO + 2Al \longrightarrow 3Sr + Al_2O_3 \cdot SrO.$$

Электролиз соединений стронция (метод, которым пользовался еще Дэви) менее эффективен.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОНЦИЯ. Стронций — активный металл. Это препятствует его широкому применению в технике. Но, с другой стороны, высокая химическая активность стронция позволяет использовать его в определенных областях народного хозяйства. В частности, его применяют при выплавке меди и бронз — стронций связывает серу, фосфор, углерод и повышает текучесть шлака. Таким образом, стронций способствует очистке металла от многочисленных примесей. Кроме того, добавка стронция повышает твердость меди, почти не снижая ее электропроводности. В электровакуумные трубки стронций вводят, чтобы поглотить остатки кислорода и азота, сделать вакуум более глубоким. Многократно очищенный стронций используют в качестве восстановителя при получении урана.

СТРОНЦИЕВЫЙ БУМ. В самом конце 60-х годов в большинстве промышленно развитых стран стало наблюдаться явление, получившее название стронциевого бума. Действительно, в это время резко возросли добыча стронциевых минералов и практическое

использование некоторых его соединений. Этот подъем был вызван возросшей потребностью в окиси стронция и его карбонате в производстве цветных телевизоров и появлением новых керамических материалов для производства ферритов. В составе этих керамик карбонат стронция заменил карбонат бария, благодаря чему значительно улучшились магнитные свойства этих композиций.

Расход окиси стронция в телевизионной технике довольно велик: до килограмма SrO на каждый цветной телевизор. Окись стронция вводится в состав стекол, эффективно задерживающих рентгеновское излучение кинескопов. Рост спроса на магнитные материалы с карбонатом стронция объясняется не только потребностями вычислительной техники в высококачественных ферритах. Подобные же магнитные материалы нужны для производства портативных электромоторов. Поэтому полагают, что массовое производство электромобилей может вызвать в недалеком будущем еще один стронциевый бум.

СТРОНЦИЙ ИЗ АПАТИТОВ. В последние годы в связи со значительным ростом спроса на стронций встал вопрос об извлечении его из апатитов. Его в них немало — до 2,5%, но при традиционной технологии обработки апатитового концентрата весь этот стронций безвозвратно теряется. При обработке апатитового концентрата серной кислотой сульфат стронция осаждается вместе с фосфогипсом. Но если на тот же концентрат подействовать азотной кислотой, можно выделить нитрат стронция, а затем перевести его в нужный телевизионной технике и другим отраслям производства карбонат. Новая технология позволяет выделить из тонны апатита около 20 кг $SrCO_3$.

ИТТРИЙ



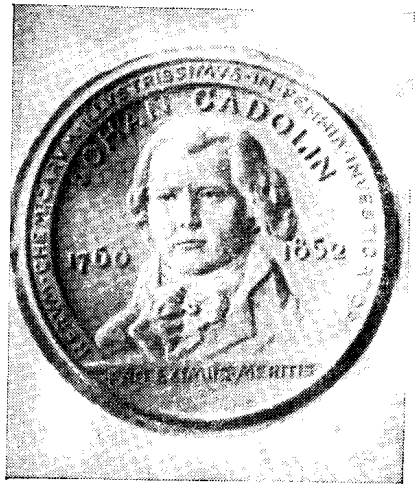
Остров Руслаген — один из многочисленных островков на Балтике близ столицы Швеции Стокгольма — знаменит тем, что здесь находится городок Иттербю, название которого отражено в именах четырех химических элементов — иттрия, иттербия, тербия и эрбия. В 1787 г. лейтенант шведской армии минералог-любитель Карл Аррениус нашел здесь, в заброшенном карьере, неизвестный прежде черный блестящий минерал. Этот минерал назвали иттербитом. Спустя 130 лет финский минералог Флинт скажет, что он «сыграл в истории неорганической химии, быть может, большую роль, чем какой-либо другой минерал».

В этом утверждении безусловно есть преувеличение. Но так же безусловно, что минерал, в котором нашли семь новых химических элементов,— вещь незаурядная. Тем не менее ни в одном минералогическом справочнике названия «иттербит» сейчас не найти.

Первым серьезным исследователем этого минерала и первооткрывателем окиси иттрия был финский химик Юхан Гадолин (1760—1852). Это он, проанализировав иттербит, обнаружил в нем окислы железа, кальция, магния и кремния, а также 38% окиси неизвестного еще элемента. Через три года шведский ученый Экеберг подтвердил результат финского коллеги и ввел в химический обиход название «иттриевая земля». Позже, еще при жизни Гадолина, было решено называть открытый им элемент иттрием, а минерал из Иттербю переименовали в гадолинит.

Впрочем, впоследствии оказалось, что упоминавшиеся 38% приходятся на долю не одного, а нескольких новых элементов. «Расщепление» окиси иттрия заняло больше 100 лет.

В 1843 г. Карл Мозандер поделил ее на три компонента, три окисла: бесцветный, коричневый и розовый. Три окисла — три элемента, название каждого происходит от фрагментов также «расщепленного» слова Иттербю. От «итт» — иттрий (бесцветная окись), от «тер» — тербий (коричневая) и от «эрб» — эрбий (розовая окись).



Юхан Гадолин (1760—1852) — финский химик, профессор университета в Або, член-корреспондент Петербургской академии наук. В 1794 г. в минерале иттербите, переименованном позже в гадолинит, он обнаружил окись нового элемента иттрия. Много работал в области редкоземельных элементов. На рисунке — медаль Гадолина, присуждаемая за выдающиеся исследования в области редких земель

В 1879 г. из окиси иттрия были выделены окислы еще трех элементов — иттербия, тулия и предсказанного Менделеевым скандия. А в 1907 г. к ним прибавился еще один элемент — лютеций.

Это единственный случай в истории науки: один минерал, причем редкий минерал, оказался «хранителем» семи новых элементов.

С позиций современной химии этот факт легко объяснним: электронное строение атомов редкоземельных элементов — а к ним относится скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов — очень сходно. Химические свойства их, в том числе свойства, определяющие поведение элемента в земной коре, трудноразличимы. Очень близки размеры их ионов. В частности, у иттрия и тяжелых элементов семейства лантаноидов — гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия — размеры трехвалентного иона практически одинаковы, разница в сотые доли ангстрема.

Трудность выделения иттрия (как, впрочем, и любого из его аналогов) привела к тому, что на протяжении десятилетий свойства этого элемента оставались почти не изученными. Первый металлический иттрий (сильно загрязненный примесями) получен Фридрихом Вёлером в 1828 г., но и через 100 лет плотность иттрия не была определена достаточно точно. Даже состав окиси иттрия никто не определил верно до появления периодического закона. Считали, что это YO; правильную формулу — Y_2O_3 — первым указал Менделеев.

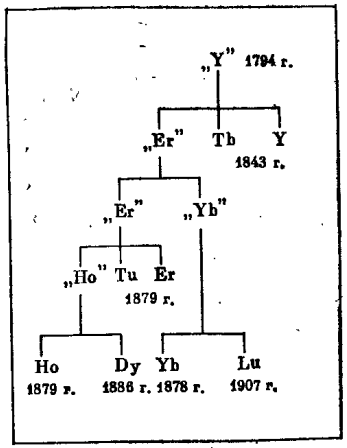
Ближайший аналог лантаноидов

К числу «редких земель» иттрий отнесли не случайно. Всем своим обликом и поведением он подобен лантану и лантаноидам.

Иттрий легко растворяется в минеральных кислотах, кроме, как это ни странно, плавиковой. В кипящей воде он постепенно окисляется, а на воздухе при температуре 400° С окисление иттрия идет достаточно быстро. Но при этом образуется темная блестящая пленка окиси, плотно окутывающая металл и препятствующая окислению в массе. Лишь при 760° С эта пленка теряет защитные свойства, и тогда окисление превращает светло-серый металл в бесцветную или черную (от примесей) окись.

Как и многие лантаноиды, иттрий относится к числу довольно распространенных металлов. По данным геохимиков, содержание иттрия в земной коре 0,0028% — это значит, что элемент № 39 входит в число 30 наиболее распространенных элементов Земли. Тем не менее о нем до последнего времени говорили и писали как о перспективном, но пока «безработном» элементе. Объясняется это прежде всего чрезвычайной рассеянностью элемента № 39, что еще раз подчеркивает его «кровное родство» со скандием, лантаном и лантаноидами.

Минералов, в которых обнаружен иттрий, известно больше сотни. Он есть в полевых шпатах и слюдах, минералах железа, кальция и марганца, в цериевых, урановых и ториевых рудах. Но даже если примесь иттрия сравнительно велика — 1—5% (напомним, что медная руда, содержащая 3% Cu, считается очень богатой), извлечь чистый иттрий чрезвычайно трудно. Мешает сходство, прежде всего сходство с други-



Окись иттрия, выделенная из гадолинита, в действительности оказалась смесью окислов нескольких элементов. Больше ста лет продолжалось «расщепление» иттрия на все новые и новые элементы. Основные этапы этого «расщепления» отражены на диаграмме

ми редкими землями и, более отдаленное — с кальцием, цирконием и гафнием, ураном и торием, другими «крупноатомными» элементами (радиус ионов 0,8—1,2 Å).

Иттрий плотно заперт в кристаллической решетке минерала и вырвать его оттуда далеко не просто. Правда, сейчас уже во многих странах налажено попутное извлечение иттрия при переработке цериевых, урановых и ториевых руд; как источник элемента № 39 используют бастнезит и некоторые минералы самого иттрия, прежде всего ксенотим. Но во всех случаях извлечение этого металла — дело трудное и долгое.

Вот как, к примеру, получают иттрий из ксенотима. Казалось бы, просто. Формула минерала — YPO_4. Давно известно, что лучше всего восстанавливать иттрий из его галогенидов. Значит, нужно провести обменную реакцию: вместо фосфата иттрия получить фторид или хлорид, а затем восстановить его. Всего две производственных стадии — чего проще!

Но просто все лишь на бумаге. В действительности в ксенотиме, уже обогащенном на магнитном сепараторе, всего 36% Y_2O_3 (в виде фосфата) и 24% окислов других редкоземельных элементов. И здесь мешает ставшая уже притчей во языцех общность всех этих элементов.

«Вскрывают» минерал, обрабатывая его серной кислотой при высокой температуре. Полученный раствор подают на ионообменную колонну, заполненную катионообменной смолой. Избирательная способность катионита не слишком высока: он принимает почти все трехвалентные положительно заряженные ионы. Значит, на этой стадии иттрий отделяется лишь от «неродственных» элементов, а редкоземельные остаются в колонне вместе с ним.

Чтобы «смыть» иттрий с катионита, через колонку начинают пропускать элюент — раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты. Такой «душ» полезен потому, что на этой стадии образуются комплексные соединения иттрия и других редких земель, отличающиеся одно от другого больше, чем классические соединения этих элементов, отчего ионы иттрия и ионы прочих редкоземельных элементов удерживаются катионитом с неодинаковой силой. Значит, в разных фракциях элюента будут преобладать уже разные элементы.

Отобрав иттриевую фракцию и подвергнув ее дополнительной очистке, на нее воздействуют щавелевой кислотой

и получают оксалат иттрия. Его прокаливают, превращая в окись. Этим способом на 12 колоннах (высотой 3 и диаметром 0,75 м) за месяц получают чуть больше 100 кг Y_2O_3. Впрочем, считать месячную производительность неразумно: процесс длится два месяца. Выход 99,9%-ной окиси иттрия за два месяца — 225 кг.

Еще раз напомним, что описанная схема — одна из многих; чаще всего окись иттрия получают из бастнезита совсем другим путем.

Окись иттрия находит самостоятельное применение. Известно, что она, как и окись скандия, входит в состав ферритов — элементов памяти электронно-вычислительных машин.

От окисла к металлу

После того как иттрий отделен от основной массы редкоземельных элементов, его нужно восстановить. Для этого окись превращают в один из галогенидов иттрия, например, во фторид:

$$Y_2O_3+6HF \xrightarrow{700\ ^\circ C} 2YF_3+3H_2O.$$

Это соединение смешивают с дважды перегнанным металлическим кальцием, помещают все в танталовый тигель и закрывают перфорированной крышкой. Тигель отправляют в кварцевую индукционную печь. Печь закрывают, откачивают из нее воздух и начинают медленно нагревать. Когда температура достигнет 600° С, в печь пускают аргон, а прекращают его подачу, когда давление в печи достигнет 500 мм ртутного столба. Затем температуру повышают до 1000° С, и восстановление начинается. Реакция $2YF_3+3Ca \rightarrow 2Y+3CaF_2$ — экзотермическая, и температура в печи продолжает расти. Тогда еще «поддают жару», доводят температуру до 1600° С (в этих условиях лучше разделяются металл и шлак), после чего дают печи остыть.

Шлак легко откалывается, и остается слиток иттрия чистотой до 99%. Примесь кальция без труда удаляется вакуумной переплавкой; труднее избавиться от тантала (0,5—2%) и кислорода (0,05—0,2%). Но и это можно сделать и получить слитки, пригодные для промышленного использования и для уточнения физико-химических характеристик элемента № 39.

Рассказывая о свойствах иттрия, обороты «только один» или «только одна» можно применить лишь дважды.

Во-первых, для этого элемента неприменимо такое общее, казалось бы, понятие, как «природная смесь изотопов». Нет у него природной смеси: весь естественный иттрий — это только один стабильный изотоп иттрий-89.

И только одну валентность (3+) проявляет иттрий во всех известных соединениях. Но, возможно, это утверждение не есть «истина в последней инстанции». Сложности получения элементного иттрия и высокая цена (килограмм иттрия еще недавно стоил 440 долларов) в течение многих лет сдерживали исследования элемента № 39 и его соединений. Поэтому не исключено, что когда-нибудь будут получены соединения иттрия с «нестандартной» валентностью, как это случилось, например, с алюминием. Ведь во времена, когда алюминиевая посуда была привилегией королей, ни один химик не подозревал о существовании соединений одновалентного алюминия.

Не только перспективы

Иттрий долго ходил в «перспективных». Еще в книгах, изданных в начале 60-х годов нашего века, этот металл считали перспективным и не больше. Так, во втором издании известного английского справочника «Rare Metalls Handbook», вышедшем в Лондоне в 1961 г., последняя часть раздела «Иттрий» посвящена не применению этого элемента, а лишь перспективам его применения. В «Курсе общей химии» Б. В. Некрасова (издание 1962 г.) говорится: «Практического применения отдельные элементы подгруппы скандия (а значит, и иттрий.— *Ред.*) и их производные еще не находят...» И это отражало истинное положение вещей.

Можно было считать иттрий перспективным. Залогом тому — его свойства: высокие температуры плавления и кипения — соответственно 1520 и 3030° С; упругость примерно такая же, как у алюминия и магния; прочность, сравнимая с прочностью титана. И плюс к этому относительная легкость (плотность иттрия 4,47 г/см³) и малое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, т. е. способность почти не тормозить цепную реакцию, если иттрий применен в конструкции атомного реактора.

Но по каждой отдельно взятой характеристике иттрий уступал тому или иному металлу. Авиаконструкторы и проектировщики новых реакторов могут пока обойтись без него. Они, видимо, охотно применили бы иттрий, будь он более доступен, но каждый раз закладывали в свои проекты другие материалы — или с лучшими «природными данными», или менее дефицитные.

Лишь в последние годы положение стало меняться. Все чаще в печати появляются сообщения о том, что иттрий и его сплавы применили в том или ином детище новейшей техники. В частности, из иттрия стали делать трубопроводы, по которым транспортируют жидкое ядерное горючее — расплавленный уран или плутоний. Иттрий высокой чистоты легко вытягивается в трубы, хорошо сваривается в атмосфере инертного газа и, что очень важно, отлично шлифуется. С ураном и плутонием он практически не реагирует, что, естественно, делает иттриевые трубы более долговечными. Из сплавов иттрия с бериллием стали

Элемент № 39 содержится во множестве минералов. Еще один богатый им минерал найден в 1961 г. в Казахстане и назван гагаринитом — в честь Юрия Гагарина. На снимке: кристаллы гагаринита в кварце (в натуральную величину). Фото минералога А. В. Степанова, одного из первооткрывателей гагаринита



делать отражатели и замедлители нейтронов, работающие в атомных реакторах при температуре более 1100° С.

Появились сообщения о применении иттрия в авиастроении. Это тоже понятно: известно, что иттрий-алюминиевые сплавы по прочности почти не уступают стали, что добавка элемента № 39 значительно повышает прочность легких авиационных сплавов на основе магния, особенно при повышенных температурах.

Наконец, иттрий начали применять и как «витамин витаминов». «Витаминами стали» называют хром, ванадий, молибден и другие легирующие металлы. Небольшие добавки иттрия улучшают многие свойства этих «витаминов». Всего 0,1—0,2% элемента № 39, добавленные в хром, цирконий, титан, молибден, делают структуру этих металлов более мелкозернистой. Облагороженный иттрием ванадий становится и более пластичным — иттрий действует как раскислитель, связывает кислород и азот, в результате чего промышленный ванадий утрачивает присущую ему хрупкость.

Начинается проникновение иттрия и в черную металлургию — работа его в качестве легирующего металла. Так, нержавеющая сталь, содержащая 25% хрома, устойчива против окисления при температурах до 1093° С. Добавка 1% иттрия повышает этот предел до 1371° С.

Все эти примеры показывают, что сегодня считать иттрий только «перспективным» неправильно, его служба людям уже началась. И мы не ошибемся, утверждая, что в статье об иттрии, которую напишут лет через десять, число подобных примеров станет несравненно больше.

Фридрих Энгельс писал, что когда у общества появляется техническая потребность, то она продвигает науку быстрее, чем десяток университетов. Техническая потребность в иттрии уже появилась.

ПОПУТНО ИЗВЛЕЧЕННЫЙ. Собственно иттриевые минералы (20—30% Y_2O_3) — ксенотим YPO_4, фергюсонит $YNbO_4$, эвксенит $YNbTiO_6$, таленит $Y_2Si_2O_7$ и другие — слишком редки, чтобы считаться реальным источником элемента № 39 в будущем. Будущее иттрия во многом зависит от того, насколько успешно будет решена проблема комплексного использования горно-химического сырья. Многие тысячи тонн иттрия и других редкоземельных металлов можно будет получать, в частности, из фосфоритов Прибалтики и хибинского апатита. А поскольку иттрий предполагается

извлекать попутно (из некоторых минералов его уже получают в процессе комплексной переработки), он будет становиться все доступнее и дешевле. Уже сейчас за рубежом расходуют более 100 т иттрия в год, и почти весь этот иттрий попутно извлеченный.

МИНЕРАЛ ГАГАРИНИТ. Сравнительно недавно, в 1961 г., советские минералоги А. В. Степанов и Э. А. Северов обнаружили в Казахстане скопления неизвестного ранее иттрийсодержащего минерала. Он был назван гагаринитом в честь первого космонавта. Анализ, выполненный А. В. Быковой, показал, что минерал представляет собой щелочной фторид кальция и иттрия. Всестороннее кристаллохимическое исследование гагаринита, предпринятое А. А. Воронковым, Ю. А. Пятенко и Н. Г. Шумяцкой, привело к полной расшифровке структуры минерала: его формула $NaYCaF_6$. Один из первых образцов гагаринита — крупные светло-желтые шестигранные кристаллы — первооткрыватели подарили Юрию Алексеевичу Гагарину. Сейчас друзу гагаринита можно увидеть в Минералогическом музее АН СССР им. А. Е. Ферсмана.

ИТТРИЙ И ЦВЕТНОЕ ТЕЛЕВИДЕНИЕ. Развитию массового производства цветных телевизоров долго препятствовала исключительная сложность получения светящихся покрытий для их экранов. Люминофоры трех цветов нужно нанести так, чтобы луч каждой из трех электронных пушек возбуждал лишь частицы одного цвета. А ведь частицы эти — их на экране более миллиона — должны быть рационально «перемешаны». Отсюда масса требований к веществам, дающим цветное свечение экрана. Сейчас за рубежом чаще всего применяют красные люминофоры на основе соединений иттрия. Японские специалисты используют окись иттрия, активированную европием, в других странах распространен ванадиевокислый иттрий, опять-таки активированный европием. Для выпуска миллиона трубок цветных телевизоров нужно, по японским данным, примерно 5 т чистой окиси иттрия. Так что цветное телевидение становится еще одним довольно крупным потребителем элемента № 39.

ИТТРИЙ И КЕРАМИКА. Несколько лет назад разработан новый жаропрочный материал циттрит. Это мелкозернистая циркониевая керамика, стабилизированная иттрием. Она обладает минимальной теплопроводностью и сохраняет свои свойства до 2200° С. Другой керамический материал, известный под названием иттрийлокс,— твердый раствор двуокиси тория в окиси иттрия. Для видимого света этот материал прозрачен, как стекло, и, кроме того,

он хорошо пропускает инфракрасное излучение. Поэтому его можно использовать для изготовления инфракрасных «окон» специальной аппаратуры и ракет, а также вставлять в смотровые «глазки» высокотемпературных печей. Плавится иттрийлокс лишь при 2204° С.

ДВАДЦАТЬ ПРОТИВ ОДНОГО. На один стабильный изотоп иттрия ^{89}Y приходятся двадцать радиоактивных с массовыми числами от 81 до 102, исключая еще не полученный иттрий-101. Самый долгоживущий из радиоактивных изотопов элемента № 39 — иттрий-88 с периодом полураспада около 105 дней.

ВАЖНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ. Как известно, первым источником лазерного излучения (1960 г.) был кристалл искусственного рубина — Al_2O_3, активированный ионами Cr^{3+}. Однако с тех пор появились сотни других лазерных материалов — кристаллических, стеклообразных, газообразных, жидких... Источниками лазерного излучения стали даже некоторые вещества в четвертом — плазменном состоянии. Но не утратили значения и кристаллы, в том числе кристаллы искусственно выращиваемого иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_2(AlO_4)_3$. Между прочим, небольшой примесью окиси кобальта эти искусственные кристаллы можно окрасить в небесно-голубой цвет и получить тем самым голубой карбункул, описанный в знаменитом рассказе А. Конан Дойла. Ибо слова «гранат» и «карбункул» (камень) — синонимы.

ЦИРКОНИЙ



В 1789 г. член Берлинской академии наук Мартин Генрих Клапрот опубликовал результаты анализа драгоценного камня, привезенного с берегов Цейлона. В ходе этого анализа было выделено вещество, которое Клапрот назвал цирконовой землей.

Происхождение этого названия объясняют по-разному. Одни находят его истоки в арабском слове «заркун», что значит минерал, другие считают, что слово «цирконий» произошло от двух персидских слов «цар» — золото и «гун» — цвет (из-за золотистой окраски драгоценной разновидности циркона — гиацинта).

Как получали и получают цирконий

Выделенное Клапротом вещество не было новым элементом, но было окислом нового элемента, который впоследствии занял в таблице Д. И. Менделеева сороковую клетку. Пользуясь современными символами, формулу вещества, полученного Клапротом, записывают так: ZrO_2.

Через 35 лет после опытов Клапрота известнейшему шведскому химику Йенсу Якобу Берцелиусу удалось получить металлический цирконий. Берцелиус восстановил фторцирконат калия металлическим натрием:

$$K_2[ZrF_6] + 4Na \rightarrow Zr + 2KF + 4NaF$$

и получил серебристо-серый металл.

Цирконий, образовавшийся в результате этой реакции, был хрупким из-за значительного содержания примесей. Металл не поддавался обработке и не смог найти практического применения. Но можно было предположить, что очищенный цирконий, подобно многим другим металлам, окажется достаточно пластичным.

В XIX и начале XX в. многие ученые пытались получить чистый цирконий, но все попытки долгое время заканчивались неудачей. Не помог испытанный алюмотермический метод, не привели к цели опыты, авторы которых стремились получить металлический цирконий из

растворов его солей. Последнее объясняется в первую очередь высоким химическим сродством циркония к кислороду.

Для того чтобы можно было получить какой-либо металл электролизом из раствора его соли, этот металл должен образовывать одноатомные ионы. А цирконий таких ионов не образует. Сульфат циркония $Zr(SO_4)_2$, например, существует только в концентрированной серной кислоте, а при разбавлении начинаются реакции гидролиза и комплексообразования. В конечном счете получается

$$Zr(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow (ZrO)SO_4 + H_2SO_4.$$

В водном растворе гидролизуется и хлористый цирконий

$$ZrCl_4 + H_2O \rightarrow ZrOCl_2 + 2HCl.$$

Некоторые исследователи считали, что им удалось-таки получить цирконий электролизом растворов, но они были введены в заблуждение видом продуктов, осевших на электродах. В одних случаях это были действительно металлы, но не цирконий, а никель или медь, примеси которых содержались в циркониевом сырье; в других — внешне похожая на металл гидроокись циркония.

Лишь в 20-х годах нашего столетия (через 100 лет после того, как Берцелиус получил первые образцы циркония!) был разработан первый промышленный способ получения этого металла.

Это метод «наращивания», разработанный голландскими учеными ван Аркелем и де Буром. Суть его заключается в том, что летучее соединение (в данном случае тетрайодид циркония ZrI_4) подвергается термическому распаду в вакууме и на раскаленной нити вольфрама откладывается чистый металл.

Этим способом был получен металлический цирконий, поддающийся обработке — ковке, вальцовке, прокатке — примерно так же легко, как медь.

Позже металлурги обнаружили, что пластические свойства циркония зависят главным образом от содержания в нем кислорода. Если в расплавленный цирконий проникнет свыше 0,7% кислорода, то металл будет хрупким из-за образования твердых растворов кислорода в цирконии, свойства которых сильно отличаются от свойств чистого металла.

Метод наращивания получил сначала некоторое распространение, но высокая стоимость циркония, полученного этим методом, сильно ограничивала области его применения. А свойства циркония оказались интересными. (О них ниже.) Назрела необходимость в разработке нового, более дешевого способа получения циркония. Таким методом стал усовершенствованный метод Кролля.

Метод Кролля позволяет получать цирконий при вдвое меньших затратах, чем по методу наращивания. Схема этого производства предусматривает две основные стадии: двуокись циркония хлорируется, а полученный четыреххлористый цирконий восстанавливается металлическим магнием под слоем расплавленного металла. Конечный продукт — циркониевая губка переплавляется в прутки и в таком виде направляется потребителю.

Двуокись циркония

Пока ученые искали способ получения металлического циркония, практики уже начали применять некоторые из его соединений, в первую очередь двуокись циркония. Свойства двуокиси циркония в значительной мере зависят от того, каким способом она получена. ZrO_2, образующаяся при прокаливании некоторых термически нестойких солей циркония, нерастворима в воде. Слабо прокаленная двуокись хорошо растворяется в кислотах, но, сильно прокаленная, она становится нерастворимой в минеральных кислотах, исключая плавиковую.

Еще одно интересное свойство: сильно нагретая двуокись циркония излучает свет настолько интенсивно, что ее можно применять в осветительной технике. Этим ее свойством воспользовался известный немецкий ученый Вальтер Герман Нернст. Стержни накаливания в лампе Нернста были изготовлены из ZrO_2. В качестве источника света раскаленная двуокись циркония иногда и сейчас служит при лабораторных опытах.

В промышленности двуокись циркония первыми применили силикатные производства и металлургия. Еще в начале нашего века были изготовлены цирконовые огнеупоры, которые служат в три раза дольше обычных. Огнеупоры, содержащие добавку ZrO_2, позволяют провести до 1200 плавок стали без ремонта печи. Это много.

Цирконовые кирпичи потеснили шамот (широко распространенный огнеупорный материал на основе глины или каолина) при выплавке металлического алюминия, и вот почему. Шамот сплавляется с алюминием, и на его поверхности образуются наросты шлака, которые надо периодически счищать А цирконовые кирпичи расплавленным алюминием не смачиваются. Это позволяет печам, футерованным цирконом, непрерывно работать в течение десяти месяцев.

Значительные количества двуокиси циркония потребляют производства керамики, фарфора и стекла.

Список отраслей промышленности, нуждающихся в двуокиси циркония, можно было бы продолжить еще и еще. Но посмотрим, на что пригодился металлический цирконий, который так долго не удавалось получить.

Цирконий и металлургия

Самым первым потребителем металлического циркония была черная металлургия. Цирконий оказался хорошим раскислителем. По раскисляющему действию он превосходит даже марганец и титан. Одновременно цирконий уменьшает содержание в стали газов и серы, присутствие которых делает ее менее пластичной.

Стали, легированные цирконием, не теряют необходимой вязкости в широком интервале температур, они хорошо сопротивляются ударным нагрузкам. Поэтому цирконий добавляют в сталь, идущую на изготовление броневых плит. При этом, вероятно, учитывается и тот факт, что добавки циркония положительно сказываются и на прочности стали. Если образец стали, не легированной цирконием, разрушается при нагрузке около 900 кг, то сталь той же рецептуры, но с добавкой всего лишь 0,1% циркония выдерживает нагрузку уже в 1600 кг.

Значительные количества циркония потребляет и цветная металлургия. Здесь его действие весьма разнообразно. Незначительные добавки циркония повышают теплостойкость алюминиевых сплавов, а многокомпонентные магниевые сплавы с добавкой циркония становятся более коррозионно-устойчивыми. Цирконий повышает стойкость титана к действию кислот. Коррозионная стойкость сплава титана с 14% Zr в 5%-ной соляной кислоте при 100° С в 70 раз (!) больше, чем у технически чистого титана.

Иначе влияет цирконий на молибден. Добавка 5% циркония удваивает твердость этого тугоплавкого, но довольно мягкого металла.

Есть и другие области применения металлического циркония. Высокая коррозийная стойкость и относительная тугоплавкость позволили использовать его во многих отраслях промышленности. Фильеры для производства искусственного волокна, детали горячей арматуры, лабораторное и медицинское оборудование, катализаторы — вот далеко не полный перечень изделий из металлического циркония.

Однако не металлургия и не машиностроение стали основными потребителями этого металла. Огромные количества циркония потребовались ядерной энергетике.

Проблема циркония «реакторной чистоты»

В ядерную технику цирконий пришел не сразу. Для того чтобы стать полезным в этой отрасли, металл должен обладать определенным комплексом свойств. (Особенно, если он претендует на роль конструкционного материала при строительстве реакторов.) Главное из этих свойств — малое сечение захвата тепловых нейтронов. В принципе эту характеристику можно определить как способность материала задерживать, поглощать нейтроны и тем самым препятствовать распространению цепной реакции.

Величина сечения захвата нейтронов измеряется в барнах. Чем больше эта величина, тем больше нейтронов поглощает материал и тем сильнее препятствует развитию цепной реакции. Естественно, что для реакционной зоны реакторов выбираются материалы с минимальным сечением захвата.

У чистого металлического циркония эта величина равна 0,18 барна. Многие более дешевые металлы имеют сечение захвата такого же порядка: у олова, например, оно равно 0,65 барна, у алюминия — 0,22 барна, а у магния — всего 0,06 барна. Но и олово, и магний, и алюминий легкоплавки и нежаропрочны; цирконий же плавится лишь при 1860° С.

Казалось, единственное ограничение — довольно высокая цена элемента № 40 (хотя для этой отрасли денег жалеть не приходится), но возникло другое осложнение. В земной коре цирконию всегда сопутствует гафний.

В циркониевых рудах, например, его содержание обычно составляет от 0,5 до 2,0%. Химический аналог циркония (в менделеевской таблице гафний стоит непосредственно под цирконием) захватывает тепловые нейтроны в 500 раз интенсивнее циркония. Даже незначительные примеси гафния сильно сказываются на ходе реакции. Например, 1,5%-ная примесь гафния в 20 раз повышает сечение захвата циркония.

Перед техникой встала проблема — полностью разделить цирконий и гафний. Если индивидуальные свойства обоих металлов весьма привлекательны, то их совместное присутствие делает материал абсолютно непригодным для атомной техники.

Проблема разделения гафния и циркония оказалась очень сложной — химические свойства их почти одинаковы из-за чрезвычайного сходства в строении атомов. Для их разделения применяют сложную многоступенчатую очистку: ионный обмен, многократное осаждение, экстракцию.

Все эти операции значительно удорожают цирконий, а он и без того дорог: пластичный металл (99,7% Zr) во много раз дороже концентрата. Проблема экономичного разделения циркония и гафния еще не до конца решена практически.

И все-таки цирконий стал «атомным» металлом.

Об этом, в частности, свидетельствуют такие факты. На первой американской атомной подводной лодке «Наутилус» был установлен реактор из циркония. Позже выяснилось, что выгоднее делать из циркония оболочки топливных элементов, а не стационарные детали активной зоны реактора.

Тем не менее производство этого металла увеличивается из года в год, и темпы этого роста необыкновенно высоки. Достаточно сказать, что за десятилетие, с 1949 по 1959 г., мировое производство циркония выросло в 100 раз! По американским данным, в 1975 г. мировое производство циркония составило около 3000 т. А к 1985 г., по американским же прогнозам, только атомной энергетике потребуется 5000 т циркония. Еще 2000 т этого металла понадобится военным ведомствам, а тысячу тонн израсходуют в химическом машиностроении для придания различным металлам и сплавам повышенной коррозионной стойкости. Еще несколько сот тонн циркония нужны

будут для производства фотографических ламп-вспышек высочайшей надежности... Рост производства элемента № 40 продолжается.

Цирконий, воздух и вода

В предыдущих главах почти ничего не рассказано о химических свойствах элемента № 40. Главная причина этого — нежелание повторять многие статьи и монографии об элементах-металлах. Цирконий — типичнейший металл, характерный представитель своей группы (и подгруппы) и своего периода. Ему свойственна довольно высокая химическая активность, которая существует, однако, в скрытой форме.

О причинах этой скрытности и отношении циркония к воде и компонентам воздуха стоит рассказать подробнее.

Компактный металлический цирконий внешне очень похож на сталь. Он ничем не проявляет своей химической активности и в обычных условиях по отношению к атмосферным газам ведет себя исключительно инертно. Кажущаяся химическая пассивность циркония объясняется довольно традиционно: на его поверхности всегда есть невидимая окисная пленка, предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Чтобы полностью окислить цирконий, надо повысить температуру до 700° С. Только тогда окисная пленка частично разрушится, а частично растворится в металле.

Итак, 700° С — тот температурный предел, за которым кончается химическая стойкость циркония. К сожалению, и эта цифра слишком оптимистична. Уже при 300° С цирконий начинает более активно взаимодействовать с кислородом и другими компонентами атмосферы: водяными парами (образуя двуокись и гидрид), с углекислым газом (образуя карбид и двуокись), с азотом (продукт реакции — нитрид циркония). Но при температурах ниже 300° С окисная пленка — надежный щит, гарантирующий высокую химическую стойкость циркония.

Иначе, чем компактный металлический цирконий, ведут себя на воздухе его порошок и стружка. Это пирофорные вещества, которые легко самовозгораются на воздухе даже при комнатной температуре. При этом выделяется много тепла. Циркониевая пыль в смеси с воздухом способна даже взрываться.

Интересно отношение циркония к воде. Явные признаки

взаимодействия металла с водой долгое время не видны. Но на поверхности смоченного водой циркония происходит не совсем обычный для металлов процесс. Как известно, многие металлы под действием воды подвергаются гальванической коррозии, которая заключается в переходе их катионов в воду. Цирконий же и под действием воды окисляется и покрывается защитной пленкой, которая в воде не растворяется и предотвращает дальнейшее окисление металла.

Перевести ионы циркония в воду проще всего растворением некоторых его солей. Химическое поведение четырехвалентного иона циркония в водных растворах очень сложно. Оно зависит от множества химических факторов и процессов, протекающих в водных растворах.

Существование иона Zr^{4+} «в чистом виде» маловероятно. Долгое время считали, что в водных растворах цирконий существует в виде ионов цирконила ZrO^{2+}. Более поздние исследования показали, что в действительности в растворах кроме цирконил-ионов присутствует большое число различных комплексных — гидратированных и гидролизованных — ионов циркония. Их общая сокращенная формула $[Zr_p(H_2O)_n(OH)^-{}_m]^{(4p-m)+}$.

Такое сложное поведение циркония в растворе объясняется большой химической активностью этого элемента. Препаративный цирконий (очищенный от ZrO_2) вступает во множество реакций, образуя простые и сложные соединения. «Секрет» повышенной химической активности циркония кроется в строении его электронных оболочек. Атомы циркония построены таким образом, что им свойственно стремление присоединить к себе как можно больше других ионов; если таких ионов в растворе недостаточно, то ионы циркония соединяются между собой и происходит полимеризация. При этом химическая активность циркония утрачивается; реакционная способность полимеризованных ионов циркония намного ниже, чем неполимеризованных. При полимеризации уменьшается и активность раствора в целом.

Такова в общих чертах «визитная карточка» одного из важных металлов нашего времени — элемента № 40, циркония.

«НЕСОВЕРШЕННЫЕ АЛМАЗЫ». В средние века были хорошо известны ювелирные украшения из так называемых несовершенных алмазов. Несовершенство их заключалось в меньшей, чем у обычного алмаза, твердости и несколько худшей игре цветов после огранки. Было у них и другое название — матарские (по месту добычи — Матаре, району острова Шри Ланка). Средневековые ювелиры не знали, что используемый ими драгоценный минерал — это монокристаллы циркона, основного минерала циркония. Циркон бывает самой различной окраски — от бесцветного до кроваво-красного. Красный драгоценный циркон ювелиры называют гиацинтом. Гиацинты известны очень давно. По библейскому преданию, древние первосвященники носили на груди 12 драгоценных камней и среди них гиацинт.

РЕДКИЙ ЛИ? В виде различных химических соединений цирконий широко распространен в природе. Его содержание в земной коре довольно велико — 0,025%, по распространенности он занимает двенадцатое место среди металлов. Несмотря на это, цирконий пользуется меньшей популярностью, чем многие из действительно редких металлов. Это произошло из-за крайней рассеянности циркония в земной коре и отсутствия крупных залежей его природных соединений.

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ. Их известно более сорока. Цирконий присутствует в них в виде окислов или солей. Двуокись циркония, бадделеит ZrO_2, и силикат циркония, циркон $ZrSiO_4$, имеют наибольшее промышленное значение. Самые мощные из разведанных залежей циркона и бадделеита расположены в США, Австралии, Бразилии, Индии, Западной Африке.

СССР располагает значительными запасами цирконового сырья, находящимися в различных районах Украины, Урала и Сибири.

$PbZrO_3$ — ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК. Пьезокристаллы нужны для многих радиотехнических приборов: стабилизаторов частот, генераторов ультразвуковых колебаний и других. Иногда им приходится работать в условиях повышенных температур. Кристаллы цирконата свинца практически не изменяют своих пьезоэлектрических свойств при температуре до 300° С.

ЦИРКОНИЙ И МОЗГ. Высокая коррозийная стойкость циркония позволила применить его в нейрохирургии. Из сплавов циркония делают кровеостанавливающие зажимы, хирургический инструмент и иногда даже нити для наложения швов при операциях мозга.

НИОБИЙ



С элементом, занимающим в менделеевской таблице 41-ю клетку, человечество знакомо давно. Возраст его нынешнего названия — ниобий — почти на полстолетия меньше. Случилось так, что элемент № 41 был открыт дважды. Первый раз — в 1801 г. английский ученый Чарльз Хатчет исследовал образец черного минерала, присланного в Британский музей из Америки. Из этого минерала он выделил окисел неизвестного прежде элемента. Новый элемент Хатчет назвал колумбием, отмечая тем самым его заокеанское происхождение. А черный минерал получил название колумбита.

Через год шведский химик Экеберг выделил из колумбита окисел еще одного нового элемента, названного танталом. Сходство соединений колумбия и тантала было так велико, что в течение 40 лет большинство химиков считало: тантал и колумбий — один и тот же элемент.

В 1844 г. немецкий химик Генрих Розе исследовал образцы колумбита, найденные в Баварии. Он вновь обнаружил окислы двух металлов. Один из них был окислом известного уже тантала. Окислы были похожи, и, подчеркивая их сходство, Розе назвал элемент, образующий второй окисел, ниобием по имени Ниобы, дочери мифологического мученика Тантала.

Впрочем, Розе, как и Хатчет, не сумел получить этот элемент в свободном состоянии.

Металлический ниобий был впервые получен лишь в 1866 г. шведским ученым Бломстрандом при восстановлении хлорида ниобия водородом. В конце XIX в. были найдены еще два способа получения этого элемента. Сначала Муассан получил его в электропечи, восстанавливая окись ниобия углеродом, а затем Гольдшмидт сумел восстановить тот же элемент алюминием.

А называть элемент № 41 в разных странах продолжали по-разному: в Англии и США — колумбием, в остальных странах — ниобием. Конец разноголосице положил Международный союз теоретической и прикладной химии



Чарльз Хатчет (1765—1847) — английский ученый, выдвинувший в 1801 г. из минерала колумбита окисел нового элемента колумбия. Позже, из-за того что окись этого элемента открывали вновь другие ученые, элемент был назван ниобием в честь мифологической Ниобы, дочери Тантала. Этим как бы подчеркивалось сходство тантала и ниобия

(ИЮПАК) в 1950 г. Было решено повсеместно узаконить название элемента «ниобий», а за основным минералом ниобия так и закрепилось наименование «колумбит». Его формула $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$.

Глазами химика

Элементный ниобий — чрезвычайно тугоплавкий (2468° С) и высококипящий (4927° С) металл, очень стойкий во многих агрессивных средах. Все кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на него. Кислоты-окислители «пассивируют» ниобий, покрывая его защитной окисной пленкой (Nb_2O_5). Но при высоких температурах химическая активность ниобия повышается. Если при 150—200° С окисляется лишь небольшой поверхностный слой металла, то при 900—1200° С толщина окисной пленки значительно увеличивается.

Ниобий активно реагирует со многими неметаллами. С ним образуют соединения галогены, азот, водород, углерод, сера. При этом ниобий может проявлять разные валентности — от двух до пяти. Но главная валентность этого элемента 5^+. Пятивалентный ниобий может входить в состав соли и как катион, и как один из элементов аниона, что свидетельствует об амфотерном характере элемента № 41.



Генрих Розе (1795—1864) — немецкий химик, установивший, что ниобий и тантал — разные металлы, а колумбий и ниобий — одно и то же

Соли ниобиевых кислот называют ниобатами. Их получают в результате обменных реакций после сплавления пятиокиси ниобия с содой:

$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_3NbO_4 + 3CO_2.$$

Довольно хорошо изучены соли нескольких ниобиевых кислот, в первую очередь метаниобиевой $HNbO_3$, а также диниобаты и пентаниобаты ($K_4Nb_2O_7$, $K_7Nb_5O_{16}\cdot mH_2O$). А соли, в которых элемент № 41 выступает как катион, обычно получают прямым взаимодействием простых веществ, например $2Nb + 5Cl_2 \rightarrow 2NbCl_5$.

Ярко окрашенные игольчатые кристаллы пентагалогенидов ниобия ($NbCl_5$ — желтого цвета, $NbBr_5$ — пурпурно-красного) легко растворяются в органических растворителях — хлороформе, эфире, спирте. Но при растворении в воде эти соединения полностью разлагаются, гидролизуются с образованием ниобатов:

$$NbCl_5 + 4H_2O \rightarrow 5HCl + H_3NbO_4.$$

Гидролиз можно предотвратить, если в водный раствор добавить какую-либо сильную кислоту. В таких растворах пентагалогениды ниобия растворяются, не гидролизуясь.

Ниобий образует двойные соли и комплексные соединения, наиболее легко — фтористые. Фторниобаты — так

называются эти двойные соли. Они получаются, если в раствор ниобиевой и плавиковой кислот добавить фторид какого-либо металла.

Состав комплексного соединения зависит от соотношения реагирующих в растворе компонентов. Рентгенометрический анализ одного из этих соединений показал строение, отвечающее формуле K_2NbF_7. Могут образоваться и оксосоединения ниобия, например оксофторниобат калия $K_2NbOF_5\cdot H_2O$.

Химическая характеристика элемента не исчерпывается, конечно, этими сведениями. Сегодня самые важные из соединений элемента № 41 — это его соединения с другими металлами.

Ниобий и сверхпроводимость

Удивительное явление сверхпроводимости, когда при понижении температуры проводника в нем происходит скачкообразное исчезновение электрического сопротивления, впервые наблюдал голландский физик Г. Камерлинг-Оннес в 1911 г. Первым сверхпроводником оказалась ртуть, но не ей, а ниобию и некоторым интерметаллическим соединениям ниобия суждено было стать первыми технически важными сверхпроводящими материалами.

Практически важны две характеристики сверхпроводников: величина критической температуры, при которой происходит переход в состояние сверхпроводимости, и критического магнитного поля (еще Камерлинг-Оннес наблюдал утрату сверхпроводником сверхпроводимости при воздействии на него достаточно сильного магнитного поля).

Сейчас известно уже больше 2000 сверхпроводящих металлов, материалов и соединений, но подавляющее их большинство не пришло и видимо никогда не придет в технику либо из-за чрезвычайно низких величин критических параметров, о которых сказано выше, либо из-за неприемлемых технологических характеристик. Среди сверхпроводников, имеющих практическое значение, особенно популярны ниобий-титановые сплавы. Из них изготовлено большинство работающих в наши дни сверхпроводящих магнитов. Они пластичны, из них можно делать технические устройства и проводники сложных форм.

Как материал ленточных сверхпроводников ценен сплав

ниобия с оловом Nb_3Sn, станнид ниобия, открытый еще в 1954 г. Сверхпроводящий токонесущий элемент — шина со 150 000 жил — из станнида ниобия изготовлен в нашей стране. Подобные многожильные сверхпроводящие проводники намереваются использовать в новых термоядерных установках «Токомак-15».

Интерес для практики представляет еще одно интерметаллическое соединение ниобия — Nb_3Ge. У тонкой пленки такого состава рекордно высокая критическая температура — 24,3 К. Правда, у литого Nb_3Ge критическая температура — всего 6 К, да и технология приготовления сверхпроводящих элементов из этого материала достаточно сложна.

Довольно высокими значениями критической температуры обладают тройные сплавы: ниобий—германий—алюминий, а также некоторые интерметаллические соединения ванадия. И все же именно с ниобием и его соединениями связаны наибольшие надежды специалистов по сверхпроводникам.

Ниобий — металл

Металлический ниобий можно получить восстановлением его соединений, например хлорида ниобия или фторниобата калия, при высокой температуре:

$$K_2NbF_7 + 5Na \rightarrow Nb + 2KF + 5NaF.$$

Но прежде чем достигнуть этой в сущности последней стадии производства, ниобиевая руда проходит множество этапов переработки. Первый из них — обогащение руды, получение концентратов. Концентрат сплавляют с различными плавнями: едким натром или содой. Полученный сплав выщелачивают. Но растворяется он не полностью. Нерастворимый осадок и есть ниобий. Правда, он здесь еще в составе гидроокиси, не разделен со своим аналогом по подгруппе — танталом — и не очищен от некоторых примесей.

До 1866 г. не было известно ни одного пригодного для производственных условий способа разделения тантала и ниобия. Первым метод разделения этих чрезвычайно похожих элементов предложил Жан Шарль Галиссар де Мариньяк. Метод основан на разной растворимости комплексных соединений этих металлов и называется фторидным. Комплексный фторид тантала нерастворим в воде, а аналогичное соединение ниобия растворимо.

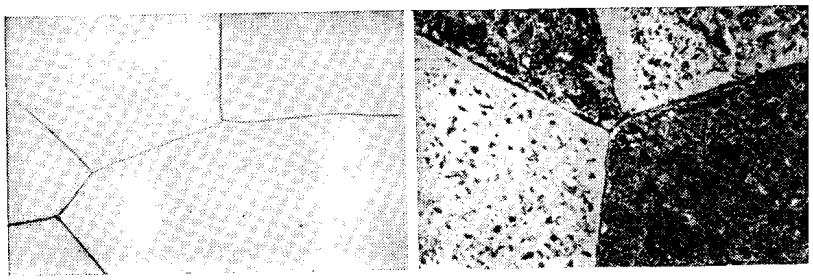
Фторидный метод сложен и не позволяет полностью разделить ниобий и тантал. Поэтому в наши дни он почти не применяется. На смену ему пришли методы избирательной экстракции, ионного обмена. ректификации галогенидов и др. Этими методами получают окисел и хлорид пятивалентного ниобия.

После разделения ниобия и тантала идет основная операция — восстановление. Пятиокись ниобия Nb_2O_5 восстанавливают алюминием, натрием, сажей или карбидом ниобия, полученным при взаимодействии Nb_2O_5 с углеродом; пентахлорид ниобия восстанавливают металлическим натрием или амальгамой натрия. Так получают порошкообразный ниобий, который нужно затем превратить в монолит, сделать пластичным, компактным, пригодным для обработки. Как и другие тугоплавкие металлы, ниобий-монолит получают методами порошковой металлургии, суть которой в следующем.

Из полученного металлического порошка под большим давлением (1 т/см^2) прессуют так называемые штабики прямоугольного или квадратного сечения. В вакууме при 2300° С эти штабики спекают, соединяют в пруты, которые плавят в вакуумных дуговых печах, причем пруты в этих печах выполняют роль электрода. Такой процесс называется плавкой с расходуемым электродом.

Монокристаллический пластичный ниобий получают методом бестигельной зонной электронно-лучевой плавки. Суть его в том, что на порошкообразный ниобий (операции прессования и спекания исключены!) направляют мощный пучок электронов, который плавит порошок.

Микроструктура образцов ниобия, подвергнутых разной обработке



Капли металла стекают на ниобиевый слиток, который постепенно растет и выводится из рабочей камеры.

Как видите, путь ниобия от руды до металла в любом случае довольно долог, а способы производства сложны.

Ниобий и металлы

Рассказ о применении ниобия логичнее всего начать с металлургии, так как именно в металлургии он нашел наиболее широкое применение. И в цветной металлургии, и в черной.

Сталь, легированная ниобием, обладает хорошей коррозионной стойкостью. «Ну и что? — скажет иной искушенный читатель.— Хром тоже повышает коррозионную стойкость стали, и он намного дешевле ниобия». Этот читатель прав и неправ одновременно. Неправ потому, что забыл об одном.

В хромоникелевой стали, как и во всякой другой, всегда есть углерод. Но углерод соединяется с хромом, образуя карбид, который делает сталь более хрупкой. Ниобий имеет большее сродство к углероду, чем хром. Поэтому при добавлении в сталь ниобия обязательно образуется карбид ниобия. Легированная ниобием сталь приобретает высокие антикоррозионные свойства и не теряет своей пластичности. Нужный эффект достигается, когда в тонну стали добавлено всего 200 г металлического ниобия. А хромомарганцевой стали ниобий придает высокую износоустойчивость.

Ниобием легируют и многие цветные металлы. Так, алюминий, легко растворяющийся в щелочах, не реагирует с ними, если в него добавлено всего 0,05% ниобия. А медь, известную своей мягкостью, и многие ее сплавы ниобий словно закаляет. Он увеличивает прочность таких металлов, как титан, молибден, цирконий, и одновременно повышает их жаростойкость и жаропрочность.

Сейчас свойства и возможности ниобия по достоинству оценены авиацией, машиностроением, радиотехникой, химической промышленностью, ядерной энергетикой. Все они стали потребителями ниобия.

Уникальное свойство — отсутствие заметного взаимодействия ниобия с ураном при температуре до 1100° С и, кроме того, хорошая теплопроводность, небольшое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов сделали

ниобий серьезным конкурентом признанных в атомной промышленности металлов — алюминия, бериллия и циркония. К тому же искусственная (наведенная) радиоактивность ниобия невелика. Поэтому из него можно делать контейнеры для хранения радиоактивных отходов или установки по их использованию.

Химическая промышленность потребляет сравнительно немного ниобия, но это объясняется только его дефицитностью. Из ниобийсодержащих сплавов и реже из листового ниобия иногда делают аппаратуру для производства высокочистых кислот. Способность ниобия влиять на скорость некоторых химических реакций используется, например, при синтезе спирта из бутадиена.

Потребителями элемента № 41 стали также ракетная и космическая техника. Не секрет, что на околоземных орбитах уже вращаются какие-то количества этого элемента. Из ниобийсодержащих сплавов и чистого ниобия сделаны некоторые детали ракет и бортовой аппаратуры искусственных спутников Земли.

МИНЕРАЛЫ НИОБИЯ. Колумбит $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ был первым минералом ниобия, известным человечеству. И этот же минерал — самый богатый элементом № 41. На долю окислов ниобия и тантала приходится до 80% веса колумбита. Гораздо меньше ниобия в пирохлоре $(Ca, Na)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_6(O, OH, F)$ и лопарите $(Na, Ce, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6$. А всего известно больше 100 минералов, в состав которых входит ниобий. Значительные месторождения таких минералов есть в разных странах: США, Канаде, Норвегии, Финляндии, но крупнейшим поставщиком концентратов ниобия на мировой рынок стало африканское государство Нигерия. В СССР есть большие запасы лопарита, они найдены на Кольском полуострове.

РОЗОВЫЙ КАРБИД. Монокарбид ниобия NbC — пластичное вещество с характерным розоватым блеском. Это важное соединение довольно легко образуется при взаимодействии металлического ниобия с углеводородами. Сочетание хорошей ковкости и высокой термостойкости с приятными «внешними данными» сделало монокарбид ниобия ценным материалом для изготовления покрытий. Слой этого вещества толщиной всего 0,5 мм надежно защищает от коррозии при высоких температурах многие материалы, в частности графит, который другими покрытиями фактически незащитим. NbC используется и как конструкционный материал в ракетостроении и производстве турбин.

НЕРВЫ, СШИТЫЕ НИОБИЕМ. Высокая коррозионная стойкость ниобия позволила использовать его в медицине. Ниобиевые нити не вызывают раздражения живой ткани и хорошо сращиваются с ней. Восстановительная хирургия успешно использует такие нити для сшивания порванных сухожилий, кровеносных сосудов и даже нервов.

НАРУЖНОСТЬ НЕ ОБМАНЧИВА. Ниобий не только обладает комплексом нужных технике свойств, но и выглядит достаточно красиво. Этот белый блестящий металл ювелиры пытались использовать для изготовления корпусов ручных часов. Сплавы ниобия с вольфрамом или рением иногда заменяют благородные металлы: золото, платину, иридий. Последнее особенно важно, так как сплав ниобия с рением не только внешне похож на металлический иридий, но почти так же износостоек. Это позволило некоторым странам обходиться без дорогого иридия в производстве напаек для перьев авторучек.

НИОБИЙ И СВАРКА. В конце 20-х годов нашего века электро- и газосварка стали вытеснять клепку и другие способы соединения узлов и деталей. Сварка повысила качество изделий, ускорила и удешевила процессы их сборки. Особенно перспективной сварка казалась при монтаже крупных установок, работающих в коррозионно-активных средах или под большим давлением. Но тут выяснилось, что при сварке нержавеющей стали сварной шов имеет намного меньшую прочность, чем сама сталь. Чтобы улучшить свойства шва, в «нержавейку» стали вводить различные добавки. Лучшей из них оказался ниобий.

ЗАНИЖЕННЫЕ ЦИФРЫ. Ниобий не случайно считается редким элементом: он действительно встречается не часто и в небольших количествах, причем всегда в виде минералов и никогда в самородном состоянии. Любопытная деталь: в разных справочных изданиях кларк (содержание в земной коре) ниобия разный. Это объясняется главным образом тем, что в последние годы в странах Африки найдены новые месторождения минералов, содержащих ниобий. В «Справочнике химика», т. 1 (М., «Химия», 1963) приведены цифры: $3{,}2 \cdot 10^{-5}\%$ (1939 г.), $1 \cdot 10^{-3}\%$ (1949 г.) и $2{,}4 \cdot 10^{-3}\%$ (1954 г.). Но и последние цифры занижены: африканские месторождения, открытые в последние годы, сюда не вошли. Тем не менее подсчитано, что из минералов уже известных месторождений можно выплавить примерно 1,5 млн. т металлического ниобия.

МОЛИБДЕН



Название элемента № 42 происходит от латинского слова molybdaena, которым в средние века обозначали все минералы, способные оставлять след на бумаге: и графит, и галенит (свинцовый блеск) PbS, и даже сам свинец. И еще минерал, который сейчас называют молибденитом, или молибденовым блеском. Впоследствии оказалось, что это главный минерал тогда еще неизвестного элемента № 42. Но до середины XVIII в. молибденит и графит не различали. Лишь в 1758 г. известный шведский химик и минералог Аксель Фредерик Кронстедт предположил, что это два самостоятельных вещества, но прошло еще 20 лет, прежде чем это сумели доказать на опыте.

Минерал, которым писали, попал в лабораторию другого большого химика (тоже шведа), Карла Вильгельма Шееле. Первое, что сделал Шееле, это исследовал, как на этот минерал действуют крепкие кислоты. В концентрированной азотной кислоте минерал растворился, но при этом в колбе выпал белый осадок. Высушив его и исследовав, Шееле установил, что «особая белая земля» обладает, говоря тепершним языком, свойствами ангидрида, кислотного окисла.

В то время химики еще не имели четкого представления о том, что ангидрид («кислота минус вода») — это соединение элемента с кислородом. Однако собственный опыт подсказывал ученому: чтобы выделить элемент из «земли», нужно прокалить ее с чистым углем. Но для этого у Шееле не было подходящей печи. И он попросил проделать этот опыт другого химика, Гьельма, у которого такая печь была. Гьельм согласился.

Лишенный чувства зависти, беззаветно преданный науке, Шееле с волнением ждал результата. И когда опыты завершились получением неизвестного прежде металла, Шееле написал Гьельму: «Радуюсь, что мы теперь обладаем металлом — молибденом».

Это было в 1790 г. Новый металл получил имя — чужое имя, потому что латинское molibdaena происходит от древнегреческого названия свинца — μολυβδος. В этом есть

известный парадокс — трудно найти металлы, более несхожие, чем молибден и свинец.

Но металл, полученный Шееле и Гьельмом, не был чистым: при прокаливании с углем трехокиси молибдена MoO_3 невозможно получить чистый молибден, потому что он реагирует с углем, образуя карбид.

Уже после смерти обоих первооткрывателей их знаменитый соотечественник Берцелиус восстановил молибденовый ангидрид не углем, а водородом, получил действительно чистый молибден, установил его атомный вес и подробно исследовал его свойства.

Анализ и синтез

Новый металл и его соединения заинтересовали химиков XIX столетия. Чистый молибден при хранении совершенно не изменялся, он прекрасно противостоял действию влаги и воздуха. Но так было лишь при невысоких температурах: стоило нагреть его, и он начинал реагировать с кислородом; при температуре около 500° С он превращался в окисел целиком. Это, конечно, огорчало. Металл с хорошими физико-механическими свойствами и к тому же тугоплавкий при сравнительно небольшом нагреве терял металлические свойства. Это обстоятельство (вместе со сложностью получения металлического молибдена) надолго отсрочило время, когда этот металл нашел первое практическое применение.

Соединения элемента № 42 стали применять намного раньше.

В 1848 г. русский химик Г. В. Струве вместе со шведом Л. Сванбергом изучал свойства молибденового ангидрида и образуемой им кислоты. Они растворили MoO_3 в концентрированном растворе аммиака и к полученному раствору прилили винного спирта. Выпал осадок канареечно-желтого цвета — молибдат аммония. Этой соли суждено было сыграть большую роль в аналитической химии.

Как раз в эти годы возникала наука о плодородии, как раз в это время благодаря работам Либиха и других ученых довольно бурно развивалась агрохимия. Специальные фабрики стали вырабатывать удобрения, содержащие фосфор и азот. И сразу понадобились реактивы, с помощью которых можно было бы легко и точно определять содержание этих элементов в различных веществах.



Скульптурный портрет первооткрывателя молибдена Карла Вильгельма Шееле, выдающегося шведского химика

Полученный Струве и Сванбергом молибдат аммония оказался прекрасным реактивом на фосфор — реактивом, полностью осаждающим фосфор из растворов, позволяющим определить его содержание в любых продуктах — туках, металлах, рудах. Реактив оказался настолько хорош, что и сегодня им охотно пользуются в аналитических лабораториях, когда нужно определить содержание фосфора в образце.

Молибдат аммония нашел и другое применение. Оказалось, что он губительно действует на микроорганизмы, и его стали применять в качестве дезинфицирующего средства. Первоначально шелковые и хлопчатобумажные ткани пропитывали этим веществом только ради того, чтобы продлить срок их службы. Но позже открылась еще одна особенность воздействия этого вещества на ткань.

Если пропитанную молибдатом аммония ткань протянуть затем через раствор восстановителя (хлористого олова), то она в зависимости от концентрации реактивов окрашивается в небесно-голубой или синий цвет. Это вообще характерно для кислых растворов солей молибденовой кислоты: под действием восстановителей они синеют. Такую краску называют молибденовой синью, или минеральным индиго. Было составлено много рецептов для окрашивания тканей молибденовыми солями не только в синий, но и а красный, желтый, черный, бурый цвета. Окрашивали этими солями шерсть, мех, кожу, дерево и резину. Использовали молибденовые соединения и для приготовления лаков, и для окраски керамики. Например, фарфор окрашивается

в голубой цвет молибдатом натрия, а в желтый — все тем же молибдатом аммония. Очень ценится оранжевая краска из молибдата и хромата свинца.

А сернистый молибден, из которого в давние времена делали карандаши, стали добавлять к глине, окрашивая керамические изделия при обжиге в желтый или красный цвет (в зависимости от количества MoS_2).

Вторжение в металлургию

Оно произошло лишь в последней четверти прошлого века. В 1885 г. на Путиловском заводе выплавили сталь, в которой содержалось 0,52% углерода и 3,72% молибдена. Свойства ее оказались почти такими же, как у вольфрамовой стали; прежде всего привлекала ее большая твердость и как следствие — пригодность для изготовления металлорежущего инструмента. Всего 0,3% молибдена увеличивали твердость стали в такой же степени, как 1% вольфрама, но это узнали уже позже.

Влияет молибден и на качество чугуна. Добавка молибдена позволяет получить мелкокристаллический чугун с повышенной прочностью и износоустойчивостью.

В 1900 г. на Всемирной промышленной выставке в Париже была выставлена сталь, содержавшая молибден и обладавшая замечательным свойством: резцы из нее закалялись в процессе работы. А за 10 лет до этого, в год столетия со дня открытия элемента № 42, был разработан процесс выплавки ферромолибдена — сплава молибдена с железом. Добавляя в плавку определенные количества этого сплава, начали выпускать специальные сорта стали. Молибден наряду с хромом, никелем, кобальтом нашел широкое применение как легирующий элемент, причем сталь легируют обычно не техническим молибденом, а ферромолибденом — так выгоднее.

Тем временем приближалась первая мировая война. Военные ведомства европейских держав требовали от промышленности крепкой брони для кораблей и укреплений, особо прочной стали для пушек. Орудийные стволы начали изготовлять из хромомолибденовых и никельмолибденовых сталей, отличающихся высоким пределом упругости и в то же время поддающихся токарной обработке с высокой степенью точности. Из хромомолибденовой делали бронебойные снаряды, судовые валы и другие важные детали.

Фирма «Винчестер» применила эту сталь для изготовления винтовочных стволов и ствольных коробок.

Появлялось все больше тяжелых моторов. Для них нужны были крупные шариковые и роликовые подшипники, выдерживающие большую нагрузку. И для этой цели подошли хромомолибденовые и никельмолибденовые стали.

В наше время, когда ежегодно добывают из недр Земли миллионы тонн молибденовых руд, 90% всего молибдена поглощает черная металлургия.

Молибден и авиация

Когда самолеты перестали делать из дерева и парусины, понадобились не только мощные моторы и легкие металлические листы обшивки, но и жесткий каркас из металлических трубок. Вначале авиация довольствовалась трубами из углеродистой стали, но размеры самолетов все росли... Потребовались трубы значительно большего диаметра, но с малой толщиной стенки. Трубы из хромованадиевой стали в принципе могли бы подойти, но эта сталь не выдерживала протяжки до нужных размеров, а в местах сварки такие трубы при охлаждении «отпускались» и теряли прочность.

Выйти из этого тупика удалось благодаря хромомолибденовой стали. Трубы из нее хорошо протягивались, прекрасно сваривались и, что главное, в тонких сечениях не «отпускались» при сварке, а, наоборот, самозакалялись на воздухе. Количество молибдена в стали, из которой их протягивали, было крайне невелико: 0,15—0,30%.

Электричество и радиотехника

Нити накаливания обычных электрических ламп делают из вольфрама, более тугоплавкого, чем все прочие металлы, и дающего наибольшую светоотдачу. Но если впаять вольфрамовую нить в стеклянный стерженек в центре лампочки, то он вскоре треснет из-за теплового расширения нити.

Когда исследовали физические свойства молибдена, то обнаружили, что у него ничтожно малый коэффициент теплового расширения. При нагреве от 25 до 500° С размеры молибденовой детали увеличатся всего на 0,0000055 первоначальной величины. И даже при нагреве до 1200° С

молибден почти не расширяется. Поэтому вольфрамовые нити накаливания стали подвешивать на молибденовых крючках, впаянных в стекло. В дальнейшем молибден сыграл еще бóльшую роль в электровакуумной технике. К вакуумным приборам электрический ток подводится через молибденовые прутки, впаянные в специальное стекло, имеющее одинаковый с молибденом коэффициент теплового расширения (это стекло носит название молибденового).

В 20-е годы нашего века радио стало всеобщим увлечением и потребностью. Началась настоящая радиогорячка.

Радиоприемники тех лет были обычно безламповыми — детекторными. Лучшую слышимость подбирали, пробуя в разных местах контакт между стальным тонким щупом (контактной пружиной) и кристаллом молибденита.

Металлический молибден служит в радиоприемниках и в наше время. Он хорошо прокатывается в тонкие листы толщиной 0,1—0,2 мм, выдерживает сильный нагрев. Поэтому он оказался хорошим материалом для анодов радиоламп.

Жаропрочные сплавы

Техника сверхскоростных и космических полетов ставит перед металлургами задачу получать все более жаростойкие материалы. Прочность при высоких температурах зависит прежде всего от типа кристаллической решетки и, конечно, от химической природы материала. Температурный предел эксплуатации титановых сплавов 550—600° С, молибденовых — 860, а титано-молибденовых — 1500° С!

Чем объяснить столь значительный скачок? Его причина — в строении кристаллической решетки. В объемноцентрированную структуру молибдена внедряются посторонние атомы, на этот раз атомы титана. Получается так называемый твердый раствор внедрения, структуру которого можно представить так. Атомы молибдена, металла-основы, располагаются по углам куба, а атомы добавленного металла, титана,— в центрах этих кубов. Вместо объемно-центрированной кристаллической решетки появляется гранецентрированная, в которой процессы разупрочнения под действием температур происходят намного менее интенсивно.

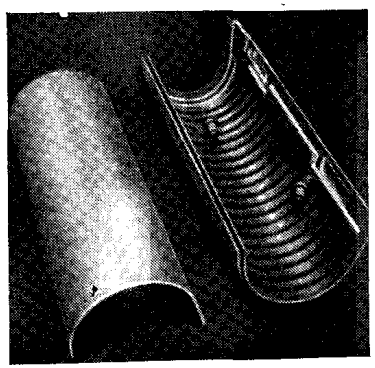
В таком целенаправленном изменении кристаллической структуры металлов состоит один из основных принципов легирования.

Другая причина столь резкого увеличения жаропрочности кроется в том, что сплавляются очень непохожие металлы — молибден и титан. Это общее правило: чем больше разница между атомами легирующего металла и металла-основы, тем прочнее образующиеся связи. Металлическая связь как бы дополняется химической.

Легирование, однако, вовсе не последнее слово в решении проблемы жаропрочных сплавов. Уже в наше время обнаружены необычайные свойства нитевидных кристаллов, или «усов». Прочность их по сравнению с металлами, обычно используемыми в технике, поразительно велика. Объясняется это тем, что кристаллическая структура усов практически лишена дефектов, и техника сверхскоростных полетов берет на вооружение усы, создавая с их помощью композиционные жаропрочные материалы. Один из таких материалов — это окись алюминия, армированная молибденовыми усами, другой представляет собой начиненный той же арматурой технический титан. По сравнению с обычным титаном этот материал может работать в жестких условиях в 1000 раз дольше.

Что можно противопоставить огненному смерчу, обрушивающемуся на космический корабль при входе в плотные слои атмосферы? Прежде всего теплозащитную обмазку и охлаждение. Да, охлаждение, подобное в принципе охлаждению автомобильных двигателей с помощью радиаторов. Только работать здесь должны более энергоемкие процессы. Много тепла нужно на испарение веществ, но еще больше на сублимацию — перевод из твердого состояния непосредственно в газообразное. При высоких температурах сублимировать способны молибден, вольфрам, золото. Покрытие носовой части корабля молибденом или другим из перечисленных (более дорогих) металлов в значитель-

Детали ракеты, сделанные из молибденового сплава



ной мере ослабит силу огненного смерча, через который надо пройти возвращаемому аппарату космического корабля.

Другие области применения

Сплав из молибдена с вольфрамом в паре с чистым вольфрамом можно использовать для измерения температуры до 2900° С в восстановительной атмосфере. Молибденовая проволока может служить обмоткой в высокотемпературных (до 2200° С) индукционных печах, но опять-таки только не в окислительной среде.

В технике используют и вредное в принципе свойство молибдена окисляться при повышенной температуре. Молибденом пользуются для очистки благородных газов от примеси кислорода. Для этого аргон или неон пропускают над нагретой до 600—900° С молибденовой поверхностью, и она жадно впитывает кислород.

Тугоплавкий, ковкий, не тускнеющий, обладающий приятным цветом молибден получил признание у ювелиров. Им иногда заменяют драгоценную платину.

В химической промышленности молибден и соли молибденовой кислоты применяют как катализаторы. Кожевенники добавляют некоторые соединения молибдена в дубильные растворы, чтобы улучшить качество натуральной кожи.

А молибденит, который 200 лет назад не отличали от графита, в наше время иногда применяют вместо графита как высокотемпературную смазку. Ведь по кристаллической структуре он действительно подобен графиту.

И еще молибден так же, как бор, медь, марганец, цинк,— жизненно необходимый микроэлемент, обладающий специфическим действием на растительные и животные организмы. Впрочем, это тема самостоятельного рассказа. А доказывать важность и необходимость этого элемента для техники после всего, что уже рассказано, вряд ли нужно. Нельзя считать его бесполезным и для науки XX в., хотя бы потому, что благодаря молибдену был, наконец, открыт первый искусственный элемент — технеций.

МОЛИБДЕН И СТАТИСТИКА. По классификации советского геохимика В. В. Щербины, редкими считаются элементы, которых в земной коре меньше 0,001%. Следовательно, молибден, доля которого как раз 0,001% (по Ферсману),— элемент не редкий. Есть у него и собственные минералы, имеющие промышленное значение (молибденит MoS_2 — важнейший из всех, повеллит $CaMoO_4$, молибдит $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot nH_2O$ и вульфенит $PbMoO_4$). Следовательно, не относится он и к числу рассеянных элементов. Всего известно около 20 минералов молибдена.

Добыча молибденовых руд началась лишь в 80-х годах прошлого века. До начала первой мировой войны в промышленных масштабах их добывали лишь две страны — Австралия и Норвегия. В годы войны потребность в молибдене — для получения высококачественной стали — резко возросла, мировое производство его достигло 800 т в год. К странам, добывающим молибденовую руду, прибавились США и Канада. В дальнейшем Соединенные Штаты стали почти монопольным производителем этого металла в капиталистическом мире.

Характерно, что производство молибдена в капиталистических странах росло скачкообразно: резкие пики приходятся на годы больших войн. Так, в 1943 г. добывали больше молибдена, чем в 1952: 30 и 22 тыс. т соответственно.

В 1975 г. в капиталистических странах произведено 72 тыс. т молибдена, в 1980 — около 94 тыс. т.

СОВЕТСКИЙ МОЛИБДЕН. В России молибден начали добывать в начале XX в. в Забайкалье на Чикойском руднике, попавшем в концессию иностранной фирме. На месте руду не перерабатывали, а отправляли в Германию, а оттуда уже везли назад металл. С началом первой мировой войны импорт молибдена, естественно, прекратился; пришлось организовывать собственное производство. Добыча молибденовой руды на Чикойском руднике выросла, но ее все равно не хватало, и через Владивосток Россия начала ввозить австралийскую руду. Вскоре Чикойский рудник был закрыт, и добыча молибдена в Забайкалье прекратилась до 1926 г.

В 1921 г. при химическом отделе ВСНХ был организован отдел новых производств во главе с В. И. Глебовой. По ее инициативе создали «Бюро редких элементов», которое занялось прежде всего организацией производства молибдена и вольфрама из отечественных руд. Исследовательские работы возглавили профессор И. А. Каблуков и молодой химик Владимир Иванович Спицын. Вольфрам, абсолютно необходимый для производства электрических ламп, сумели получить раньше, чем молибден. Первое в стране производство молибденовой проволоки началось в 1928 г. В 1931 г. Московский электрозавод выпустил уже 70 млн. м вольфрамовой и 20 млн. м молибденовой проволоки. Добыча молибде-

новых руд в Забайкалье возобновилась в 20-е годы. Позже советские геологи обнаружили много молибденовых месторождений в Сибири, Казахстане, на Кавказе и в других районах страны.

С ЧЕГО НАЧАЛАСЬ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ. Даже после того как молибден стал играть важную роль в сталелитейной промышленности, в чистом виде он не находил практического применения. Ведь получали не монолитный металл, а порошок, переплавить который не могли: температура плавления молибдена 2620° С — и обычная футеровка печей не выдерживала...

Первую молибденовую проволоку получили лишь в 1907 г., применив «обходный маневр». Порошкообразный молибден смешивали с клейким органическим веществом, например с сахаром. Полученную массу продавливали через отверстия матрицы. Получалась клейкая нить. Поместив эту нить в атмосферу водорода (чтобы при разогреве молибден не окислился), пропускали через нить электрический ток. Нить, естественно, разогревалась, органика выгорала, а металл проплавлялся, осаждаясь на проволоке. А еще через три года Джеймс Куллидж взял патент на получение тугоплавких металлов методом металлокерамики, или порошковой металлургии. Металлический порошок смешивают с раствором глицерина в спирте. Из этой массы прессуют штабики, которые потом спекают. В случае молибдена этот процесс длится 2—3 часа при 1100—1200° С. Затем через полученные брикеты пропускают постоянный ток низкого напряжения. Они разогреваются и свариваются — получается компактная монолитная масса молибдена высокой чистоты. Этот способ производства тугоплавких материалов получил широчайшее распространение. Им широко пользуются и в наши дни.

МОЛИБДЕН И ЖИЗНЬ. Роль молибдена в жизни (имея в виду только биологические аспекты) двоякая. Он считается необходимым микроэлементом. Его обнаружили в зеленой массе растений (около 1 мг на килограмм сухого вещества). Много молибдена оказалось в горохе и бобах. Нашли его и в различных животных организмах. Тем не менее выяснить, какова роль молибдена в обмене веществ и вообще в жизни, долгое время не удавалось.

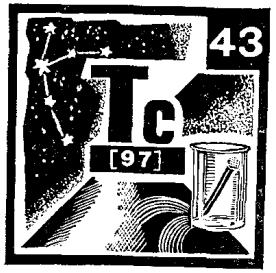
Началось с того, что в одном из опытных хозяйств Новой Зеландии заметили, будто добавление в почву незначительных количеств молибденовых солей примерно на 30% увеличивало урожай люцерны и клевера. Вскоре выяснили, что микроколичества молибдена увеличивают активность клубеньковых бактерий и благодаря этому растения лучше усваивают азот. Особенно эффективен молибден на кислых почвах. На красноземах и буроземах, в которых много железа, действие молибдена, напротив, минимально. Тем не менее в некоторых странах увлечение молибденовыми удобрениями приняло массовый характер, и лишь после этого открылась оборотная сторона медали. Избыток молибдена оказался вреден («все излишества от лукавого») не только для растений, но и для животных и даже для человека. Более того, оказалось, что именно молибден — виновник подагры — болезни, известной много столетий. Но почему молибден в одних случаях полезен, а в других опасен, удалось выяснить лишь в последние десятилетия.

Было установлено, что молибден входит в состав важного фермента ксантиноксидазы. Если в пище мало молибдена, то фермент этот образуется в недостаточном количестве, и организм болезненно реагирует на его нехватку.

Если же молибдена в пище больше, чем нужно, то обмен веществ тоже нарушается. Ксантиноксидаза ускоряет азотистый обмен в организме, в частности пуриновый обмен. В результате распада пуринов образуется мочевая кислота. Если этой кислоты слишком много, то почки не успевают выводить ее из организма; тогда в суставах и мышечных сухожилиях скапливаются растворенные в этой кислоте соли. Суставы начинают болеть; начинается подагра...

ЧЕТЫРЕ СУЛЬФИДА. С серой молибден образует не только всем известный графитоподобный дисульфид MoS_2, но и еще три соединения, получаемые лишь искусственно. Полуторный сульфид Mo_2S_3 образуется при быстром нагревании дисульфида до 1700—1800° С. Как и дисульфид, он серого цвета, но с игольчатыми кристаллами. Совсем иначе выглядят пента- (Mo_2S_5) и трисульфид (MoS_3). Это аморфные вещества темно-коричневого цвета. Кроме MoS_2, практически применяют лишь MoS_3, да и то редко. Он используется в аналитической химии и в производстве молибдена — для извлечения последнего из бедных растворов и отделения его от вольфрама.

ТЕХНЕЦИЙ



В 1936 г. еще совсем молодой итальянский физик Эмилио Сегре женился и уехал из Рима. Он держал путь в Палермо, древнюю столицу Сицилии, где в местном университете ему были предоставлены кафедра и должность декана физического факультета.

В Риме Сегре работал в лаборатории Энрико Ферми, участвовал в знаменитых нейтронных опытах, в ходе которых впервые в мире уран обстреливали потоком нейтронов.

Итальянские физики считали, что таким путем можно будет получить новые химические элементы, более тяжелые, чем уран.

Кусок облученного молибдена

Естественно, что, отправляясь в Палермо, Сегре надеялся продолжить работы, связанные с радиоактивностью и поиском новых элементов, хотя оснований для таких надежд было немного. Во всех странах в те годы радиоактивные материалы представляли большую ценность, а итальянские лаборатории были крайне бедны — Муссолини сразу вспоминал о дефиците бюджета, когда речь заходила о науке. Достаточно сказать, что на упоминавшиеся уже нейтронные опыты Ферми было отпущено всего 100 долларов...

Но безвыходные положения бывают крайне редко, и Сегре нашел выход. В конце того же 1936 г. он отправился в Америку, в Калифорнийский университет, и смог привезти оттуда кусок облученного в циклотроне молибдена.

Здесь мы должны сделать небольшое, чисто физическое отступление, иначе будет непонятно, почему этот кусок молибдена был так нужен Сегре. Из молибдена был сделан «зуб» отклоняющей пластины первого в мире, маломощного по нынешним масштабам, циклотрона. Циклотрон — это машина, ускоряющая движение заряженных частиц, например дейтронов — ядер тяжелого водорода, дейтерия. Частицы разгоняются высокочастотным электрическим

Профессор Эмилио Сегре (р. 1905) — первооткрыватель технеция. Снимок сделан осенью 1969 г. в Ленинграде на X юбилейном Менделеевском съезде, участником которого был Сегре



полем по спирали и с каждым витком приобретают все большую энергию. Поток таких частиц обрушивается на мишень, сделанную из вещества, которое нужно облучить.

Всем, кто когда-либо работал на циклотроне, хорошо известно, как трудно бывает вести эксперимент, если мишень установлена непосредственно в вакуумной камере циклотрона. Значительно удобнее работать на выведенном пучке, в специальной камере, где можно разместить всю необходимую аппаратуру. Но вытащить пучок из циклотрона далеко не просто. Делается это с помощью специальной отклоняющей пластины, на которую подано высокое напряжение. Пластина устанавливается на пути разогнанного уже пучка частиц и отклоняет его в нужном направлении. Расчет наилучшей конфигурации пластины — целая наука. Но несмотря на то что пластины для циклотронов изготавливают и устанавливают с максимальной точностью, ее лобовая часть, или «зуб», поглощает примерно половину ускоренных частиц. Естественно, «зуб» разогревается от ударов, потому его и сейчас делают из тугоплавкого молибдена.

Но так же естественно, что частицы, поглощенные материалом зуба, должны вызвать в нем ядерные реакции, более или менее интересные для физиков. Сегре считал, что в молибдене возможна исключительно интересная

ядерная реакция, в результате которой может быть, наконец, по-настоящему открыт много раз открывавшийся и неизменно «закрывавшийся» прежде элемент № 43.

От ильмения до мазурия

Элемент № 43 искали давно. И долго. Искали его в рудах и минералах, преимущественно марганцевых. Менделеев, оставляя в таблице пустую клетку для этого элемента, называл его экамарганцем. Впрочем, первые претенденты на эту клетку появились еще до открытия периодического закона. В 1846 г. из минерала ильменита был якобы выделен аналог марганца — ильмений. После того как ильмений «закрыли», появились новые кандидаты: дэвий, люций, ниппоний. Но и они оказались «лжеэлементами». Сорок третья клетка таблицы Менделеева продолжала пустовать.

В 20-х годах нашего века проблемой экамарганца и двимарганца (эка означает «один», дви — «два»), т. е. элементов № 43 и 75, занялись прекрасные экспериментаторы супруги Ида и Вальтер Ноддак. Проследив закономерности изменения свойств элементов по группам и периодам, они пришли к казавшейся крамольной, но по существу верной мысли, что сходство марганца и его эка- и дви-аналогов намного меньше, чем считали раньше, что разумнее искать эти элементы не в марганцевых рудах, а в сырой платине и в молибденовых рудах.

Эксперименты супругов Ноддак продолжались много месяцев. В 1925 г. они объявили об открытии новых элементов — мазурия (элемент № 43) и рения (элемент № 75). Символы новых элементов заняли пустующие клетки менделеевской таблицы, но впоследствии оказалось, что лишь одно из двух открытий совершилось в действительности. За мазурий Ида и Вальтер Ноддак приняли примеси, не имеющие ничего общего с элементом № 43.

Символ Ма стоял в таблице элементов больше 10 лет, хотя еще в 1934 г. появились две теоретические работы, которые утверждали, что элемент № 43 нельзя обнаружить ни в марганцевых, ни в платиновых, ни в каких-либо иных рудах. Речь идет о правиле запрета, сформулированном почти одновременно немецким физиком Г. Маттаухом и советским химиком С. А. Щукаревым.

«Запрещенный» элемент и ядерные реакции

Вскоре после открытия изотопов было установлено и существование изобаров. Заметим, что изобар и изобара — понятия, столь же далекие, как графин и графиня. Изобарами называют атомы с одинаковыми массовыми числами, принадлежащие разным элементам. Пример нескольких изобаров: ^{93}Zr, ^{93}Nb, ^{93}Mo.

Смысл правила Маттауха — Щукарева в том, что у стабильных изотопов с нечетными номерами не может быть стабильных же изобаров. Так, если изотоп элемента № 41 ниобий-93 стабилен, то изотопы соседних элементов — цирконий-93 и молибден-93 — должны быть обязательно радиоактивными. Правило распространяется на все элементы, в том числе и на элемент № 43.

Этот элемент расположен между молибденом (атомная масса 95,92) и рутением (атомная масса 101,07). Следовательно, массовые числа изотопов этого элемента не должны выйти за пределы диапазона 96—102. Но все стабильные «вакансии» этого диапазона заняты. У молибдена стабильны изотопы с массовыми числами 96, 97, 98 и 100, у рутения — 99, 101, 102 и некоторые другие. Это значит, что у элемента № 43 не может быть ни одного нерадиоактивного изотопа. Впрочем, из этого вовсе не следует, что его нельзя найти в земной коре: существуют же радий, уран, торий.

Уран и торий сохранились на земном шаре благодаря огромному времени жизни некоторых их изотопов. Прочие радиоактивные элементы — это продукты их радиоактивного распада. Элемент № 43 можно было бы обнаружить только в двух случаях: или если у него есть изотопы, период полураспада которых измеряется миллионами лет, или если его долгоживущие изотопы образуются (и достаточно часто) при распаде элементов № 90 и 92.

На первое Сегре не рассчитывал: существуй долгоживущие изотопы элемента № 43, их бы нашли раньше. Второе тоже маловероятно: большинство атомов тория и урана распадаются, испуская альфа-частицы, и цепочка таких распадов заканчивается стабильными изотопами свинца, элемента с атомным номером 82. Более легкие элементы при альфа-распаде урана и тория образоваться не могут.

Правда, есть другой вид распада — спонтанное деление, при котором тяжелые ядра самопроизвольно делятся на два осколка примерно одинаковой массы. При спонтанном делении урана ядра элемента № 43 могли бы образоваться, но таких ядер было бы очень мало: в среднем спонтанно делится одно ядро урана из двух миллионов, а из ста актов спонтанного деления ядер урана элемент № 43 образуется лишь в двух. Впрочем, этого Эмилио Сегре тогда не знал. Спонтанное деление было открыто лишь спустя два года после открытия элемента № 43.

Как же нашли технеций

Сегре вез через океан кусок облученного молибдена. Но уверенности, что в нем будет обнаружен новый элемент, не было, да и не могло быть. Были «за», были и «против».

Падая на молибденовую пластину, быстрый дейтрон довольно глубоко проникает в ее толщу. В некоторых случаях один из дейтронов может слиться с ядром атома молибдена. Для этого прежде всего необходимо, чтобы энергии дейтрона хватило для преодоления сил электрического отталкивания. А это значит, что циклотрон должен разогнать дейтрон до скорости около 15 тыс. км/сек. Составное ядро, образующееся при слиянии дейтрона и ядра молибдена, неустойчиво. Оно должно избавиться от избытка энергии. Поэтому, едва произошло слияние, из такого ядра вылетает нейтрон, и бывшее ядро атома молибдена превращается в ядро атома элемента № 43.

Природный молибден состоит из шести изотопов, значит, в принципе в облученном куске молибдена могли быть атомы шести изотопов нового элемента. Это важно потому, что одни изотопы могут быть короткоживущими и оттого неуловимыми химически, тем более что со времени облучения прошло больше месяца. Зато другие изотопы нового элемента могли «выжить«. Их-то и надеялся обнаружить Сегре.

На этом, собственно, все «за» кончались. «Против» было значительно больше.

Против исследователей работало незнание периодов полураспада изотопов элемента № 43. Могло ведь случиться и так, что ни один изотоп элемента № 43 не существует больше месяца. Против исследователей работали и

«попутные» ядерные реакции, в которых образовывались радиоактивные изотопы молибдена, ниобия и некоторых других элементов.

Выделить минимальное количество неизвестного элемента из радиоактивной многокомпонентной смеси очень сложно. Но именно это предстояло сделать Сегре и его немногочисленным помощникам.

Работа началась 30 января 1937 г. Прежде всего выяснили, какие частицы излучает молибден, побывавший в циклотроне и пересекший океан. Он излучал бета-частицы — быстрые ядерные электроны. Когда около 200 мг облученного молибдена растворили в царской водке, бета-активность раствора оказалась примерно такой же, как у нескольких десятков граммов урана.

Неизвестная прежде активность была обнаружена, оставалось определить, кто же ее «виновник».

Сначала из раствора химическим путем выделили радиоактивный фосфор-32, образовавшийся из примесей, которые были в молибдене. Затем тот же раствор подвергли «перекрестному допросу» по строке и столбцу менделеевской таблицы. Носителями неизвестной активности могли быть изотопы ниобия, циркония, рения, рутения, самого молибдена, наконец. Только доказав, что ни один из этих элементов не причастен к испускаемым электронам, можно было говорить об открытии элемента № 43.

Два метода были положены в основу работы: один — логический, метод исключения, другой — широко применяемый химиками для разделения смесей метод «носителей», когда в раствор, содержащий, по-видимому, тот или иной элемент, «подсовывается» соединение этого элемента или другого, сходного с ним по химическим свойствам. И если вещество-носитель выводится из смеси, оно уносит оттуда «родственные» атомы.

В первую очередь исключили ниобий. Раствор выпарили, и полученный осадок вновь растворили, на этот раз в гидроокиси калия. Некоторые элементы остались в нерастворенной части, но неизвестная активность перешла в раствор. И тогда к нему добавили ниобат калия, чтобы стабильный ниобий «увел» радиоактивный. Если, конечно, тот присутствовал в растворе. Ниобий ушел — активность осталась. Такому же испытанию подвергли цирконий. Но и циркониевая фракция оказалась неактивной.

Затем осадили сульфид молибдена, но активность по-прежнему оставалась в растворе.

После этого началось самое сложное: предстояло разделить неизвестную активность и рений. Ведь примеси, содержавшиеся в материале «зуба», могли превратиться не только в фосфор-32, но и в радиоактивные изотопы рения. Это казалось тем более вероятным, что именно соединение рения вынесло из раствора неизвестную активность. А как выяснили еще супруги Ноддак, элемент № 43 должен быть похож на рений больше, чем на марганец или любой другой элемент. Отделить неизвестную активность от рения — значило найти новый элемент, потому что все другие «кандидаты» уже были отвергнуты.

Эмилио Сегре и его ближайший помощник Карло Перье смогли это сделать. Они установили, что в солянокислых растворах (0,4—5-нормальных) носитель неизвестной активности выпадает в осадок, когда через раствор пропускают сероводород. Но одновременно выпадает и рений. Если же осаждение вести из более концентрированного раствора (10-нормального), то рений выпадает в осадок полностью, а элемент, несущий неизвестную активность, лишь частично.

Напоследок, для контроля, Перье поставил опыты по отделению носителя неизвестной активности от рутения и марганца. И тогда стало ясно, что бета-частицы могут излучаться лишь ядрами нового элемента, который назвали технецием (от греческого τεχνητός, что значит «искусственный»).

Эти опыты были закончены в июне 1937 г.

Так был воссоздан первый из химических «динозавров» — элементов, некогда существовавших в природе, но полностью «вымерших» в результате радиоактивного распада.

Позже удалось обнаружить в земле крайне незначительные количества технеция, образовавшегося в результате спонтанного деления урана. То же, кстати, произошло с нептунием и плутонием: сначала элемент получили искусственно, а уже потом, изучив его, сумели найти в природе.

Сейчас технеций получают из осколков деления урана-235 в ядерных реакторах. Правда, выделить его из массы осколков непросто. На килограмм осколков приходится

около 10 г элемента № 43. В основном это изотоп технеций-99, период полураспада которого равен 212 тыс. лет. Благодаря накоплению технеция в реакторах удалось определить свойства этого элемента, получить его в чистом виде, исследовать довольно многие его соединения. В них технеций проявляет валентность 2+, 3+ и 7+. Так же, как и рений, технеций — металл тяжелый (плотность 11,5 г/см^3), тугоплавкий (температура плавления 2140° С), химически стойкий.

Несмотря на то что технеций — один из самых редких и дорогих металлов (намного дороже золота), он уже принес практическую пользу.

Чем полезен технеций

Ущерб, наносимый человечеству коррозией, огромен. В среднем каждая десятая доменная печь работает на «покрытие расходов» от коррозии. Есть вещества-ингибиторы, замедляющие коррозию металлов. Самыми лучшими ингибиторами оказались пертехнаты — соли технециевой кислоты $HTcO_4$. Добавка одной десятитысячной моля TcO_4^- предотвращает коррозию железа и малоуглеродистой стали — важнейшего конструкционного материала.

Широкому применению пертехнатов препятствуют два обстоятельства: радиоактивность технеция и его высокая стоимость. Это особенно досадно потому, что аналогичные соединения рения и марганца не предотвращают коррозии.

У элемента № 43 есть еще одно уникальное свойство. Температура, при которой этот металл становится сверхпроводником (11,2 К), выше, чем у любого другого чистого металла. Правда, эта цифра получена на образцах не очень высокой чистоты — всего 99,9%. Тем не менее есть основания полагать, что сплавы технеция с другими металлами окажутся идеальными сверхпроводниками. (Как правило, температура переходов в состояние сверхпроводимости у сплавов выше, чем у технически чистых металлов.)

Пусть не так утилитарно, но полезную службу сослужил технеций и астрономам. Его обнаружили спектральными методами на некоторых звездах, например на звезде R созвездия Андромеды. Судя по спектрам, элемент

№ 43 распространен там не меньше, чем цирконий, ниобий, молибден, рутений. Это значит, что синтез элементов во Вселенной продолжается и сейчас.

Интервью с Эмилио Сегре

На X юбилейном Менделеевском съезде (Ленинград, сентябрь 1969 г.) первооткрыватель технеция лауреат Нобелевской премии профессор Эмилио Сегре дал интервью корреспондентам журнала «Химия и жизнь» В. К. Черниковой и Д. Н Осокиной. В беседе принимала участие и г-жа Сегре. Воспроизводим это интервью с небольшими сокращениями.

Профессор Сегре, вам посчастливилось долгое время работать с замечательным ученым Энрико Ферми. Какое из ваших личных воспоминаний о нем особенно вам дорого?

Ферми был внешне самым непримечательным человеком в мире. Говорят, что у гениев странные характеры, что это люди немного не в себе... Ферми — совершенно противоположный пример этому. Только одна вещь его отличала. Он делал очень мало ошибок, он почти совсем не делал ошибок! Он работал по четырнадцать часов ежедневно. Он писал и говорил не очень изящно, но очень ясно и четко... всегда. И он был очень терпимым и никогда не сердился... Он на самом деле производил глубокое впечатление и оказывал большое влияние на всех, кто с ним работал.

И еще вот что — это нельзя забыть: он был неутомим, неутомим во всем, не только в работе... Мог играть в теннис после обеда, в самую страшную жару — это в Нью-Йорке. И его партнеры уже теряли силы, а он словно не чувствовал никакой усталости и даже шутил с нами: «Вы же еще так молоды!»

Если вы знаете, есть очень милая книга Лауры Ферми «Атомы у нас дома», которая дает представление о Ферми. Я сейчас тоже написал о нем книгу — как об ученом-физике.

Рассказываете ли вы в своей книге о том, как было открыто деление урана?

Да, но совсем немного. Только то, что мы сами видели и что связано с нашими работами в Риме. Когда мы в Риме в тридцать четвертом облучали уран нейтронами, деление происходило совершенно заведомо, оно не могло не происходить! Но мы его не увидели. Это совершенная загадка, почему мы не открыли деление! Почему понадобилось еще почти пять лет, чтобы явление распознали... Можно сказать, что это довольно таинственная история, но так было.

Над чем вы сейчас работаете?

В радиационной лаборатории в Беркли руковожу группой физиков. Мы занимаемся физикой элементарных частиц. Например, ищем очень редкие виды распада частиц. Одна и та же частица миллион раз распадается одним путем, а один раз из миллиона — другим.... Вот мы и стараемся найти следы этих редких распадов. Мы чувствуем, что это достаточно важно — проверить, существуют ли такие редкие виды распада. В прошлые годы было несколько сюрпризов — распады, которые абсолютно запрещены теорией и которые не допускались не только нами, но и другими исследователями... Мы также исследуем атомы, в которых электроны заменены мезонами,— эти атомы называются мезоатомами.

Как вы оцениваете современную ситуацию в той области науки, в которой работаете?

В физике элементарных частиц сейчас есть многое от той ситуации, которая складывалась с химическими элементами во времена Менделеева... Конечно, сейчас уже нельзя применить старые методы... Методы решения должны быть другими, но некая классификация, подобная по природе периодическому закону, некая организация всех элементарных частиц, которые уже известны,— это должно быть сделано. И это будет в обозримом будущем.

Г-жа Сегре, разделяете ли вы научные интересы мужа, приходилось ли вам работать вместе с ним?

Это было так давно, в Палермо, когда Сегре впервые искусственно получил элемент № 43 — технеций. Я была тогда простым техническим работником у него в лаборатории. А потом, когда мы поженились и у нас появились дети, за ними надо было ухаживать... Совместная работа кончилась.

Профессор Сегре: Я должен сказать, что много раз в своей жизни видел мрачную картину, когда муж и жена, оба физики, соревновались в работе. Ужасная вещь! Женщины, как правило, более честолюбивы, и в этих случаях держат в руках плетку о семи хвостах...

Г-жа Сегре, не считаете ли вы, что быть женой известного ученого не совсем легкая участь?

Это имеет свои преимущества и свои недостатки. В общем могу сказать, что мы прожили хорошую жизнь вместе. Но, конечно, не всегда было легко... Сегре очень мало времени уделяет семье, он всегда занят работой, только работой...

Профессор Сегре: Быть ученым — в этом нет ничего особенного. Все профессии требуют полной отдачи. Если вы хотите быть

генералом, вы должны идти на войну. Если хотите быть исследователем, вы должны идти исследовать.

Г-жа Сегре: Один известный итальянский ученый сказал мне, когда мы с Эмилио поженились: «До тех пор, пока вы будете оставлять его со своими игрушками, он будет счастлив...» Я запомнила эти слова. Потом мне часто приходилось выслушивать жен молодых итальянских ученых, которые стажируются у нас в Беркли. Они жаловались, что у мужей совсем нет для них времени. И я говорила им, что если мужья отдают свое время делу, которое их интересует, не стоит пытаться занять их чем-то другим...

Есть ли у вашего мужа любимые и нелюбимые вами привычки?

Я никогда не старалась изменить его привычки, потому что очень трудно изменить что-либо во взрослом человеке... У него есть привычки, которые доставляют нам обоим радость. Это любовь к путешествиям. В конце недели мы берем палатку, спальные мешки и едем... Мы проводим много времени, собирая цветы. Особенно белые цветы. Муж их любит больше всего. И еще он очень любит рыбную ловлю. Я не интересуюсь рыбной ловлей, но терплю это...

Профессор Сегре, когда вы впервые услышали о физике?

Когда мне было пять-шесть лет. У нас дома была одна хорошая книжка... с описанием всяких опытов. Такая хорошая книжка, что мама учила меня по ней грамматике...

Занимались ли вы в детстве опытами, экспериментами?

Конечно, конечно!

Читаете ли вы фантастику?

Нет.

Кто ваш любимый актер?

Пожалуй... Пожалуй, Анна Маньяни.

А любимая книга?

Г-жа Сегре: Сегре читает всегда, читает все, что угодно, читает очень много...

Профессор Сегре: Самая любимая... Самую любимую назвать трудно. Из того, что читал за последнее время,— «Мертвые души» Гоголя. А еще, пожалуй, «Капитанская дочка»...

Выступаете ли вы как автор научно-популярных произведений? Пишете ли для молодых?

Я писал статьи для журнала «Science» — это не для детей. И иногда для газет.

Ваше любимое «не ваше» открытие?

Ну, хотя бы квантовая механика. Я больше всего люблю то, что сделал в ней Шредингер.

А свое?

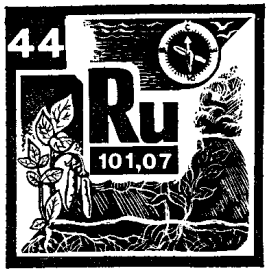
Знаете, открытия — как дети. Как выделить любимого? Конечно, все же бывают симпатии, они есть и у меня. Это работы простые, элегантные, которые легко дались. Когда я закончил учебу, я провел некоторые спектрографические работы на запрещенных линиях... Я любил эту работу всю мою жизнь, потому что это была первая оригинальная работа, сделанная мною. Она убедила меня — мне тогда было уже 24 года,— что я могу быть физиком.

Еще я люблю открытие технеция, потому что оно было сделано очень простыми средствами, в провинциальном университете, куда я только что приехал новым профессором. Все это случилось при довольно неожиданных обстоятельствах...

Последний вопрос: какие пожелания вы передали бы через наш журнал молодым читателям, которые хотят пойти в науку?

Найти в науке свой интерес! Самое главное — найти для себя самое интересное в жизни. Независимо от того, что думают другие — важно это или нет... Найти свою точку зрения, свое призвание! Стать Менделеевым трудно, но Менделеев может служить примером для многих...

РУТЕНИЙ



Для начала несколько фактов, характеризующих особое положение рутения среди всех химических элементов.

Рутений — один из аналогов платины. Он самый легкий и, если можно так выразиться, самый «неблагородный» из платиновых металлов.

Рутений — самый «многовалентный» элемент: он может существовать по крайней мере в девяти валентных состояниях.

Рутений — первый элемент, который позволял связать азот воздуха в химическое соединение (комплексное соединение рутения), подобно тому как это делают некоторые бактерии. Еще в 1962 г. одному из авторов этой статьи удалось получить комплексное соединение рутения с молекулярным азотом. Состав этого комплекса $[(NO)(NH_3)_4RuN_2Ru(NH_3)_4(NO)]Cl_6$. В 1965 г. канадский ученый Альберт Аллен получил более простое соединение (тоже комплексное) $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$.

Рутений образуется при работе ядерных реакторов и при взрыве атомных бомб. Это один из наиболее неприятных осколочных элементов.

Рутений — элемент, открытый в нашей стране в 1844 г. и названный в честь нашей страны. Ruthenia — по-латыни Россия. Автором открытия был профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус.

Рутений ставит сегодня перед химиками как минимум три проблемы. О них и будет рассказано в этой статье.

Проблема № 1: как избавиться от рутения

У рутения немало ценных и интересных свойств. По многим механическим, электрическим и химическим характеристикам он может соперничать со многими металлами и даже с платиной и золотом. Однако в отличие от этих металлов рутений очень хрупок, и поэтому изготовить из него какие-либо изделия пока не удается. По-видимому, хрупкость и неподатливость рутения механической обработке объясняются недостаточной чистотой

образцов, подвергаемых испытаниям. Физические свойства этого металла очень сильно зависят от способа получения, а выделить рутений высокой чистоты пока еще не удалось никому. Попытки получить чистый рутений спеканием в брикетах, зонной плавкой и другими методами не привели к положительным результатам. По этой причине до сих пор точно не установлены такие технически важные характеристики, как предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Лишь недавно точно определена температура плавления рутения — 2250° С, а точка его кипения лежит где-то в районе 4900° С. Металлический рутений очень активно сорбирует водород. Обычно эталоном водородного сорбента считается палладий, кубический сантиметр которого поглощает 940 $см^3$ водорода. Поглотительная способность рутения выше. Он сорбирует 1500 объемов водорода.

Еще одно немаловажное свойство рутения: при температуре 0,47 К он становится сверхпроводником.

Компактный металлический рутений не растворяется в щелочах, кислотах и даже в кипящей царской водке, но частично растворяется в азотной кислоте с добавками сильных окислителей — перхлоратов или броматов. Рутений можно растворить в щелочной среде гипохлоритами или в кислой среде электрохимическим методом.

При нагревании на воздухе рутений начинает частично окисляться. Максимальная скорость окисления наблюдается при 800° С. До температуры 1000° С рутений всегда окисляется только в двуокись RuO_2, но если нагревать его до 1200° С и выше, он начинает превращаться в летучую четырехокись RuO_4, проявляя высшую валентность 8+.

RuO_4 — очень интересное соединение. В обычных условиях это золотисто-желтые иглообразные кристаллы, которые уже при 25° С плавятся, превращаясь в коричнево-оранжевую жидкость со специфическим запахом, похожим на запах озона. При соприкосновении с малейшими следами большинства органических веществ четырехокись рутения моментально взрывается. В то же время она хорошо растворяется в хлороформе и четыреххлористом углероде. RuO_4 ядовита: при длительном вдыхании ее паров у человека начинает кружиться голова, бывают приступы рвоты и удушья. У некоторых химиков, работавших с четырехокисью рутения, развивалась экзема.

Способность рутения к образованию четырехокиси сыграла существенную роль в химии этого элемента. Путем перевода в летучую RuO_4 удается отделить рутений от других благородных и неблагородных металлов и после ее восстановления получить наиболее чистый рутений. Этим же способом удаляют из родия, иридия и платины примеси рутения.

Но не металлургия сделала проблему борьбы с рутением столь актуальной. Проблема № 1 поставлена перед учеными атомной техникой.

Радиоактивные изотопы рутения в природе не существуют, но они образуются в результате деления ядер урана и плутония в реакторах атомных электростанций, подводных лодок, кораблей, при взрывах атомных бомб. Большинство радиоактивных изотопов рутения недолговечны, но два — рутений-103 и рутений-106 — имеют достаточно большие периоды полураспада (39,8 суток и 1,01 года) и накапливаются в реакторах. Знаменательно, что при распаде плутония изотопы рутения составляют до 30% общей массы всех осколков деления. С теоретической точки зрения этот факт безусловно интересен. В нем даже есть особая «изюминка»: осуществилась мечта алхимиков — неблагородный металл превратился в благородный. Действительно, в наши дни предприятия по производству плутония выбрасывают десятки килограммов благородного металла рутения. Но практический вред, наносимый этим процессом атомной технике, не окупился бы даже в том случае, если бы удалось применить с пользой весь рутений, полученный в ядерных реакторах.

Чем же так вреден рутений?

Одно из главных достоинств ядерного горючего — его воспроизводимость. Как известно, при «сжигании» урановых блоков в ядерных реакторах образуется новое ядерное горючее — плутоний. Одновременно образуется и «зола» — осколки деления ядер урана, в том числе и изотопы рутения. Золу, естественно, приходится удалять. Мало того, что ядра осколочных элементов захватывают нейтроны и обрывают цепную реакцию, они еще создают уровни радиации, значительно превышающие допустимые. Основную массу осколков отделить от урана и плутония относительно легко, что и делается на специальных заводах, а вот радиоактивный рутений доставляет много неприятностей.

Плутоний, неизрасходованный уран и осколки разделяют на специальных установках. Первая стадия разделения — растворение урановых блоков в азотной кислоте. Здесь и начинаются неприятности с рутением. При растворении часть его превращается в комплексные нитрозосоединения, в основе которых трехвалентная группировка $(RuNO)^{3+}$. Эта группировка образует в азотной кислоте комплексные соединения всевозможного состава. Они взаимодействуют между собой или с другими ионами, находящимися в растворе, гидролизуются или даже объединяются в неорганические полимерные молекулы. Комплексы совершенно разные, но разделить и идентифицировать их очень трудно. Бесконечное разнообразие свойств нитрозосоединений рутения ставит перед химиками и технологами множество сложнейших вопросов.

Существует несколько методов отделения осколков от плутония и урана. Один из них ионообменный. Раствор, содержащий различные ионы, проходит через систему ионообменных аппаратов. Смысл этой операции состоит в том, что уран и плутоний задерживаются ионитами в аппаратах, а прочие элементы свободно проходят через всю систему. Однако рутений уходит лишь частично. Часть его остается на ионообменнике вместе с ураном.

В другом методе — осадительном — уран переводится в осадок специальными реактивами, а осколки остаются в растворе. Но вместе с ураном в осадок переходит и часть рутения.

При очистке методом экстракции уран извлекается из водного раствора органическими растворителями, например эфирами фосфорорганических кислот. Осколки остаются в водной фазе, но не все — рутений частично переходит в органическую фазу вместе с ураном.

Трудностей очистки ядерного горючего от рутения пытались избежать, применяя сухие методы, исключающие растворение урановых блоков. Вместо азотной кислоты их обрабатывали фтором. Предполагалось, что уран при этом перейдет в летучий гексафторид и отделится от нелетучих фторидов осколочных элементов. Но рутений и тут остался верен себе. Оказалось, он тоже образует летучие фториды.

Трудности с рутением преследуют технологов и на следующих стадиях работы с делящимися материалами. При улавливании осколков из сбросных растворов большую часть посторонних элементов удается перевести в осадок,

а рутений опять-таки частично остается в растворе. Не гарантирует его удаление и биологическая очистка, когда сбросные растворы сливают в специальные бессточные водоемы.

Рутений начинает постепенно мигрировать в грунт, создавая опасность радиоактивного загрязнения на больших расстояниях от водоема. То же самое происходит при захоронении осколков в шахтах на большой глубине. Радиоактивный рутений, обладающий (в виде растворимых в воде нитрозосоединений) чрезвычайной подвижностью, или, правильнее сказать, миграционной способностью, может уйти с грунтовыми водами очень далеко.

Проблема очистки — дезактивация оборудования, одежды и т. д.— от радиорутения также имеет свою специфику. В зависимости от того, в каком химическом состоянии находился рутений, его либо удается легко отмыть и удалить, либо он дезактивируется с большим трудом.

Борьбе с радиоактивным рутением уделяют много внимания физики, химики, технологи и особенно радиохимики многих стран. На I и II Международных конференциях по мирному использованию атомной энергии в Женеве этой проблеме было посвящено несколько докладов. Однако до сих пор нет оснований считать борьбу с рутением оконченной успешно, и, видимо, химикам придется еще немало поработать для того, чтобы эту проблему можно было перевести в категорию окончательно решенных.

Проблема № 2: дальнейшее изучение химии рутения и его соединений

Необычайная актуальность проблемы № 1 заставляет исследователей все глубже проникать в химию рутения и его соединений. Открытие радиорутения в продуктах деления ядерного горючего послужило мощным толчком для многочисленных работ по химии рутения, сделало его объектом пристального внимания. Раньше им занимались не так уж много.

В 1844 г. профессор химии Казанского университета Карл Карлович Клаус получил из сырой платины 6 г неизвестного серебристо-белого металла, определил его атомную массу, основные физико-химические константы и отдельные свойства некоторых его соединений. Рутений стал 57-м элементом, известным химикам.



Карл Карлович Клаус (1796—1864) — русский химик, профессор Казанского университета, открывший в 1844 г. последний из элементов платиновой группы — рутений. Клаус начал свою работу в Прибалтике, а открытие, принесшее ему всемирную известность, сделал, работая уже в Казани, при исследовании уральской самородной платины

Разработкой отдельных вопросов химии рутения в различные годы занимались многие известные химики: Берцелиус, Сент-Клер Девиль, Дебрэ, Реми, Вернер и др. Было установлено, что по некоторым химическим свойствам рутений близок к железу, а по другим — к родию и особенно к осмию, что он может проявлять несколько валентностей, что устойчивый окисел рутения имеет формулу RuO_2.

Рутений — редкий и очень рассеянный элемент. Известен единственный минерал, который он образует в естественных условиях. Это лаурит RuS_2 — очень твердое тяжелое вещество черного цвета, встречающееся в природе крайне редко. В некоторых других природных соединениях рутений — всего лишь изоморфная примесь, количество которой, как правило, не превышает десятых долей процента. Небольшие примеси соединений рутения были обнаружены в медно-никелевых рудах канадского месторождения Седбери, а потом и на других рудниках.

Академик А. Е. Ферсман нашел следы рутения в изверженных кислых породах и многих минералах. Однако вопрос о рассеянии рутения при разрушении горных пород и его дальнейшей судьбе до сих пор до конца не изучен. Его решение осложняется тем, что рутений, с одной стороны, дает труднорастворимые окислы, которые накапливаются в остатках горных пород, а с другой стороны, ми-

неральные и поверхностные воды растворяют часть рутения, он переходит в раствор и рассеивается. Сильные адсорбенты и биохимические агенты могут вновь концентрировать рутений из растворов. Так, повышенные концентрации рутения обнаружены в минерале пиролюзите MnO_2. Способностью накапливать этот элемент обладают также некоторые виды растений, в частности он концентрируется в корнях бобовых.

Одно из самых замечательных химических свойств рутения — его многочисленные валентные состояния. Легкость перехода рутения из одного валентного состояния в другое и обилие этих состояний приводят к чрезвычайной сложности и своеобразию химии рутения, которая до сих пор изобилует множеством белых пятен.

Посмотрите, как многочисленны соединения рутения, представленные ниже, сколько среди них сложных и еще мало изученных соединений (символом M обозначены одновалентные металлы).

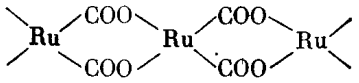
Валентное состояние рутения в соединениях	Примеры соединений
8	RuO_4; $RuO_4 \cdot PCl_3$
7	$M[RuO_4]$
6	$M_2[RuO_4]$; $M_2[RuF_8]$, RuF_6
5	$M[RuF_6]$; RuF_5
4	$RuCl_4$; RuO_2; $M_2[RuCl_6]$
3	$RuCl_3$; $M_3[RuCl_6]$
2	$M_2[RuCl_4]$; $M_4[Ru(CN)_6]$
1	$Ru(CO)_nBr$
0	$Ru(CO)_n$

Очень немногие ученые систематически занимались химией рутения. Некоторые из них опубликовали по одной-две работы и занялись другими элементами, а иные, не в силах справиться с лавиной постоянно возникающих новых и новых вопросов, оставляли свои работы по рутению даже не доведенными до конца. Именно по этой причине мы считаем себя обязанными упомянуть в этой статье имя очень рано умершего советского ученого Сергея Михайловича Старостина, который всю свою жизнь посвятил изучению химии рутения и его соединений. Это он установил, что огромные трудности, возникающие при отделении рутения от плутония и урана, связаны с образованием и свойствами нитрозокомплексов рутения.

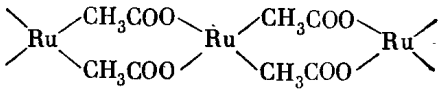
Но вернемся к многочисленным валентностям рутения. Ознакомившись с его соединениями, вы встретились с девятью валентностями — от нуля до восьми. Казалось бы, куда больше! Но это еще не все. Рутений способен и к образованию соединений с кратными связями, в создании которых участвует не одна, а несколько пар электронов. Помимо ковалентных связей, образующихся благодаря спариванию свободного электрона рутения с электроном любого другого атома, этот элемент может образовывать и более сложные — дативные и донорно-акцепторные связи. Например, установлено, что в соединении $K_4(Ru_2OCl_{10}) \cdot H_2O$ связь $Ru \rightleftharpoons O \rightleftharpoons Ru$ ($2 \times 1{,}8$ Å) кратная. Она более короткая и прочная, чем одинарная Ru—O.

В образовании нитрозосоединений рутения участвуют связи всех трех видов. Присутствие в этих соединениях нитрозогруппы приводит к образованию рутением очень устойчивой 18-электронной конфигурации инертного газа криптона, что объясняет необычайно высокую химическую и термическую стойкость нитрозокомплексов рутения — соединений, представляющих наибольший интерес для атомной техники. Валентность рутения в его нитрозокомплексах следует считать равной четырем; это наиболее устойчивая валентная форма рутения.

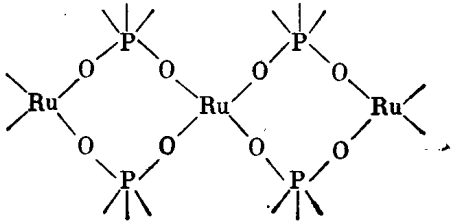
Помимо всего прочего, рутений может образовывать длинноцепочечные полимерные молекулы. Для него характерно образование цепей, аналогичных силиконовым: —Ru—O—Ru—O—Ru—O—. Кроме того, доказано существование полимерных соединений, построенных так:



так:



или так:



Некоторые ученые предполагают, что удастся выделить и неорганические полимеры на основе нитрозокомплексов рутения.

Несколько десятилетий назад комплексные соединения рутения сослужили теории химии важную службу, став прекрасной моделью, с помощью которой Вернер создал свою знаменитую координационную теорию. Возможно, полимерные соединения рутения послужат моделью и для создания теории неорганических полимеров.

Проблема № 3: получение и использование рутения

Несмотря на малую распространенность в природе и ограниченные масштабы добычи рутения, этот элемент никак не назовешь безработным.

Рутений — самый неблагородный из платиновых металлов, однако ему присуще большинство их свойств. Более того, он обладает и рядом специфических свойств. С каждым годом все более расширяются области применения рутения. В связи с этим возникает проблема № 3, диаметрально противоположная проблеме № 1,— как увеличить производство рутения, найти новые, более эффективные способы его извлечения из полупродуктов медно-никелевого производства, где этот элемент присутствует совместно с другими благородными и неблагородными металлами. В данном случае на повестку дня вновь встает проблема № 2. Действительно, чтобы эффективно извлекать рутений, нужно хорошо знать химию его соединений, особенности поведения в растворах и различных процессах. Используя электрохимические методы, экстракцию и осаждение, научились выделять и отделять рутений от всех сопутствующих элементов.



В Казани до сих пор хранится склянка с одним из первых препаратов рутении, полученных Клаусом

Где же используется рутений и каковы перспективы его применения?

Рутений, так же как платина и палладий, обладает каталитическими свойствами, но часто отличается от них большей селективностью и избирательностью. В гетерогенном катализе используются металлический рутений и его сплавы. Наиболее эффективные катализаторы получаются при нанесении рутения на различные носители с сильно развитыми поверхностями. Во многих случаях его применяют вместе с платиной для того, чтобы увеличить ее каталитическую активность. Сплав родия, рутения и платины ускоряет окисление аммиака в производстве азотной кислоты. Рутений применяют для синтеза синильной кислоты из аммиака и метана, для получения предельных углеводородов из водорода и окиси углерода. За границей запатентован способ полимеризации этилена на рутениевом катализаторе.

Важное значение приобрели рутениевые катализаторы для реакции получения глицерина и других многоатомных спиртов из целлюлозы путем ее гидрирования. Известный советский ученый академик А. А. Баландин и его сотрудники с помощью рутения сумели превратить в ценные химические продукты древесные опилки, кукурузные кочерыжки, шелуху от семян подсолнуха и коробочки хлопчатника. В печати промелькнуло сообщение о том, что рутениевый катализатор был успешно применен при синтезе алмазов.

Металлорганические соединения рутения находят применение в гомогенном катализе для различных реакций гидрирования, причем по селективности и каталитической активности они не уступают признанным катализаторам на основе родия.

Главное достоинство рутения-катализатора в его высокой избирательной способности. Именно она позволяет химикам использовать рутений для синтеза самых разнообразных органических и неорганических продуктов. Рутений-катализатор начинает всерьез конкурировать с платиной, иридием и родием.

Несколько меньше возможности элемента № 44 в металлургии, но его применяют и в этой отрасли. Небольшие добавки рутения обычно увеличивают коррозионную стойкость, прочность и твердость сплава. Чаще всего его вводят в металлы, из которых изготовляют контакты для

электротехники и радиоаппаратуры. Сплав рутения с платиной нашел применение в топливных элементах некоторых американских искусственных спутников Земли. Сплавы рутения с лантаном, церием, скандием, иттрием обладают сверхпроводимостью. Термопары, изготовленные из сплава иридия с рутением, позволяют измерять самые высокие температуры.

Многого можно ожидать и от использования рутениевых покрытий, нанесенных в виде тонкого слоя (пленки) на различные материалы и изделия. Подобная пленка существенно изменяет свойства и качество изделий, повышает их химическую и механическую стойкость, делает их коррозионно-устойчивыми, резко улучшает электрические свойства и т. д. Тонкие покрытия из благородных металлов, и в том числе из рутения, в последние годы приобретают все большее значение в различных областях электроники, радио- и электротехники, химической промышленности, а также в ювелирном деле.

Интересное свойство металлического рутения — сорбировать и пропускать водород — с успехом может быть использовано для извлечения водорода из смеси газов и получения сверхчистого водорода.

Полезными свойствами обладают многие соединения рутения. Некоторые из них используют в качестве добавок в стекла и эмали как стойкие красители; хлориды рутения, например, увеличивают люминесценцию люминола, полиамины рутения обладают флюоресцирующими свойствами, соль $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]\cdot 2H_2O$ является пьезоэлектриком, RuO_4 — сильнейший окислитель. Многие соединения рутения обладают биологической активностью. В одних случаях они вызывают аллергические реакции и экземы, но описаны случаи, когда их используют для лечения кожных заболеваний и рака. Высказано предположение, что в живой природе соединения рутения служат катализаторами в процессах связывания молекулярного азота воздуха в аминокислоты.

И наконец, говоря о применении рутения, нельзя не упомянуть об использовании его радиоактивных изотопов в научных исследованиях, особенно при решении спорных вопросов химии самого рутения. Здесь элемент № 44 в конечном счете борется сам с собой и для себя. Ведь и путь к окончательному решению проблемы очистки ядерного горючего от радиорутения, и разработка способов эффективного извлечения рутения из руд проходят через углубленное познание свойств и особенностей этого сложного и необычного элемента.

«ВЕЧНОЕ» ПЕРО. Перья авторучек постоянно трутся о бумагу и оттого стачиваются. Чтобы сделать перо действительно «вечным», на кончике его делают напайку. В состав некоторых сплавов для напайки «вечных» перьев входит рутений. Кроме него, в этих сплавах содержатся вольфрам, кобальт, бор.

Рутений применяют также при изготовлении сплавов для опор компасных игл. Эти сплавы должны быть твердыми, прочными и упругими. Из природных минералов такими свойствами обладает очень редкий осмистый иридий. В искусственные же материалы для компасных игл вместе с осмием и иридием, а иногда и другими металлами, входит элемент № 44 — рутений.

ЕСТЬ КОНТАКТ! В электротехнике для контактов издавна используется медь. Она — идеальный материал при передаче сильных токов. Что из того, что через определенное время контакты покрываются окисью меди? Их можно протереть шкуркой и они вновь заблестят, как новенькие. Иное дело в слаботочной технике. Здесь любая окисная пленка на контакте может нарушить работу всей системы. Поэтому контакты для слабых токов делают из палладия или серебряно-палладиевого сплава. Но эти материалы не обладают достаточной механической прочностью. Добавка к сплавам небольших количеств рутения (1—5%) придает контактам твердость и прочность. То же относится и к скользящим контактам, которые должны хорошо противостоять истиранию.

РУТЕНИЕВАЯ КРАСНАЯ. Так называется неорганический краситель, представляющий собой комплексный аммиачный хлорид рутения. Предложено несколько формул этого вещества, но ни одна из них не отражает его состава в точности. Для окраски тканей этот краситель не используют — он слишком дорог. Рутениевую красную применяют при исследованиях в анатомии и гистологии (науке о живых тканях). Раствор этого красителя при разбавлении 1 : 5000 окрашивает в розовые и красные тона пектиновые вещества и некоторые ткани. Благодаря этому исследователь получает возможность отличить эти вещества от других и лучше проанализировать рассматриваемый под микроскопом срез.

РОДИЙ



Несколько лет назад на одном из заводов существовала единственная в своем роде ступка, весившая (вместе с пестиком) около 30 кг.

Внешне ступка как ступка, но стоимость ее сравнима, пожалуй, со стоимостью целой фабрики, и чтобы эту ступку изготовить, нужно было переработать десятки тысяч тонн руды.

Эта удивительная ступка была изготовлена из очень редкого и драгоценного металла родия и служила для измельчения того же самого родия, который на этом заводе получали.

Производство и потребление родия невелики; велики, однако, ценность и значение этого элемента.

Прошлое родия

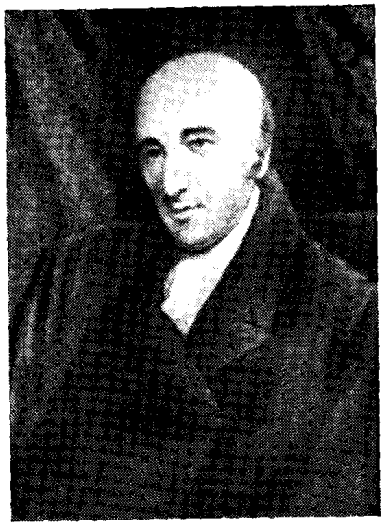
Элемент № 45 открыт в Англии в 1803 г. замечательным ученым своего времени Уильямом Гайдом Волластоном. Изучая самородную южноамериканскую платину, Волластон обратил внимание на ярко окрашенный в розовато-красный цвет фильтрат, полученный им из раствора самородной платины в царской водке. Такую окраску раствор приобрел после осаждения платины и палладия.

Из этого раствора Волластон выделил темно-красный порошок, прокалил его в атмосфере водорода и получил тяжелый белый металл. По окраске раствора и нарекли новый элемент: ροδοεις — значит «розовый».

Содержание родия в самородной платине составляло доли процента, поэтому долгое время родий был практически недоступен.

В 1819—1824 гг. на Урале были открыты богатейшие россыпи самородной или, как ее еще называют, «сырой» платины. Анализ этой платины, произведенный обер-бергмейстером Архиповым и обер-бергпробирером Яковлевым, указал на присутствие в ней родия. Уже в 1828 г. на Урале добыли неслыханное по тем временам количество самородной платины — более полутора тонн. Для переработки ее перевозили в Петербург, где из нее извлекали относительно чистую платину.

Уильям Гайд Волластон (1766—1828) — английский ученый и изобретатель; им открыты два новых элемента — палладий и родий. Об истории этих открытий подробно рассказано в главе «Палладий»



Родий же и другие драгоценные металлы платиновой группы в то время шли в отходы.

В начале 40-х годов, заинтересовавшись уральской платиной, профессор Казанского университета К. К. Клаус обнаружил в отходах «не малое количество иридия, родия, осмия, несколько палладия», а вслед за тем открыл новый платиновый металл рутений.

Как свидетельствуют документы, к 1843 г. на Монетном дворе в Петербурге скопилось около полутора тонн отходов платинового производства. Но использовать их не умели и потому продали за границу практически за бесценок. А после прекращения переработки сырой платины в России (это случилось в 1867 г.) всю добываемую на Урале самородную платину даже без пошлины стали вывозить за границу.

Цена металла определялась лишь содержанием платины, а металлы, еще более редкие и ценные — родий, иридий и осмий,— при этом не учитывались и фактически вывозились бесплатно.

Вплоть до Октябрьской революции Россия, где добывали почти всю платину мира (90—95% мировой добычи), не очищала самородный металл и вынуждена была за ог-

ромные суммы приобретать в Европе родий и другие платиноиды, извлеченные из русской уральской платины. В старой России не было специалистов-аффинеров, свойства родия и его «собратьев» были плохо изучены, а заграничные фирмы держали в секрете способы извлечения и очистки металлов платиновой группы.

После Октябрьской революции Советское правительство сразу же приняло решительные меры для создания отечественной промышленности благородных металлов, «нашего исконного естественного богатства», как писал о них профессор Л. А. Чугаев.

Прежде всего необходимо было разработать научные основы производства платиновых металлов, а значит, хорошо изучить их физико-химические свойства. Вот почему уже в мае 1918 г. был создан и начал работать Институт по изучению платины и других благородных металлов, вошедший в 1934 г. в Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

В первые же годы в институте были выполнены важные исследования по химии, аффинажу и анализу родия. А в 1925 г. из уральской платины был получен первый отечественный родий.

Заслуга в этом принадлежит прежде всего выдающемуся ученому-химику Л. А. Чугаеву и его ученикам, впоследствии известным ученым И. И. Черняеву, В. В. Лебединскому, Н. К. Пшеницыну.

Розовый осадок и желтая соль

Извлечение родия и очистка его от неблагородных и благородных примесей связана с исключительно сложными, длительными и трудоемкими операциями. Это неизбежно: родий относится к числу наиболее редких элементов. К тому же он рассеян, собственных минералов не имеет. Находят его вместе с самородной платиной и осмистым иридием.

Однако содержание в них родия невелико: обычно оно составляет доли процента в самородной платине и несколько процентов в осмистом иридии. Известна, правда, редчайшая разновидность осмистого иридия — родистый невьянскит. В нем до 11,3% родия. Это самый богатый родием минерал.

Технология выделения родия зависит прежде всего от вида и состава перерабатываемого сырья. Расскажем для примера, как извлекают родий из самородной платины.

С приисков сырая платина поступает на аффинажный завод, где отделяют благородные металлы от неблагородных примесей и разделяют сами драгоценные металлы. Делается это так.

Сырую платину загружают в фарфоровые котлы и обрабатывают царской водкой. Процесс идет при нагревании в течение суток. Родий, а вместе с ним почти вся платина, палладий, неблагородные металлы (железо, медь и другие), частично рутений и иридий переходят в раствор, а в осадке остаются осмистый иридий, кварц, хромистый железняк и другие минеральные примеси.

Поскольку наш рассказ о родии, осадок оставим в покое, а проследим за раствором. Сначала на него действуют хлористым аммонием, чтобы осадить и отделить платину. Оставшийся раствор упаривают: образуется осадок, который состоит из нескольких солей. В нем до 6% родия; присутствуют также палладий, рутений, иридий, платина (всю ее с помощью NH_4Cl отделить не удается) и неблагородные металлы. Этот осадок растворяют в воде и еще раз тем же способом отделяют платину. А раствор, в котором остались родий, рутений и палладий, по мере накопления направляют на очистку и разделение.

Родий извлекают разными способами. Например, по способу, предложенному советским ученым В. В. Лебединским в 1932 г., вначале нитритом натрия $NaNO_2$ осаждают и отделяют от раствора осадок гидроокисей неблагородных металлов; родий при этом остается в растворе в форме $Na_3[Rh(NO_2)_6]$. После этого с помощью NH_4Cl из раствора на холоду выделяют родий; он уходит в виде малорастворимого комплекса $(NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]$. Однако при этом вместе с родием в осадок переходит и иридий; другие же платиновые металлы — рутений, палладий и остатки платины — остаются в растворе. Итак, родий в осадке, и нас теперь интересует уже только этот осадок. Что с ним происходит дальше?

Осадок растворяют в разбавленном едком натре и из этого раствора действием аммиака и NH_4Cl снова осаждают родий — теперь уже в форме другого комплексного

соединения $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Осадок отделяют и тщательно промывают раствором хлористого аммония.

На этом очистка родия еще не закончена. Осадок снова загружают в котел с соляной кислотой и нагревают несколько часов.

Происходит реакция

$$2[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] + 6HCl \rightarrow 2[Rh(NH_3)_3Cl_3] + 3NO_2 + 3NO + 3H_2O$$

с образованием нового комплексного соединения родия ярко-желтого цвета. Это триаминтрихлорид родия. Его тщательно промывают водой и только после этого приступают к выделению металлического родия.

Соль загружают в печь и прокаливают несколько часов при 800—900° С. Комплексное соединение разлагается и образуется порошкообразный продукт смеси родия с его окислами. После охлаждения порошок еще раз тщательно промывают разбавленной царской водкой для удаления оставшегося незначительного количества неблагородных примесей, а затем снова загружают в печь и восстанавливают до металла, прокаливая в атмосфере водорода. Вот каким долгим и сложным путем получается чистый родий.

Следует иметь в виду, что в нашем рассказе путь этот еще упрощен и укорочен: опущены второстепенные, не несущие самостоятельной «химической нагрузки» стадии. Но в действительности на всех стадиях родиевого производства нет «мелочей». Температурные режимы, концентрация реагентов, продолжительность операций, материалы аппаратуры — все важно. Управление всеми процессами требует больших знаний и громадного опыта.

Сейчас родий вместе с другими платиновыми металлами добывают также из сульфидных медно-никелевых руд. Содержание элемента № 45 в этих рудах исчисляется миллиграммами на тонну руды. Поэтому собственно аффинажу родия предшествуют сложные технологические операции отделения основных количеств цветных металлов и получения концентрата благородных металлов. А дальше — примерно так, как рассказано выше.

Родий глазами химика

По внешнему виду компактный родий — красивый серебристый металл с голубоватым оттенком. Плавится он при температуре около 1960° С и обладает незначительной летучестью вплоть до температуры 2500° С. В отличие от золота и платины родий плохо поддается механической обработке. Поэтому прокатать или протянуть его в проволоку можно лишь при 800—900° С.

Элемент № 45 легко образует сплавы с платиной, палладием, медью и другими металлами.

Родий относят к благородным металлам не только за эффектную внешность: как и положено металлу-«аристократу», он обладает очень высокой химической стойкостью. На компактный родий не действуют ни кислоты, ни щелочи. Лишь мелко раздробленный родий медленно растворяется в горячей царской водке или концентрированной серной кислоте. Родий весьма устойчив и к действию галогенов: с хлором, бромом и даже фтором он реагирует лишь после продолжительного нагревания. При этом в зависимости от температуры проведения реакций получаются галогениды различного состава. В частности, с хлором образуются хлориды одно-, двух- и трехвалентного родия RhCl, $RhCl_2$, $RhCl_3$. При высоких температурах родий медленно реагирует с серой, превращаясь в сульфиды RhS, RhS_2, Rh_2S_5.

Одна из важных особенностей родия — характер его взаимодействия с кислородом при высокой температуре. При нагревании родия в кислороде образуется окисел Rh_2O_3. Но процесс идет очень медленно. Чтобы окислить на воздухе десятые доли грамма мелкодисперсного родия, его нужно много часов непрерывно продержать в печи при температуре порядка 1000° С.

Поскольку родий находится в VIII группе периодической системы, он должен быть типичным металлом-комплексообразователем. И действительно, химия родия — это химия его комплексных соединений.

Исходными соединениями для синтеза многих сотен комплексных соединений родия обычно служат его хлорокомплексы. Для их получения металлический родий предварительно спекают с перекисью бария или с перекисью натрия при 700—1000° С, а затем полученные продукты обрабатывают соляной кислотой. При этом элемент № 45

переходит в раствор в виде легко гидролизующихся комплексных ионов $[RhCl_6]^{3-}$. Комплексные хлориды родия получаются также при хлорировании смеси металлического родия с поваренной солью при высокой температуре с последующим растворением полученного вещества в соляной кислоте. То же происходит и при электролитическом растворении металла в HCl.

В комплексных соединениях родий обычно трехвалентен, и молекулы их имеют октаэдрическое строение. Атом родия располагается в центре, а связанные с ним химической связью лиганды располагаются по углам октаэдра. Лигандами могут быть различные кислотные остатки и нейтральные молекулы (Cl^-, Br^-, NO_2^-, CN^-, NH_3, H_2O, пиридин, амины и многие другие органические вещества). Физико-химические свойства этих соединений в значительной мере определяются природой и числом лигандов, их взаимным расположением в пространстве.

Некоторые комплексные соединения, как мы видели, находят применение в процессах извлечения и очистки самого родия.

В чем драгоценность родия?

Высокая устойчивость родия к действию агрессивных сред и повышенных температур позволяет применять его в самых различных отраслях промышленности.

Родий — один из самых дорогих металлов, тем не менее спрос на него опережает производство. Естественно, что в такой ситуации родий поступает лишь туда, где его нельзя заменить никакими другими металлами.

Важнейший потребитель родия — химическая промышленность. Из сплава платины с родием изготавливают катализаторные сетки, на которых при температуре 800—900° С происходит окисление аммиака в окислы азота — главная стадия процесса получения азотной кислоты. Присадка 5—10% родия намного повышает прочность сетки, и потери платины в процессе производства уменьшаются в полтора — два раза. Более того, эта присадка увеличивает каталитическую активность. Производство азотной кислоты на платинородиевых сетках сейчас исчисляется десятками миллионов тонн в год и требует ежегодно нескольких сот килограммов родия.

Другой крупный потребитель родия — стекольная промышленность. Из сплава родия с платиной (обычно 7% Rh) делают сосуды для плавления стекломассы и получения тончайших стеклянных и кварцевых нитей. И в этом случае родий резко повышает химическую и механическую стойкость платины и вдобавок значительно повышает температуру ее плавления. Здесь родий также практически незаменим.

Сплавы платины с 1—3% родия идут на изготовление лабораторной химической посуды, от которой требуются высокая химическая и термическая стойкость и способность не менять свой вес даже при длительном прокаливании. Такой посудой пользуются при самых ответственных и точных аналитических исследованиях.

Стабильность термоэлектрических свойств и большая тугоплавкость давно сделали родий исключительно важным материалом для термопар в технике измерения высоких температур. Например, термопара из платинородиевой проволоки (1—40% Rh) позволяет измерять температуру до 1800° С.

Поверхность родия обладает высокой отражательной способностью (80%) для видимой части спектра. Отражательная способность родия меньше, чем у серебра (95%), но зато его стойкость к действию корродирующих газов и высоких температур намного больше. Родированные поверхности не тускнеют даже в атмосфере вольтовой дуги. Поэтому родием покрывают рефлекторы прожекторов и технические зеркала прецизионных измерительных инструментов самого различного назначения. Особый блеск и красоту родиевые покрытия придают ювелирным изделиям.

Однако большая техническая ценность родия, трудность его получения и скудость его запасов в природе ограничивают использование этого металла для изготовления предметов роскоши.

Заканчивая рассказ о родии, хотим подчеркнуть, что свойства этого элемента — очень редкого и очень ценного — изучены далеко не полностью. Познание этих свойств продолжается и, надо думать, дальнейшие исследования родия дадут науке много интересного, а промышленности — полезного.

ВОЗМОЖНОСТИ И ПОТРЕБНОСТИ. Месторождения родия в нашей стране находятся на Урале и в Заполярье, а за рубежом наиболее крупные — в Южно-Африканской республике, Канаде и Колумбии. За последние 20 лет потребность в родии выросла в 10—13 раз и продолжает расти ежегодно примерно на 20%.

ЗАПАСЫ И ЦЕНЫ. Мировые запасы родия (без СССР) оцениваются всего лишь в несколько тонн, а ежегодная добыча исчисляется сотнями килограммов. Стоит родий в несколько раз дороже золота.

ВЗРЫВЧАТЫЙ РОДИЙ. Компактный родий исключительно устойчив к любым химическим воздействиям. Однако если взять сплав родия с цинком или кадмием и растворить его в соляной кислоте, а затем отфильтровать, то получится осадок мелкодисперсного родия, способный взрываться на воздухе.

ПАЛЛАДИЙ

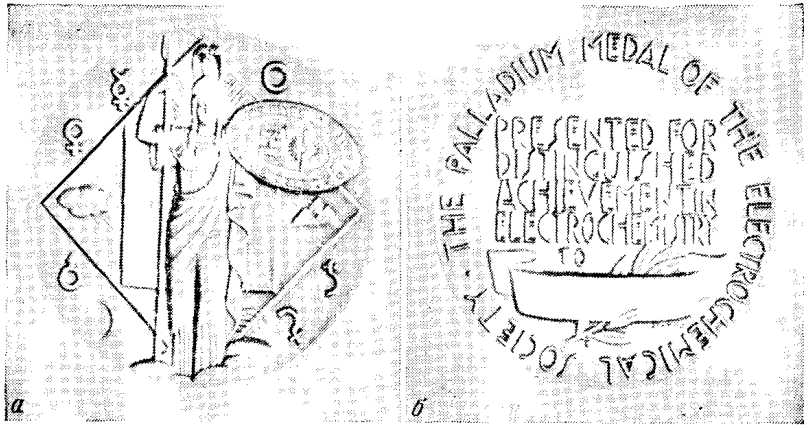


Известный в Лондоне торговец минералами мистер Форстер не высказал особого удивления, когда в один из слякотных осенних дней 1803 г. получил письмо от лица, пожелавшего остаться неизвестным. На дорогой бумаге, прекрасным почерком была изложена просьба: попытаться продать небольшое количество нового металла палладия, ни внешним видом, ни свойствами не уступающего драгоценной платине. К письму был приложен небольшой и не очень тяжелый слиток.

Форстер согласился — металл был действительно красив. К тому же ничто так не притягивает людей, как случаи необычные и таинственные. А торговец может из них извлечь и выгоду, если знает толк в рекламе. Вскоре сообщение о палладиевом слитке, продающемся в магазине Форстера, стала достоянием гласности, и вокруг нового металла разгорелись страсти.

Поскольку способ оповещения об открытии нового металла (через торговца!) был явно необычным, многие ученые Англии заподозрили подвох. Споры вокруг палладия принимали все более резкий характер как в научной среде, так и среди предпринимателей.

В то время среди английских химиков-аналитиков, в большинстве своем традиционно чопорных или флегматичных, выделялся Ричард Ченевикс. Ирландец по происхождению, человек вспыльчивый и неуживчивый, он особо жаждал разоблачить «мошенническую проделку» и, пренебрегая высокой ценой, купил слиток палладия и стал его анализировать. Предвзятость взяла свое: очень скоро Ченевикс пришел к убеждению, что названный палладием металл «не новый элемент, как постыдно заявлялось», а всего-навсего сплав платины и ртути. Свое мнение Ченевикс сразу же высказал — сначала в докладе, прочитанном перед членами Лондонского Королевского общества, а затем и в печати. Однако другие химики при всем своем старании никак не могли найти в палладии ни ртути, ни платины... Секретарем Королевского общества (основанного еще в 1660 г. и выполняющего роль английской



а *б*

В некоторых странах учреждены медали из палладия — награды за выдающиеся открытия в той или иной области науки. Первой из них была медаль им. Волластона, присуждаемая Лондонским геологическим обществом. Здесь воспроизведена другая палладиевая медаль — почетная медаль Американского электрохимического общества, присуждаемая за выдающиеся работы в области электрохимии и защиты металлов. Этой медалью в 1957 г. награжден советский ученый академик А. Н. Фрумкин

Академии наук) в то время был Уильям Гайд Волластон. Страстный противник рутины и шаблона в науке, он время от времени вмешивался в затянувшийся спор и умело обострял его. Страсти вокруг палладия то накалялись, то ослабевали, а когда, наконец, новый элемент (или псевдоэлемент) всем уже начал надоедать, в известнейшем научном журнале Англии «Nicholson's Journal» появилось анонимное объявление. Заявитель через редактора предлагал награду в 20 фунтов стерлингов тому, кто в течение года приготовит искусственный палладий. Интерес к новому металлу вновь подскочил. Но все попытки искусственно приготовить палладий неизменно заканчивались неудачей.

Только в 1804 г. Волластон доложил Королевскому обществу о том, что это им в сырой платине обнаружены палладий и еще один новый благородный металл — родий. А в феврале 1805 г. в открытом письме, опубликованном в «Nicholson's Journal», Волластон признался, что и скандальная шумиха вокруг палладия тоже дело его рук. Это он пустил в продажу новый металл, а затем и учредил пре-

мию за его искусственное приготовление. А неопровержимыми доказательствами того, что палладий и родий действительно новые платиноподобные металлы, он к тому времени уже располагал.

О первооткрывателе палладия

Жизнь Уильяма Гайда Волластона пришлась как раз на годы, в которые Англия стала страной классического капитализма. Промышленная революция, начавшаяся здесь с 60-х годов XVIII в., породила бурный рост производства. Захват колоний приобрел невиданные прежде масштабы. Неслыханно богатела буржуазия, а те, кто создавал величие Англии,— трудовой люд,— жили в ужасающих условиях. Лондонский врач Волластон практиковал в рабочих районах. Он не мог пожаловаться на отсутствие пациентов (которым, правда, нечем было платить за визиты) — их число стремительно росло. Но и искусство врача, и лекарства, которыми он щедро наделял своих больных, часто оставались бессильными против голода, хронических и профессиональных заболеваний.

Разочаровавшись в медицинской практике, Волластон навсегда оставил медицину и с 1800 г. целиком посвятил себя изучению платины. На жизнь, на приобретение материалов и оборудования для лаборатории нужны были деньги. Человек высокоодаренный и предприимчивый, Волластон разработал способ изготовления платиновой посуды и аппаратуры: реторт для сгущения серной кислоты, сосудов для разделения серебра и золота, эталонов мер и т. д. Более того, он, говоря нынешним языком, быстро внедрил этот способ в практику. А как раз в эти годы платиновая посуда стала для химических лабораторий необходимостью. Об этом, правда, несколько позже, хорошо скажет в своих «химических письмах» выдающийся немецкий химик Юстус Либих: «Без платины было бы невозможно во многих случаях сделать анализ минералов... Состав большинства минералов был бы неизвестным». И дело не только в минералах: первая четверть XIX в.— время больших перемен в химии.

Освободившись от оков теории флогистона, химия двигалась вперед семимильными шагами. Не случайно на рубеже XVIII и XIX вв. (±10 лет) открыто около 20 новых химических элементов.

Дело Волластона процветало; изделия, вышедшие из его мастерской, пользовались большим спросом во многих странах, были вне конкуренции и приносили Волластону-предпринимателю немалые доходы. Однако успехи в коммерции не вскружили ему голову. В числе немногих ученых того времени Волластон понимал и последовательно проводил в жизнь идею взаимоплодотворной связи науки и практики.

Работая над дальнейшим совершенствованием методики аффинажа и обработки платины, он пришел к мысли о возможности существования платиноподобных металлов. Продажная платина, с которой работал Волластон, была загрязнена золотом и ртутью. Стремясь получить более чистый металл, Волластон избавлялся от этих, да и от других примесей. Сырую платину он растворял в царской водке, после осаждал из раствора только платину — особо чистым нашатырем NH_4Cl. Тогда он и заметил, что раствор, оставшийся после осаждения платины, был розовым. Известными примесями (ртуть, золото) эту окраску нельзя было объяснить.

Волластон подействовал на окрашенный раствор цинком: выпал черный осадок. Высушив его, Волластон попытался растворить его в царской водке. Часть порошка растворилась, а часть осталась нерастворенной. О дальнейших своих исследованиях Волластон писал: «После разбавления этого раствора водой, чтобы избежать осаждения незначительных количеств платины, оставшейся в растворе, я добавил в него цианид калия — образовался обильный осадок оранжевого цвета, который при нагревании приобрел серый цвет... Затем этот осадок сплавился в капельку по удельному весу меньше ртути... Часть этого металла растворялась в азотной кислоте и имела все свойства пущенного в продажу палладия». Из другой — нерастворимой части был выделен еще один платиноид — родий.

Почему первый из открытых спутников платины Волластон назвал палладием, а второй — родием? Rhodium — от греческого ροδοεις — «розовый»; соли родия придают раствору розовый цвет. Второе название с химией не связано. Оно свидетельствует об интересе Волластона к другим наукам, в частности к астрономии. Незадолго до открытия палладия и родия (в 1802 г.) немецкий астроном Ольберс обнаружил в солнечной системе новый астероид и в честь древнегреческой богини мудрости Афины Паллады так и назвал его Палладой. А Волластон один из «своих» элементов назвал в честь этого астероида, точнее, в честь этого астрономического открытия.

Об источниках палладия — реальных, перспективных и бесперспективных

Волластону пришлось извлекать палладий из сырой платины, попутно добытой при промывке золотоносных песков в далекой Колумбии. В то время зерна самородной платины были единственным известным людям минералом, содержавшим палладий. Сейчас известно около 30 минералов, в которых есть этот элемент.

Как и все металлы платиновой группы, палладий довольно мало распространен. Хотя с чем сравнивать! Подсчитано, что в земной коре его $1 \cdot 10^{-6}$%, т. е. примерно вдвое больше, чем золота. Наиболее известные россыпные месторождения платиновых металлов, а следовательно и палладия, находятся в нашей стране (Урал), в Колумбии, на Аляске и в Австралии. Небольшие примеси палладия часто находят в золотоносных песках.

Но главным поставщиком этого металла стали месторождения сульфидных руд никеля и меди. И, естественно, перерабатывая такие руды, в качестве побочного продукта извлекают драгоценный палладий. Обширные залежи таких руд найдены в Трансваале (Африка) и Канаде.

Разведанные в последние десятилетия месторождения медно-никелевых руд Заполярья (Норильск, Талнах) открыли возможности для дальнейшего увеличения добычи платиновых металлов и в первую очередь палладия. Ведь содержание его в таких рудах втрое больше, чем самой платины, не говоря уже об остальных ее спутниках.

Методы получения чистого палладия из природного сырья, основанные на разделении химических соединений платиновых металлов, очень сложны и длительны. Иностранные фирмы, занимающиеся аффинажем, не очень-то расположены делиться своими производственными секретами. Мы, естественно, тоже. А описывать технологию тридцатилетней давности вряд ли имеет смысл. Поэтому оставим в стороне технологию — поговорим подробнее о минералах.

Из шести платиновых металлов, кроме самой платины, только палладий встречается в самородном состоянии. По

внешнему виду его довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. Химический анализ показывает, что самородный палладий обычно содержит примеси: прежде всего саму платину, а иногда также иридий, серебро и золото. Но самородный палладий крайне редок.

Минералы, содержащие элемент № 46, представляют собой его соединения со свинцом, оловом (интерметаллические соединения), мышьяком, серой, висмутом, теллуром. Примерно треть этих минералов еще недостаточно изучена и даже не имеет названий. Это объясняется тем, что минералы всех платиновых металлов образуют в рудах микровключения и труднодоступны для исследования. Расшифровать состав некоторых из таких микровключений помог великолепный прибор — рентгеновский микроанализатор. С его помощью можно определять химический состав образцов весом всего в 10^{-14} г!

Один из интересных минералов элемента № 46 — аллопалладий, природа которого еще изучается. Этот серебряно-белый с металлическим блеском минерал очень редок. Спектральным анализом установлено, что в нем есть ртуть, платина, рутений, медь. Но окончательно расшифровать состав этого минерала пока не удалось.

В рудах Норильска обнаружена палладистая платина. В ее составе, выявленном с помощью микроанализатора, 40% палладия.

Еще в 1925 г. в алмазных россыпях Британской Гвинеи был найден минерал потарит. Его состав PdHg установили обычным химическим анализом: 34,8% Pd и 65,2% Hg. Однако возможно существование и других соединений палладия с ртутью, например Pd_2Hg_3.

В Бразилии, в штате Минас Жераис, найдена очень редкая и до сих пор недостаточно изученная разновидность самородного золота — палладистое золото (или порпецит). Палладия в нем всего 8—11%. По внешнему виду этот минерал трудно отличить от чистого золота.

Таковы некоторые минералы палладия. Между прочим, палладий нашли и в метеоритах: 1,2—7,7 г/т вещества железных метеоритов и до 3,5 г/т — в каменных. А на Солнце его открыли одновременно с гелием еще в 1868 г.

О легчайшем из платиноидов и о «черни», ускоряющей прогресс

Серебристо-белый палладий внешне больше похож на серебро, чем на платину. Собственно, выглядят все эти три металла примерно одинаково, а вот по плотности (12,02 г/см³) палладий ближе к серебру (10,49), чем к платине (21,40). Палладий самый легкий из платиновых элементов. И самый легкоплавкий — температура плавления 1552° С. Закипает жидкий палладий лишь при 3980° С. Перед плавлением он размягчается. Разогретый палладий хорошо куется и сваривается. Да и при комнатной температуре он мягок и легко обрабатывается.

Палладий по-своему красив, полируется отлично, не тускнеет и не подвержен коррозии. В палладиевой оправе эффектно выделяются драгоценные камни. За рубежом пользуются популярностью часы в корпусах из белого золота. Здесь «белое золото» нужно понимать в прямом смысле слова: это золото, обесцвеченное добавкой палладия. Палладий способен «обелить» почти шестикратное количество золота.

Для техники важно непостоянство основных механических характеристик палладия. Например, твердость его резко — в 2—2,5 раза — повышается после холодной обработки. Сильно влияют на его свойства и добавки родственных металлов. Обычно предел его прочности на растяжение равен 18,5 кг/мм². Но если к палладию добавить 4% рутения и 1% родия, то предел прочности удвоится. Кстати, такой сплав применяют в ювелирном деле.

Изделия из палладия чаще всего вырабатывают штамповкой и холодной прокаткой. Из этого металла сравнительно легко получаются цельнотянутые трубы нужной длины и диаметра.

Не менее привлекательны и химические свойства элемента № 46. Прежде всего это единственный металл с предельно заполненной наружной электронной оболочкой: на внешней орбите атома палладия 18 электронов. При таком строении атом просто не может не обладать высочайшей химической стойкостью. Не случайно на палладий при нормальной температуре не действует даже всесокрушающий фтор.

Но, как и у прочих благородных металлов, «благородство» палладия имеет предел: при температуре 500° С и

выше он может взаимодействовать не только с фтором, но и с другими сильными окислителями. В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, двухвалентным чаще всего. А еще, как и все платиновые металлы, он образует множество комплексных соединений. Комплексы двухвалентного палладия с аминами, оксимами, тиомочевиной и многими другими органическими соединениями имеют плоское квадратное строение и этим отличаются от комплексных соединений других платиновых металлов. Те почти всегда образуют объемные октаэдрические комплексы.

Сейчас известны многие тысячи комплексных соединений палладия. Некоторые из них приносят практическую пользу — хотя бы в производстве самого палладия.

Говоря о химии палладия, нельзя не упомянуть еще об одном. Как и все платиновые металлы, он — отличный катализатор. В присутствии палладия начинаются и идут при низких температурах многие практически важные реакции. Процессы гидрирования многих органических продуктов палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. Элемент № 46 применяют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов и других продуктов органического синтеза.

В аппаратах химической промышленности палладий применяют обычно в виде «черни» (в тонкодисперсном состоянии палладий, как и все платиновые металлы, приобретает черный цвет) или в виде окисла PdO (в аппаратах гидрирования). Катализатор с палладиевой чернью готовят так: пористый материал (древесный уголь, пемзу, мел) пропитывают щелочным раствором хлористого палладия. Затем при нагревании в токе водорода хлорид восстанавливается до металла, и чистый палладий оседает на носителе в виде тонкодисперсной черни.

Почему палладий особенно хорошо ускоряет реакции гидрирования? Предполагают, что каталитические свойства этого элемента связаны с его удивительной способностью поглощать водород. Возможно, что часть водородных атомов оказывается связанной с палладием, и он служит как бы передатчиком водорода от одной молекулы к другой.

При комнатной температуре один объем палладия вбирает в себя до 950 объемов водорода. При этом он, естественно, вспучивается, растрескивается. Палладий «нацелен»

именно на водород, другие же газы, кислород например, он поглощает хуже, чем платина. Повышенное газопоглощение характерно для всего класса платиновых металлов.

И еще об одном очень ценном свойстве

Это «свойство» — относительная дешевизна палладия. В 60-х годах нашего века он стоил примерно впятеро дешевле платины (517 и 2665 долларов за килограмм). Это свойство делает палладий, пожалуй, самым перспективным из всех платиновых металлов. Уже сейчас добавкой палладия удешевляют некоторые сплавы, например один из сплавов для изготовления зубных протезов (еще он содержит медь, серебро, золото и платину). А то, что палладий стал самым доступным из платиновых металлов, открывает ему все более широкую дорогу в технику.

Давно прошло время, когда палладий извлекали в мизерных количествах только из сырой платины. Сейчас его получают десятками тонн в год, он все шире заменяет платину повсюду, где это можно. Главные потребители этого металла в наши дни — электротехника и химия.

ИМЕНИ ВОЛЛАСТОНА. Среди знаков отличия, которыми отмечены труды выдающихся ученых мира, есть медаль имени Волластона, изготовленная из чистого палладия. Учрежденная почти 150 лет назад Лондонским геологическим обществом, сначала она чеканилась из золота; затем в 1846 г. известный металлург Джонсон извлек из бразильского палладистого золота чистый палладий, предназначавшийся исключительно для изготовления этой медали.

В числе удостоенных медали имени Волластона Чарльз Дарвин. В 1943 г. медаль была присуждена академику Александру Евгеньевичу Ферсману за его выдающиеся минералогические и геохимические исследования. Сейчас эта медаль хранится в Государственном Историческом музее.

ПАЛЛАДИЙ — ОЧИСТИТЕЛЬ ВОДОРОДА. Астрофизики подсчитали, что водорода в нашей Галактике больше, чем остальных элементов, вместе взятых. А на Земле водорода менее 1%. Трудно перечислить все области применения этого элемента; достаточно вспомнить, что водород — важное ракетное топливо. Но весь земной водород связан; легчайший из газов приходится получать на заводах: либо из метана с помощью конверсии, либо из воды электролизом. И в том и в другом случае абсолютно чистый во-

дород получить не удается. Для очистки водорода палладий (или его сплав с серебром) пока незаменим. Устройство аппарата не так уж сложно. Используется уникальная способность водорода с огромной скоростью диффундировать через тонкую (до 0,1 мм) пластинку из палладия. Под небольшим давлением газ пропускают через закрытые с одной стороны палладиевые трубки, нагретые до 600° С. Водород быстро проходит через палладий, а примеси (пары воды, углеводороды, O_2, N_2) задерживаются в трубках.

ИЗ «ГОРНОГО ЖУРНАЛА» 1827 ГОДА. «В 1822 году Г. Бреан имел поручение от испанского правительства очистить и обратить в слитки всю платину, собранную в Америке в течение многих лет. При сем случае, сбрабатывая более 61 пуда сырой платины, отделил он два с четвертью фунта палладия, металла, открытого Волластоном и по чрезвычайной редкости своей ценимого в пять с половиной раз дороже золота».

ПЕРВЫЙ СОВЕТСКИЙ ПАЛЛАДИЙ. В 1922 г. Государственный аффинажный завод выпустил первую партию русского аффинированного палладия. Этим было положено начало промышленному получению палладия в нашей стране.

БЕЗОТКАЗНЫЙ СИГНАЛИЗАТОР. Окись углерода CO недаром называют угарным газом. Этот яд вдвойне опасен оттого, что не имеет ни цвета, ни вкуса, ни запаха. Определить наличие CO в воздухе можно с помощью бумажки, смоченной раствором хлористого палладия. Это безотказный сигнализатор: едва содержание CO в воздухе превысит допустимое (0,02 мг/л), бумажка чернеет — $PdCl_2$ восстанавливается в палладиевую чернь.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНО ТИТАН! Титан почти всеми своими качествами отвечает данному ему имени. Он прочен, теплостоек, обладает высокой коррозионной стойкостью. На него не действуют ни азотная кислота, ни царская водка, ни другие окислители. Однако он корродирует под действием соляной и серной кислот. Но совсем небольшая добавка палладия (до 0,1%) делает титан металлом, стойким против H_2SO_4 и HCl. Добавки (до 1%) палладия повышают также химическую стойкость некоторых сортов нержавеющей и высокохромистой стали.

«ОБЩИЙ» РЕАКТИВ. В природе металлы VIII группы периодической системы часто встречаются все вместе. А как быть, если нужно в лабораторных условиях выделить из раствора только палладий (будем считать, что перевести в раствор любой минерал мы в состоянии)? Диметилглиоксим — известный реактив Чугаева на никель — отделяет палладий от всех платиноидов, а

также от железа, меди и даже самого никеля. Из всех переходных элементов только никель и палладий образуют с диметилглиоксимом нерастворимые внутрикомплексные соединения, но никель осаждается в щелочной среде, а палладий — в кислой. Палладиевый комплекс желтого цвета, его кристаллы игольчатые.

ИСТОРИЯ ОДНОГО ЗАБЛУЖДЕНИЯ. В 1926 г. в «Сообщениях немецкого химического общества» была напечатана статья Ф. Панета и К. Петерса «Превращение водорода в гелий». Эта статья была не только о гелии и водороде, но и о палладии. Термоядерную реакцию, основу основ звездной энергетики, Панет и Петерс пытались провести с помощью палладиевого катализатора. Они хотели попробовать получить гелий из водорода, «если привести его в контакт с подходящим катализатором», и — «заранее остановились на палладии».

Как мы теперь знаем, это явно была попытка с негодными средствами. Знали это и некоторые современники Панета и Петерса, например Резерфорд. Но авторам исследования показалось, что они достигли цели. «Образование гелия происходит на поверхности палладия при комнатной температуре»,— писали они.

Надо ли говорить, что воспроизвести этот опыт никому не удалось, и воспоминание о нем сохранилось в «копилке курьезов».

КАРБИД ПАЛЛАДИЯ. Это соединение химикам очень долго не удавалось синтезировать. В прямое взаимодействие с углеродом палладий не вступает ни при каких условиях, пришлось воспользоваться обходным маневром. В искровом разряде из палладиевого порошка и продуктов распада органических веществ (бензол, толуол и др.) был получен монокарбид палладия PdC. Поскольку палладий — тяжелый металл, доля углерода в этом соединении оказалась небольшой — меньше 5%. Предположили, что в реакцию вступил не весь палладий. Рентгеноструктурный анализ подтвердил это предположение: продукт реакции состоял из сплава палладия с карбидом палладия. Первыми это труднодоступное соединение получили и исследовали химики Московского государственного университета.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К УКАЗАНИЮ СВОЙСТВ НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ *

Д. И. Менделеев

Разница в величине атомных весов соседних элементов представляет последовательную изменяемость, в которой можно проследить периодичность; это дает возможность теоретически исправить атомные веса тех элементов, которые определены с малою точностью в настоящее время. Эти и некоторые другие выводы, основанные на предлагаемой здесь системе элементов, составят предмет других моих сообщений, а теперь я желаю, для дальнейшего уяснения дела, высказать некоторые заключения относительно свойств, как химических, так и физических, тех элементов, которых недостает еще в системе и которые еще не открыты, но которых открытие весьма вероятно. Я думаю, что мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов потому именно, что не имели никакой строгой для них системы, а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов. Составлявшиеся системы ограничивались одним приведением в некоторый порядок известных или открытых элементов. С указанием периодической и атомологической зависимости между весом атома и свойствами всех элементов оказывается возможным не только указать на отсутствие некоторых из них, но даже определить и даже с большею уверенностью и положительностью свойства этих, еще ныне неизвестных, элементов; можно указать их атомный вес, плотность в свободном состоянии или в форме соединения, кислотность или основность степеней окисления, способность к раскислению и образованию двойных солей, обозначить при этом свойства металлоорганических и хлористых соединений данного элемента, даже есть возможность описать и свойства некоторых соединений этих неизвестных элементов с гораздо большими подробностями. Решаюсь сделать это ради того, чтобы хотя

* Печатается с сокращениями. Первая публикция — 1871 г. в «Журнале русского физико-химического общества».

со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании этого исследования.

В ряду наиболее обыкновенных элементов яснее всего поражает недостаток большого числа аналогов бора и алюминия, т. е. элементов, относящихся к III группе, а именно, несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно, во втором ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40 и так как затем в этом ряду следует элемент из IV группы, титан — Ti=50, то атомный вес этого недостающего элемента должен быть близок к 44. Так как этот элемент принадлежит к четному ряду, то он должен представлять более основные свойства, чем низшие элементы III группы, т. е. чем бор и алюминий, т. е. его окись R_2O_3 должна быть основанием более энергическим, чему доказательством служит уже и то, что и окись титана TiO_2 обладает свойствами весьма слабой кислоты и даже представляет уже многие признаки ясных оснований. Но основные свойства окиси этого металла должны быть еще слабы, подобно тому, как слабы основные свойства окиси титана; сравнительно же с глиноземом эта окись должна представлять более резкий основной характер, а поэтому, вероятно, она не будет образовывать прочного, водою не разлагаемого, соединения со щелочами, а с кислотами будет образовывать постоянные соли; во всяком случае, аммиак ее растворять, конечно, не будет, но может быть, гидрат и будет растворим слабо в едком кали, хотя это последнее и представляется еще сомнительным потому именно, что этот элемент относится к четному ряду и к группе элементов, окиси которых содержат небольшое количество кислорода. Элемент этот предлагаю предварительно назвать экабором, производя это название от того, что он следует за бором, как первый элемент четных групп, слог «эка» производится от санскритского слова, означающего один, Eb=45. (...)

Этот металл будет не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме 1) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду, во всяком случае, он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором повышении температуры разложит, подобно тому как это производят многие в этом краю помещенные

металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах. Хлористое соединение его $EbCl_3$ (может быть Eb_2Cl_3) должно представлять вещество летучее, но своеобразное, так как отвечает основному окислу. Вода будет па него действовать подобно тому, как она действует и на хлористые соединения кальция и магния, т. е. хлористый экабор образует тело гигроскопическое и с водою могущее выделять хлороводород, но не обладающее хлорангидридным характером. (...)

Судя по известным ныне данным, для элементов, сопровождающих церий, ни один из них не подходит к тому месту, которое принадлежит экабору, так что этот металл, наверное, не из числа спутников церия, известных ныне. Этого нельзя сказать об остальных элементах III группы четных рядов, потому что их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие неизвестные члены этой группы. В этой группе недостает из третьего ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68.

Этот элемент мы назовем акаалюминием El = 68, потому что он следует тотчас за алюминием в третьей группе. В отличие от экабора, он должен обладать способностью давать металлоорганическое соединение и, занимая положение, среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы, конечно, он образует. Его водная окись будет растворяться в едком кали, соли его будут постояннее, чем соли алюминия; так и хлористый экаалюминий должен обладать большим постоянством, чем сам $AlCl_3$. (...) Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большей летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и таллий, хотя он будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних.

Но мне кажется, наиболее интересным из несомненно недостающих металлов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, именно к третьему ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его экасилицием. Экасилиций должен обладать атомным весом около Es = 72, потому что за ним следует в этом ряду мышьяк. По свойствам своим экасилиций должен обладать качествами, средними между кремнием и оловом, точно так, как и экаалюминий должен обладать свойствами, средними между алюминием и индием. (...) Это будет во всяком случае плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться и окисляться, с трудом разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты, т. е. не выделяющий из них водорода и образующий очень мало постоянные соли. Щелочи, конечно, будут оказывать на него действие, подобно тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. (...)

Мне кажется наиболее вероятным найти экасилиций в соединениях титана и циркония, хотя обработка минералов, содержащих эти элементы, представляет по перезкости окисленных форм титана и циркония много важных практических затруднений. (...)

Приложение начала периодичности к отысканию неоткрытых элементов и к определению их свойств, по моему мнению, составляет наиболее резкую форму для суждения о практической применимости к научной разработке химических данных тех выводов, которые основаны на естественной системе элементов и на совокупности сведений, которые мы имеем об известных уже элементах. Не увлекаясь представляющимися с первого раза достоинствами подобной системы, должно будет, однако, признать окончательно ее справедливость по крайней мере тогда, когда выведенные на основании ее свойства неоткрытых еще элементов оправдаются действительным их открытием, потому что нужно же сознаться, что до сих пор химия не обладала средством предугадывать существование новых простых тел, и если их открывали, то только путем непосредственного наблюдения. Думаю, что применение предложенной системы элементов к сличению как их самих, так и соединений, образуемых ими, представляет уже в настоящее время такие выгоды, каких не давала ни одна из точек зрения, до сих пор применяемых в химии. Но для окончательной убедительности в справедливости заключений, основанных на применении этой системы, необходимы еще и некоторые новые подкрепления, в особенности более точные исследования атомных весов некоторых элементов и определение физических свойств некоторых их соединений.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие		3
Закон Менделеева — закон природы	*И. В. Петрянов-Соколов*	5
ВОДОРОД	*В. Е. Жвирблис*	12
ГЕЛИЙ	*Д. Н. Финкельштейн*	27
ЛИТИЙ	*Г. Г. Диогенов, В. И. Штоляков*	40
БЕРИЛЛИЙ	*К. А. Капустинская*	50
БОР	*В. В. Станцо*	64
УГЛЕРОД	*В. В. Станцо*	77
АЗОТ	*Е. Д. Терлецкий*	96
КИСЛОРОД	*Т. И. Молдавер*	113
ФТОР	*А. А. Опаловский*	131
НЕОН	*Д. Н. Финкельштейн*	153
НАТРИЙ	*А. М. Скундин*	162
МАГНИЙ	*С. И. Венецкий, Я. Д. Розенцвейг*	170
АЛЮМИНИЙ	*И. Н. Фридляндер, В. В. Станцо*	178
КРЕМНИЙ	*В. В. Станцо*	201
ФОСФОР	*Г. Г. Диогенов*	212
СЕРА	*В. М. Белостоцкий, М. Д. Гольдерман*	223
ХЛОР	*А. М. Скундин*	238
АРГОН	*Д. Н. Финкельштейн*	248
КАЛИЙ	*П. П. Иванов*	257
КАЛЬЦИЙ	*Б. И. Скирстымонская*	267
СКАНДИЙ	*В. В. Станцо*	277
ТИТАН	*С. И. Венецкий, Я. Д. Розенцвейг*	285
ВАНАДИЙ	*Б. И. Казаков, Е. В. Грузинов*	295
ХРОМ	*А. А. Гусовский*	305
МАРГАНЕЦ	*А. А. Гусовский*	317
ЖЕЛЕЗО	*А. А. Гусовский*	327
КОБАЛЬТ	*Б. И. Казаков*	347
НИКЕЛЬ	*А. Я. Кипнис*	364
МЕДЬ	*В. В. Станцо*	382
ЦИНК	*Б. И. Казаков*	395
ГАЛЛИЙ	*Л. М. Сулименко*	407
ГЕРМАНИЙ	*Т. И. Молдавер*	416
МЫШЬЯК	*В. М. Белостоцкий, М. Д. Гольдерман*	428
СЕЛЕН	*В. В. Станцо*	439
БРОМ	*Б. Я. Розен*	450
КРИПТОН	*Д. Н. Финкельштейн*	460
РУБИДИЙ	*Ф. М. Перельман*	469
СТРОНЦИЙ	*З. А. Старикова*	478
ИТТРИЙ	*Д. А. Минеев*	487
ЦИРКОНИЙ	*Т. С. Лобанова*	497
НИОБИЙ	*Т. С. Лобанова, Л. М. Элькинд*	506
МОЛИБДЕН	*Б. И. Казаков*	515
ТЕХНЕЦИЙ	*В. И. Кузнецов*	526
РУТЕНИЙ	*Н. М. Синицин, В. И. Штоляков*	538
РОДИЙ	*В. Н. Пичков, Л. К. Шубочкин*	550
ПАЛЛАДИЙ	*И. С. Разина*	559
Приложение	*Д. И. Менделеев*	570
Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов		

Популярная библиотека химических элементов

Книга вторая

СЕРЕБРО — НИЛЬСБОРИЙ
и далее

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



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1983

П57

«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 номерое, элементах, во вторую — обо всех остальных.

18.2

Ответственный редактор
академик
И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ

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

П $\frac{1802000000\text{-}103}{054(02)\text{-}83}$ 40-82НП

© Издательство «Наука», 1983 г.

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

А вот с группы IVа 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 VIа. 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 VIIа судьбу мелких нарушителей — селена, рубидия, галлия — разделил бром.

В группе VIIIа — 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.

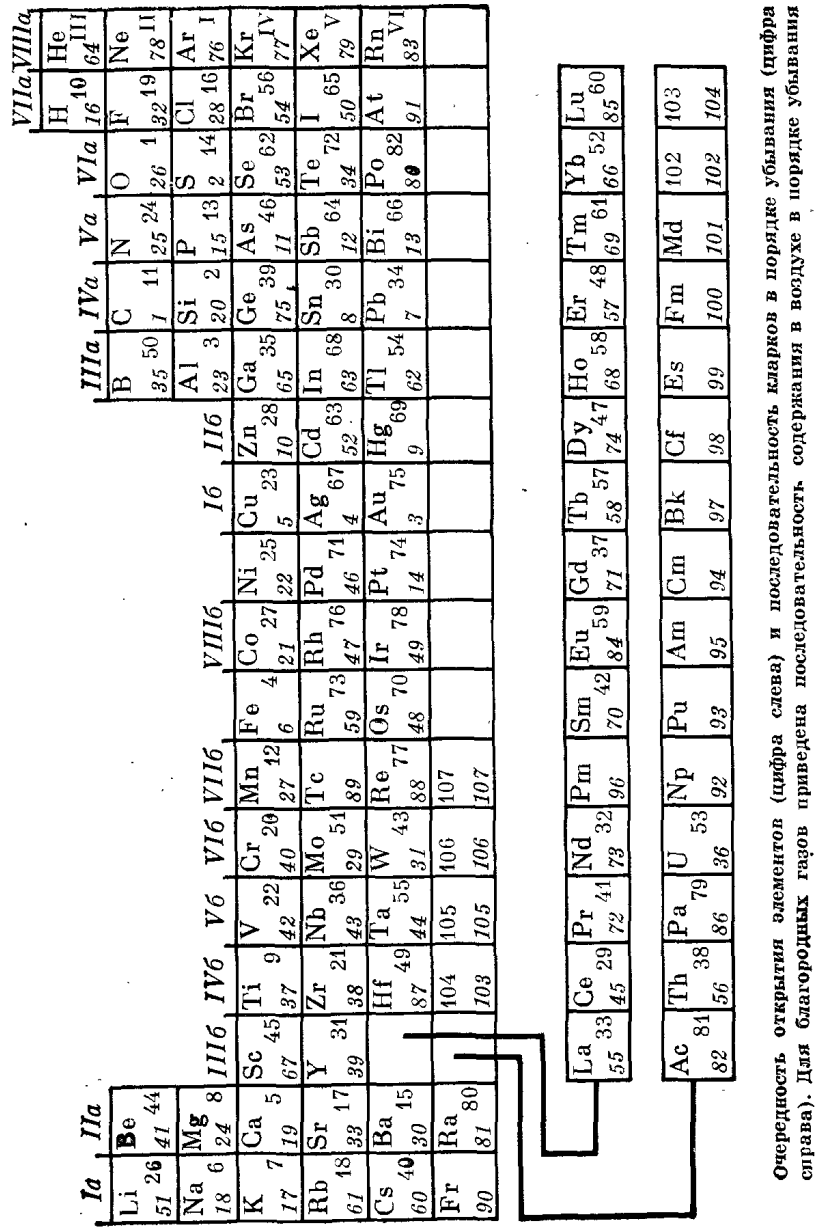
Перейдем от главных групп к побочным.

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

В группе IIб 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.



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

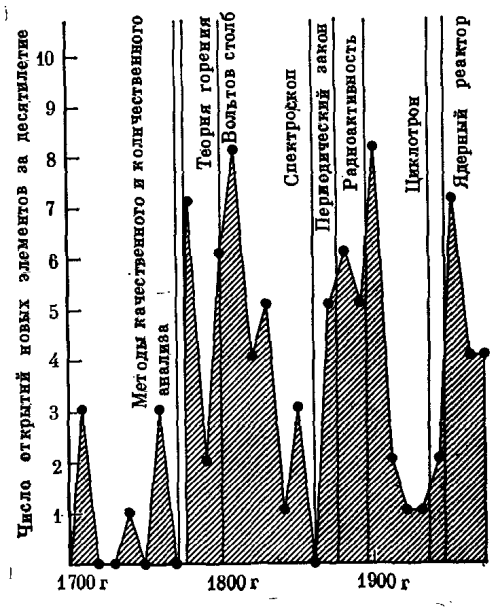
знаменитое «Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими», в котором впервые появился известный в наше время каждому старшекласснику ряд напряжений — перечень металлов, построенный в зависимости от их химической активности в растворах.

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, налицо: 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 зависит 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 выглядят 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 изготовлять 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 перевешивает 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 удается обнаружить столь же строгих закономерностей, какие обусловливают, например, превращения элементов и их соединений. Найденные закономерности походят 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 доныне 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° С, ниже, чем золота (1063° С) и меди (1083,2° С). 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 припои занимают особое место, ибо паянный 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 припои. В отдельных случаях используют припои 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 серебрильных 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 проникает 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. км^2 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 казначейство США раскошелилось, 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 приближенно.

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

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e^-$$

и

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag.$$

Однако весьма существенно то, что состояние AgBr более устойчиво, чем состояние Ag+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 брому. 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 неисчезающих изображений, названный дагеротипией. Дагеротипия оказалась первым из получивших достаточно широков 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.

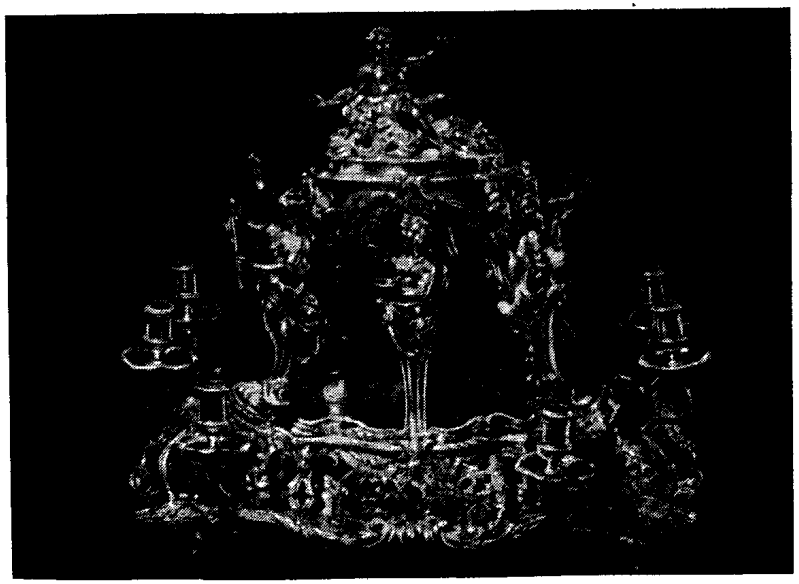
В январе 1934 г. была открыта искусственная радиоактивность, возникающая под влиянием обстрела нерадиоактивных элементов альфа-частицами. Немного позже Энрико Ферми попробовал иные «снаряды» — нейтроны. При этом регистрировали интенсивность возникающего излучения и определяли периоды полураспада новых 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. Электродами 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 обменом 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 запоминающих персонажей Ильфа и Петрова, Никифора Ляписа, ассоциируется обычно со словом «ляпсус». 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 Штромейер (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 Штромейер, занимавший с 1802 г. кафедру химии в Геттингенском университете и должность генерального инспектора всех ганноверских аптек.

Штромейеру 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, Штромейер получил окись, но не белую, как это должно было быть, а желтоватую. Владелец фабрики объяснял окраску примесью железа, но Штромейера 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 гидроокись 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 Штромейер назвал кадмием, явно намекая на его «цинковое» происхождение: греческим словом καδμεια издавна обозначали цинковые руды и окись цинка.

В 1818 г. Штромейер 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 Штромейера 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 Штромейером кадмий. Позже этому элементу предлагали еще два названия: клапротий — в честь известного химика Мартина Клапрота и юноний — по имени открытого в 1804 г. астероида Юноны. 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 г/см³. 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 Штромейер 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 сернокислого 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 зеленью.

Будучи смешана с олифою, она идет как масляная краска в малярном деле; очень укрывиста, 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 — кадмопон и цинкокадмиевый литопон.

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

$$CdSO_4 + BaS \text{ (обе соли растворимы в воде)} \rightarrow CdS\downarrow + BaSO_4\downarrow .$$

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 сернистого 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, малоэнергичные — тепловые и «холодные» нейтроны. Энергия первых измеряется сотыми долями электронвольта, 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.

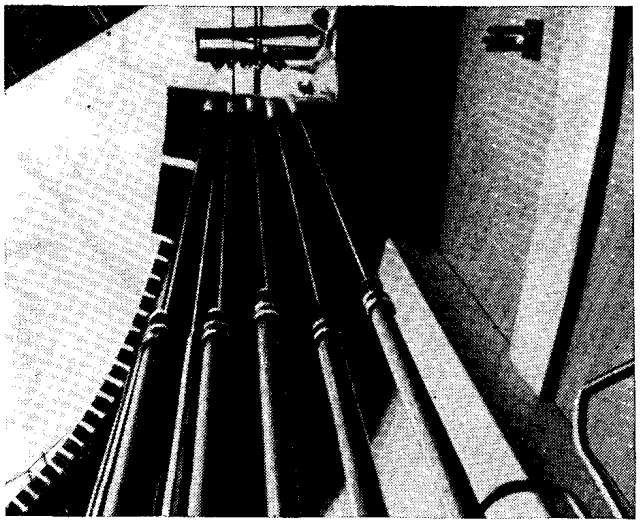
Кадмий был первым стержневым материалом. Затем на первые роли стали выдвигаться бор и его соединения. Но кадмий легче получать в больших количествах, чем бор: кадмий получали и получают как побочный продукт производства цинка и свинца. При переработке полиметаллических руд он — аналог цинка — неизменно 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 атомную 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 скоплений 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 жесть, 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 жесть применяют довольно широко, закрыт ей доступ только в производстве тары для пищевых продуктов, потому что кадмий токсичен. У кадмиевых покрытий есть еще одна любопытная особенность: в атмосфере сельских местностей они обладают значительно большей коррозийной 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.

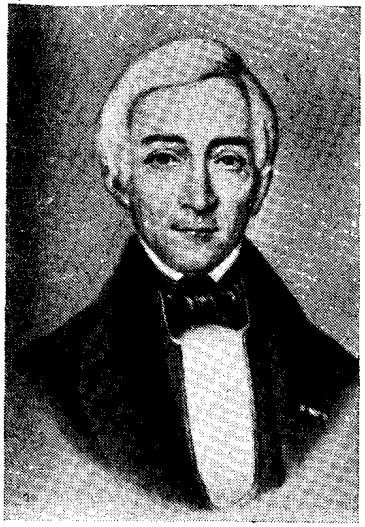
Тому несколько причин. Во-первых, это физико-механические свойства индия. Они очень своеобразны, спутать этот металл с каким-либо другим невозможно. Своеобразны и, как казалось тогда, бесполезны. Во-вторых, извлечь индий из минералов достаточно сложно. Это один из рассеянных элементов.

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 $In(OH)_3$ — 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 крупицы, 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 pH. Гидроокись кадмия осаждается из водных растворов при pH, равном 8, гидроокиси меди и цинка — при 6. Для того чтобы «высадить» гидроокись индия, pH 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 нескольку 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 индия было намного меньше, чем Zn, Cu, Cd, Fe, As, Sb, Co, Mn, Tl, 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 г/см³) 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 регулирующих 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 атом-аналогии 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 энергическою, чем PbO_2. С атомным весом 152 есть свободное место в VIII группе, но элемент этого места, занимая средину между Pd и Pt, должен обладать такою совокупностию 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_5, получим атомный вес R=190, но в V группе нет места для такого элемента, потому, что Ta=182 и Bi=208, да и элементы этих мест кислотны в виде R_2O_5.

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 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 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) согласною 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 плавления индия. За несколько часов выдержки при такой температуре индий и материал подслоя 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 затвердении 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 новой эры финикияне доставляли оловянную руду с Британских островов, называвшихся тогда Касситеридами. Отсюда название касситерита — важнейшего из минералов олова; состав его SnO_2. Другой важный минерал — станнин, или оловянный колчедан, Cu_2FeSnS_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 бо́льшую 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 чернового 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 черновом 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 жесть 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 «круговерть»: этим оловом покроют стальные листы, получат белую жесть. 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 позволяют 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, станнид циркония Zr_3Sn_2 плавится лишь при 1985° С. 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° С — далеко не рекордная температура плавления. Олово плавится при еще более низкой температуре — 232° С. А их сплав — соединение Mg_2Sn — имеет температуру плавления 778° С.

Тот факт, что элемент № 50 образует довольно многочисленные сплавы такого рода, заставляет критически отнестись 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 иод, 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:

$$SnCl_4 + 4RMgX \rightarrow SnR_4 + 4MgXCl$$

(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 грибков, вредных микробов воспользовались позже. На основе ацетата трифенилолова $(C_6H_5)_3SnOOCCH_3$ 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 грибками, развивающимися в аппаратах целлюлозно-бумажной промышленности, применяют другое вещество — гидроокись трибутилолова $(C_4H_9)_3SnOH$. Это намного повышает производительность аппаратуры.

Много «профессий» у дилаурината дибутилолова $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$. 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 полиуретановых

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 луженными 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. Максимума 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/см^3 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 большее 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 солдатика 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 солдатики 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 бриндиси»— 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. Аппер 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 Кадамджайского 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. в. 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 «στιβι», 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 изготовляется 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 Липман производит от греческого αντεμον — «цветок» (по виду сростков игольчатых кристаллов сурьмяного блеска, похожих на цветы семейства сложноцветковых).

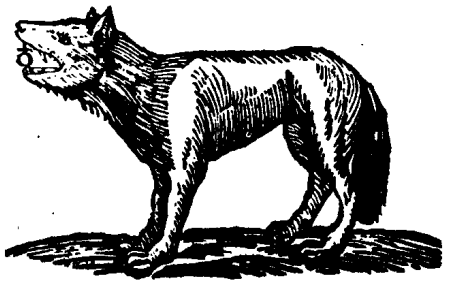
Название «антимоний» и у нас и за рубежом долгое время относилось только к этому минералу. А металлическую сурьму в то время называли корольком сурьмы — regulus antimoni. В 1789 г. Лавуазье включил сурьму в список простых веществ и дал ей название antimonie, оно и сейчас остается французским названием 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 еретику, 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. Раскаиваясь 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° С ее электропроводность составляет лишь 3,76% электропроводности серебра. Можно привести и другие характеристики — они не изменят 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 $Sb(OH)_3$, 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° С, и черная. Последняя получается при быстром охлаждении паров сурьмы; при нагревании до 400° С 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?

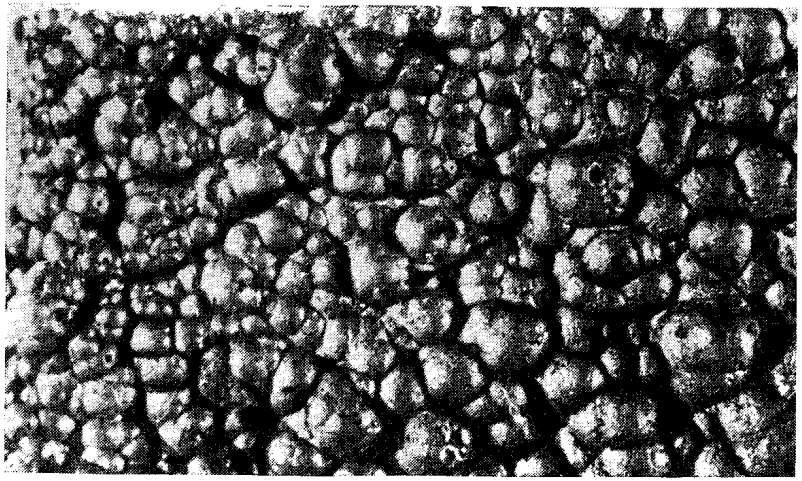
Есть еще третий окисел — Sb_2O_4. В нем один атом сурьмы трех-, а другой пятивалентен, и этот окисел самый устойчивый. Во взаимодействии ее с прочими элементами — та же двойственность, и вопрос, металл сурьма или неметалл, остается открытым. Почему же тогда во всех справочниках она фигурирует среди металлов? 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 обязательно 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.

Так выглядит катодная сурьма



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 ($mSb_2O_3 \cdot nNa_2O$). 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 пуль.

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_5, 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, $KC_4H_4O_6(SbO) \cdot H_2O$, 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.

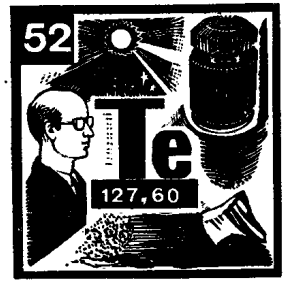
СУРЬМА И КРАСКИ. Очень многие соединения сурьмы могут служить пигментами в красках. Так, сурьмянокислый калий ($K_2O \cdot 2Sb_2O_5$) широко применяется в производстве керамики. Метасурьмянокислый натрий ($NaSbO_3$) под названием «лейконин» используется для покрытия кухонной посуды, а также в производстве 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. Ляликовой 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 неприменимо выражение Козьмы Пруткова: «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 Семигорье, на территории тогдашней Австро-Венгрии. Расшифровать состав руды оказалось настолько сложно, что ее назвали 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».

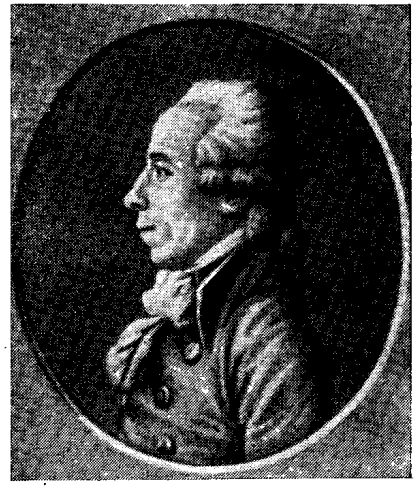
Как и всегда, вслед за открытием элемента начались поиски его применений. Видимо, исходя из старого, еще времен иатрохимии принципа — мир это аптека, француз Фурнье пробовал лечить теллуром некоторые тяжелые заболевания, в частности проказу. Но без успеха — лишь спустя много лет теллур смог оказать медикам 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 мг/м³. Из соединений теллура самое опасное — теллуроводород 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 помешали теллуру 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 сложбы аппаратов сернокислотного производства, покрытых изнутри свинцово-теллуровым 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 коэффициент лучепреломления. В резиновой промышленности его, как аналог серы, иногда применяют для вулканизации каучуков.



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, по 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 немного опередившего его англичанина Грегора) — в 1792 и церий — в 1803 г. Исследовал также соединения стронция, теллура и некоторых других элементов

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° С) и испаряется (закипает при температуре чуть ниже 1000° С). 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-

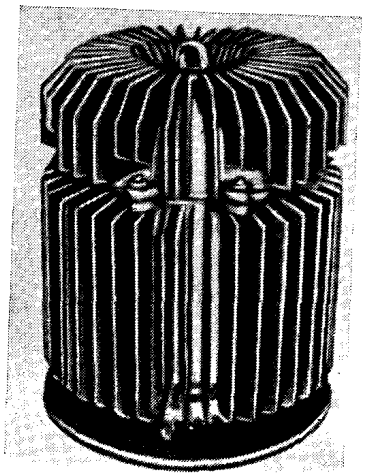
* О двух типах проводимости, присущих полупроводникам, подробно рассказано в статье «Германий».

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 поддержать 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.

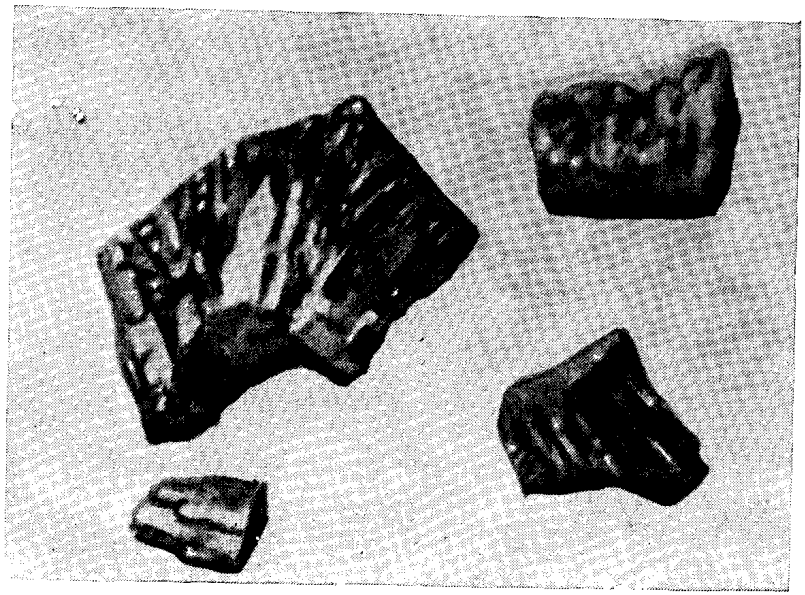
Шлам расплавляют в печи, и через расплав пропускают воздух. Металлы, кроме золота и серебра, окисляются, переходят в шлак. Селен и теллур тоже окисляются, но — в летучие окислы, которые улавливают в специальных аппаратах (скрубберах), затем растворяют и превращают в кислоты — селенистую H_2SeO_3 и теллуристую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

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se\downarrow + 2H_2SO_4,$$

$$H_2TeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Te\downarrow + 2H_2SO_4.$$

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

Так выглядят 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 подробней — именно потому, что с теллуром 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.

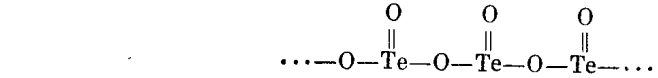
И сам теллур и его соединения могут приносить беды разных «калибров». Они, например, вызывают облысение, влияют на состав крови, могут блокировать различные ферментные системы. Симптомы хронического отравления элементным теллуром — тошнота, сонливость, исхудание; выдыхаемый воздух приобретает скверный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

При острых отравлениях теллуром 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+. Моноокись 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° С; 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 теллуровую кислоту ангидрид TeO_3 в воде практически не растворяется. Это вещество существует в двух модификациях — желтого и серого цвета; α-TeO_3 и β-TeO_3. Серый теллуровый 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 теллуром, а впереди него. Менделеев, однако, не сомневался в правильности 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 двояки: или теллуриды, или продукты окисления теллуридов в земной коре. В числе первых калаверит $AuTe_2$ и креннерит $(Au, Ag)Te_2$, 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 выручала 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 моноазиновые 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.

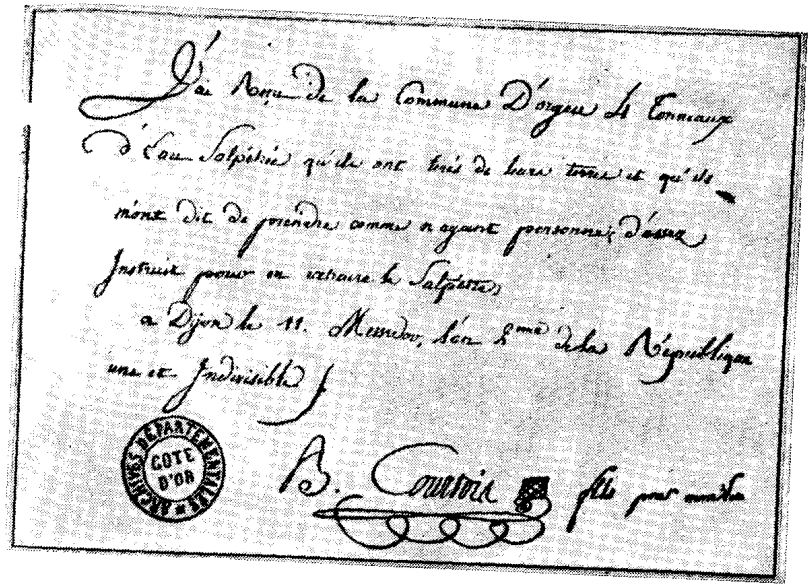
В то время селитру получали в так называемых селитряницах, или буртах. Это были кучи, сложенные из растительных и животных отбросов, перемешанных со строительным мусором, известняком, мергелем. Образовавшийся при гниении аммиак окислялся микроорганизмами сперва в азотистую HNO_2, а затем в азотную HNO_3 кислоту, которая реагировала с углекислым кальцием, превращая его в нитрат $Ca(NO_3)_2$. Его извлекали из смеси горячей водой, а после добавляли поташ. Шла реакция

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 \rightarrow 2KNO_3 + CaCO_3\downarrow.$$

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.



Портрет первооткрывателя иода 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 Доржё 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 иследованиям, 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° С, 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° С.

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° С лишь 0,3395 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 трииодид калия. Иодистый калий может присоединить и большее число молекул иода, в итоге получаются соединения различного состава вплоть до KI_9. Эти вещества называют полииодидами. Полииодиды 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 иодидами), $5+$ (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° С), но уступает хлору и брому, 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.

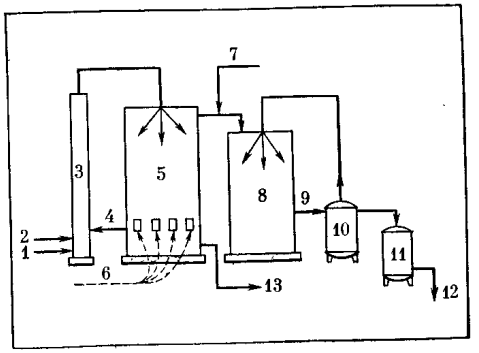
Чтобы получить иод, приходится концентрировать природные растворы, содержащие этот элемент, например воду соленых озер или попутные нефтяные воды, или перерабатывать природные концентраторы иода — морские водоросли. В тонне высушенной морской капусты (ламинарии) содержится до 5 кг иода, в то время как 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 нода — 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* — иодноватистая и серная кислоты (сорбент); *10* — сборник сорбента; *11* — кристаллизатор (здесь иод выделяется из сорбента); *12* — нод-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 полстолетия, 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 приводит 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. Потылициным еще в 1882 г. Позже подобные воды были открыты в Туркмении и Азербайджане.

Но содержание иода в подземных водах и попутных водах нефтедобычи очень мало́. 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 иодного 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^{1-}.

Большие дозы элементного иода опасны: доза 2—3 г смертельна. В то же время в форме иодида допускается прием внутрь намного бо́льших 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 иодорганические соединения используют для рентгенодиагностики. Достаточно тяжелые ядра атомов иода рассеивают рентгеновские лучи. При введении внутрь организма такого диагностического средства получаются 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 филлофоры; 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 назвали 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 мало́, 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 начинают 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:

$$2XePtF_6 + 6H_2O \rightarrow 2Xe + O_2 + 2PtO_2 + 12HF.$$

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 получаются 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:

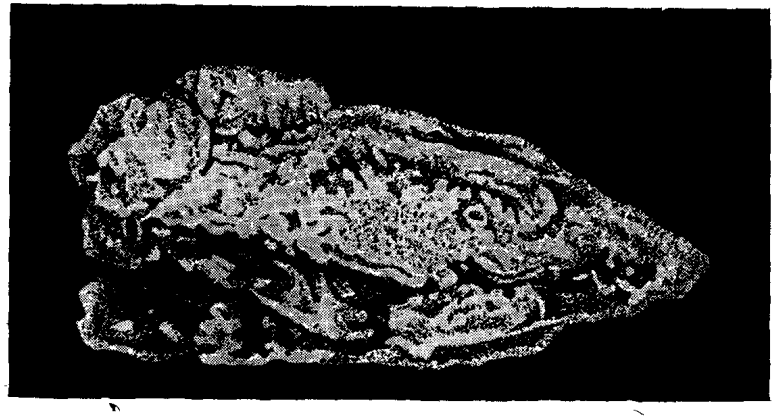
$$XeF_4 + 2Hg \rightarrow Xe + 2HgF_2.$$

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 элементным 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): $XeF_6+RbF=RbXeF_7$, но при 50° С эта соль разлагается: $2RbXeF_7=XeF_6+Rb_2XeF_8$.

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. Лучше 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 $м^3$ ксенона нужно переработать 11 млн. $м^3$ воздуха.

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

$$XeF_6 + 4H_2O \rightarrow 6HF + H_2XeO_4.$$

Если к продуктам этой реакции быстро добавить $Ba(OH)_2$, 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. Перксенонат натрия может быть выделен в виде бесцветного кристаллогидрата $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$. К образованию перксенонатов 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+}, получаются соответствующие перксенонаты. Перксенонат серебра — черного цвета, свинца и уранила — желтого. Перксенонат-анион — самый сильный из ионов окислителей. Чрезвычайно мощный окислитель и перхлорат ксенона $Xe(ClO_4)_2$, 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° С оно разлагается на кислород и ксенон. Иногда разложение четырехокиси ксенона (трехокиси — 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 ксеноне, 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 кинопроекции, 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, уже́ широко используют в лабораторной практике и несколько у́же — при синтезе новых практически важных веществ. В частности, с помощью соединений ксенона получают некоторые медицинские 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 $Ar \cdot 6H_2O$. 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 $Xe \cdot 6H_2O$. В 1940 г. известный советский химик Б. А. Никитин при кристаллизации фенола под давлением 40 атм в присутствии ксенона получил соединение $Xe \cdot 3C_6H_5OH$. 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:

$$^{238}_{92}U + ^{129}_{54}Xe \rightarrow {}^{67}146.$$

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.

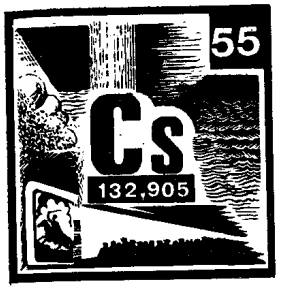
ИЗОТОПЫ. Обычный природный ксенон состоит из 9 изотопов, массовые числа которых — 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 и 136. В 1946 г. советский ученый В. Г. Хлопин с сотрудниками впервые установил присутствие ксенона в осколках, образующихся при спонтанном делении урана. Среди продуктов такого деления 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 иод, 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±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 составили, пожалуй, лишь впервые полученные в 1975 г. соединения, в которых есть связь ксенон — азот, да ксенонорганические соединения, такое, например: $CF_3—Xe—CF_3$. 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 шутливого 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 плавикового шпата. Если вести процесс при 1200° С, 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° С 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 ее 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

$$2CsCl + Ca \rightarrow CaCl_2 + 2Cs$$

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.

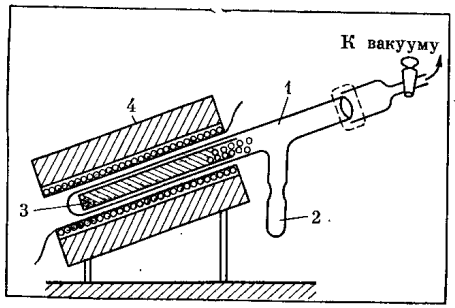


Схема прибора Аксинля для получения металлического цезия восстановлением его хлорида

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° С, кипит при 705° С в обычных условиях и при 330° С в вакууме. Легкоплавкость цезия сочетается с большой легкостью. Несмотря на довольно большую атомную массу (132,905) элемента, его плотность при 20° С 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 Å*. Ионный радиус лантана, например, равен всего 1,22 Å, 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 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 Å.

падаются 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° С. Его хранение требует большой предосторожности.

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 C_8Cs_5. 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° С 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. Галоидные 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° 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 кристалликами 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 иодистого цезия сделало возможным снятие спектров сложных молекул в отдаленной инфракрасной области.

Весьма чувствительны к свету соединения цезия с оловянной кислотой (ортостаннаты) 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 синтола (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 углеводородов.

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 настоятельный спрос в ряде других весьма важных областей. К числу последних относится, 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 примеси ^{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 назвали 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 сернистый 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 технологии» 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 барию 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:

$$BaCO_3 + C \rightarrow BaO + 2CO.$$

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

$$3BaO + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3Ba.$$

Интересно, что в состав запальных смесей для алюмотермии часто входит перекись бария BaO_2.

Получить окись бария простым прокаливанием витерита трудно: витерит разлагается лишь при температуре выше 1800° С. Легче получать BaO, прокаливая нитрат бария $Ba(NO_3)_2$:

$$2Ba(NO_3)_2 \rightarrow 2BaO + 4NO_2 + O_2.$$

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:

$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2.$$

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 подшипниковые и типографские 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 стекольную массу, чтобы повысить коэффициент преломления стекла. Сернокислый 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:

$$BaS + ZnSO_4 \rightarrow BaSO_4 + ZnS.$$

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° С 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 температуры — 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° С. 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—800° С реагирует с двуокисью титана TiO_2, получается как раз то, что нужно:

$$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2.$$

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 нельзя. 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 $Ba(NO_3)_2$ и $BaCl_2$.

КАК ДОБЫВАЛИ КИСЛОРОД. Прокаливаемая окись бария при 500—600°С начинает поглощать кислород воздуха, образуя перекись бария BaO_2. Однако при дальнейшем нагреве (выше 700° С) от перекиси бария отщепляется кислород, и она вновь переходит в окись. В XIX в. этими реакциями пользовались для получения

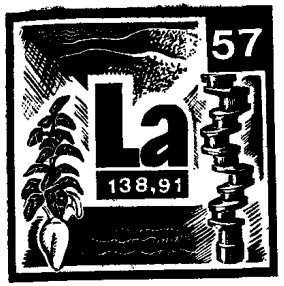
кислорода: окись бария превращали в перекись, а затем, нагревая последнюю, получали кислород. Этот метод применяли до 90-х годов прошлого века, пока не был найден способ извлечения кислорода из жидкого воздуха.

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 $Ba[Pt(CN)_4]$ 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 носителя 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 окисной 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 надежно защищает от окисления в массе. Но если воздух влажен (а в обычных земных условиях он влажен почти всегда), металлический лантан постепенно окисляется до гидроокиси. $La(OH)_3$ — основание средней силы, что опять-таки характерно для металла-«середнячка».

Что еще можно сказать о химических свойствах лантана? В кислороде при нагревании до 450° С он сгорает ярким пламенем (при этом выделяется довольно много тепла). Если же прокаливать 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. «Родоначальник» 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 дидима, оказавшегося смесью двух редкоземельных элементов — празеодима и неодима

В 1803 г. 24-летний шведский химик Йенс 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 цериевой. 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 назвали 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 редкоземельным элементам 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 теплоемкости 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: (РЗЭ) PO_4. Она означает, что монацит — фосфат редкоземельных элементов (РЗЭ). Обычно в монаците 50—68% окислов РЗЭ 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 — мишметалл — 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/см^3. 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 $Ce(OH)_4$ 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 $La(NO_3)_3$, 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 $Cd(NO_3)_2$ 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 кальциетермическим 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, более 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

* Распространен также щелочной способ вскрытия монацита.

«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 лантаноидов, хотя от принципа «без» кое-где нельзя было не отступить...

Лантан и его команда

Сравнение лантана и лантаноидов со спортивной командой, возможно, кому-то покажется надуманным. Однако это сравнение ничуть не крамольнее таких известных определений, как «семейство лантаноидов» 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 «финты» и «приемы» — ферромагнитность гадолиния, например.

И по химическим свойствам лантаноиды все-таки не близнецы — иначе не удалось бы их разделить. Как в хорошей спортивной команде, они едины в главном и индивидуальны в частностях. 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 лжелантаноидов. 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 лантаноиды 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».

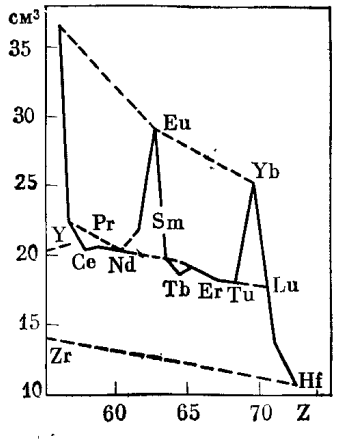
Распутать «узел в системе» окончательно удалось только после того, как в основу менделеевской таблицы был положен новый, физически более точный критерий — за-

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 наружный 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 логикой, заполняют здесь не предпоследнюю, а третью снаружи оболочку, благо на ней есть вакансии. Согласно формуле $n_e=2N^2$, 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.



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

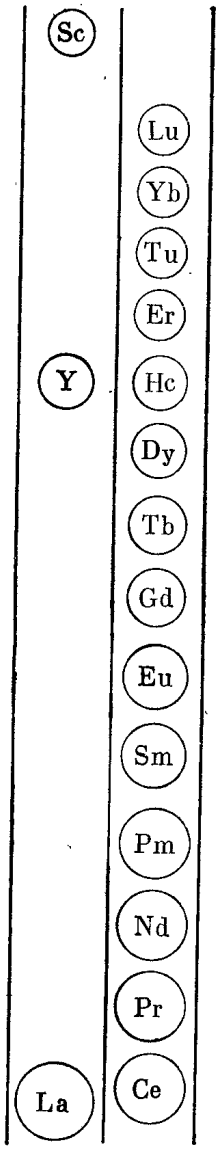
Как и положено элементам III группы, лантаноиды обычно трехвалентны. Но некоторые из них могут проявлять и другую валентность: церий, празеодим и тербий — 4+; самарий, европий и иттербий — 2+.

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.



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, прибыль 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.

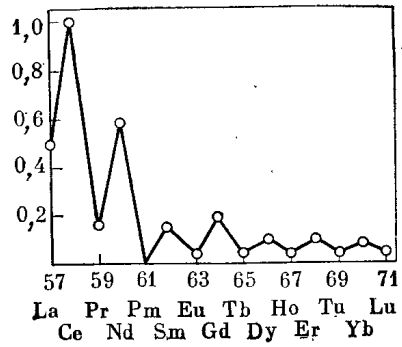
Близость ионных радиусов и общность химических свойств — вот главные причины совместного присутствия лантаноидов в минералах.

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 организмов, 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 нужны 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 оболочек 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 батарейках. 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 К-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° С. 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 добавляют 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 La — 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, плутония, 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 новому 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 Фрэнсис Гиллебранд, работавший вместе со своим помощником Нортоном. Церий получили при электролизе тщательно очищенного четыреххлористого церия $CeCl_4$. Он оказался светлым металлом, похожим на лантан, и

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

Началось с газокалильных сеток

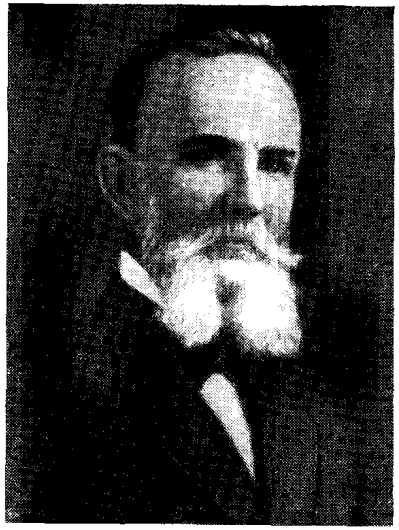
Австрийский химик Ауэр фон Вельсбах (1858—1928) был большим специалистом в области редких земель. Он открыл четыре новых лантаноида, правда, в таблицу Менделеева из них вошли только два — неодим и празеодим. Альдебараний же, названный в честь Альдебарана — главной звезды созвездия Тельца, оказался идентичен открытому несколькими месяцами раньше иттербию, а кассиопей (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 кремня. Но в зажигалках работают не те



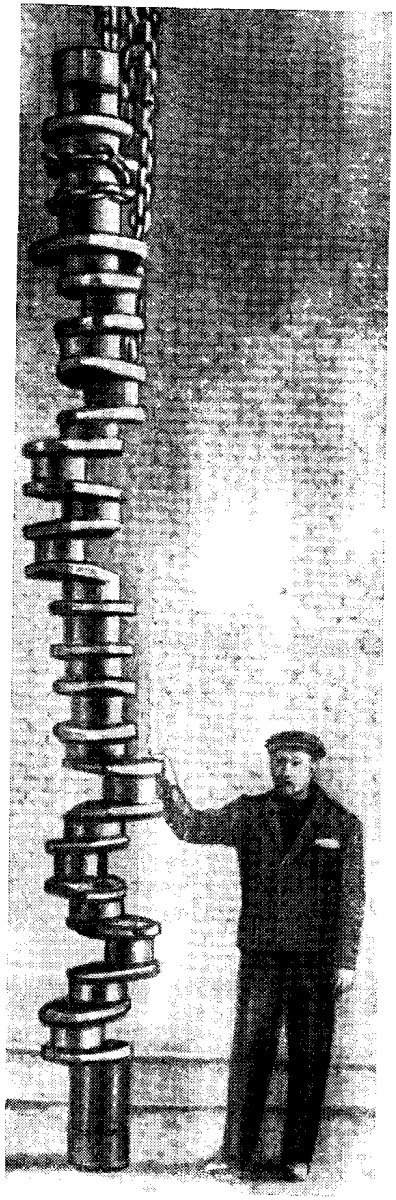
Американский химик Уильям Фрэнсис Гиллебранд (1853—1925) больше всего известен своими работами по гелию. Еще до открытия гелия на Земле, он в 1889 г. обнаружил гелий в газообразных включениях урансодержащих минералов. Менее известно, что этот же ученый успешно работал и в области редких земель. Он первым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

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

Церий в металлургии

В современной технике широко используют способность церия (как и других лантаноидов) модифицировать сплавы на основе железа, магния, алюминия, меди, ниобия, 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 тепловозного двигателя Д-100, отлитый из чугуна, модифицированного церием

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

Влияние разных доз церия на структуру и свойства литой и кованой 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 включения, которые полезны далеко не всегда. Известно, например, что церий ухудшает окалиностойкость стали марки 12-ХМФ. Церий чаще всего вводят в сталь в виде мишметалла 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 $Ce(SO_4)_2$ — считают перспективным катализатором для сернокислого 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 лантаноидов, 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 стеклоделии. 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 — коричневый 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° С 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 условиях они выступают как довольно сильные 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.

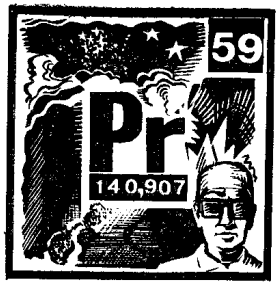
Если церий сжать до 7 тыс. атм, его кристаллическая решетка не перестраивается. Но объем цериевого образца при этом уменьшается намного сильнее, чем такого же образца лантана или неодима — примерно на четверть. Еще сильнее падает при этом электросопротивление церия. Полагают, что причина таких пертурбаций — электронные переходы: с 4*f*-подоболочки электрон переходит на 5*d*-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 διδιμος, 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 $Pr(SO_4)_2$, 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 $Pr(NO_3)_4$ впервые получили лишь в смеси с $Pr(NO_3)_3$, 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.

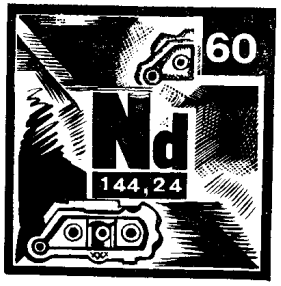
Очевидно, что получить соединения четырехвалентного празеодима довольно сложно, намного сложнее, чем аналогичные соединения церия, и все-таки сходство этих двух элементов очень велико. В то же время празеодим очень похож и на другой соседний элемент — неодим. Константы и свойства большинства соединений 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 распространенности 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 — эшинит. 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 распространенный из них — неодим-142. Второй по распространенности 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 Na_2S_3 — в зеленый, карбид — в коричневато-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.

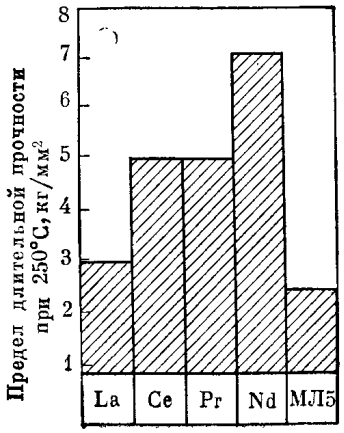
Неодимовое стекло используют не только для изготовления красивых ваз и художественных изделий. Применяется оно и в лазерной технике. Ион Nd^{3+} дает лазерное излучение в инфракрасной области спектра. Для специальных стекол получают окись неодима чрезвычайно высокой чистоты — 99,996% Nd_2O_3.

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, глазурей.

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 ним. Образуются соединения состава $NdAl_4$ 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.

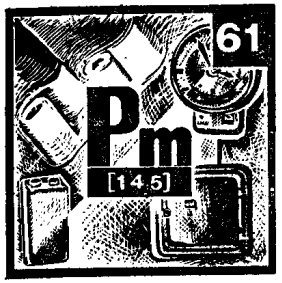
Подобным же образом неодим действует и на свойства титана: добавка 1,2% церия увеличивает предел прочности титана с 32 до 38—40 кг/мм², а примерно такая же добавка неодима — до 48—50 кг/мм².

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.

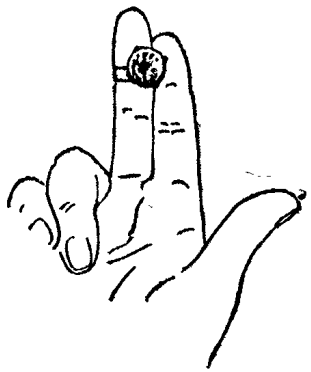
Обнаружить прометий в земной коре удалось лишь после того, как он был получен искусственным путем.

Элемент № 61 открывали и «закрывали» много раз, прежде чем в 1947 г. американские исследователи Маринский, Гленденин и Кориэлл 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 (фосфо́р), 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 фосфо́ра и корпусом батарей.



Атомная батарейка на прометии-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. И. 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 самарскитом. «Находчивость» чиновника была одобрена, минерал «окрещен» и вошел в коллекцию... По названию минерала, в котором был открыт новый элемент, Лекок де Буабодран 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 «ильменневая кислота» Германа всего лишь смесь пятиокиси ниобия с трехокисью вольфрама. Поэтому оба предлагавшихся 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 Делафонтен выделил из самарскита окись дидима. В это время основным оружием искателей новых элементов уже был спектральный анализ. В спектре дидима, полученного из самарскита, Делафонтен обнаружил две новые голубые линии. Решив, что они принадлежат новому элементу, он сразу же дал этому элементу название «деципий» — от латинского decipio, что значит обманываю.

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 Делафонтен, 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, оксисульфид 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 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 $Eu(OH)_2 \cdot 2H_2O$. 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

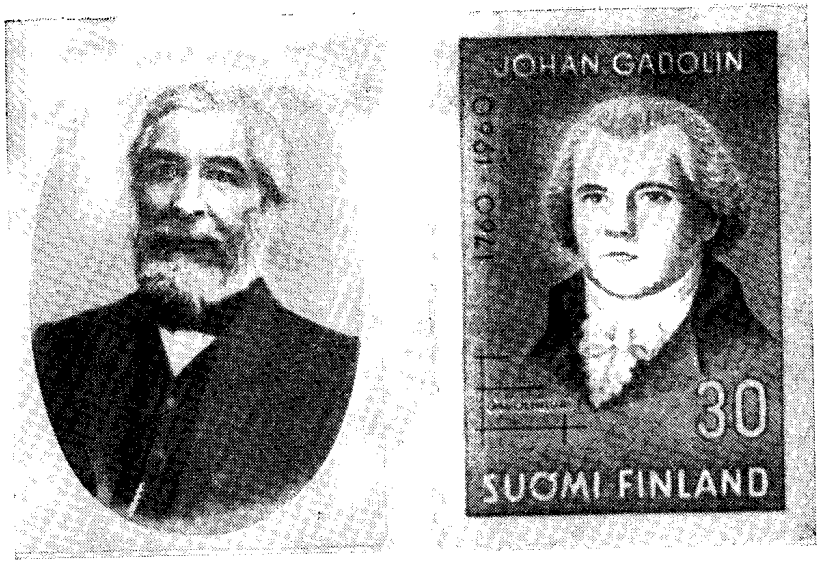


Элемент № 64, гадолиний, открыт в 1880 г. Первооткрыватель этого элемента — швейцарский химик Жан Шарль Галиссар де Мариньяк (1817—1894) — долгое время работал во Франции. Общие научные интересы — редкие земли и спектральный анализ — сблизили его с Лекоком де Буабодраном. Именно Лекок де Буабодран, с 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 гадолиния 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 гадолиния 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 гадолиния построены одинаково. Всего один электрон и один протон в ядре, но как преображают они некоторые свойства очередного лантаноида!

Прежде всего, гадолинию свойственно наивысшее среди всех элементов сечение захвата тепловых нейтронов: 46 тыс. барн — такова эта величина для природной смеси изотопов гадолиния. А у гадолиния-157 (его доля в природной смеси — 15,68%) сечение захвата превышает 150 тыс. барн. Это «рекордсмен» среди всех стабильных изотопов.



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) Гадолина. В ее левом нижнем углу воспроизведена клетка элемента № 64 в таблице Менделеева

Столь большое сечение захвата дает возможность применять гадолиний при управлении цепной 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 нержавеющей 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 нужно — 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.

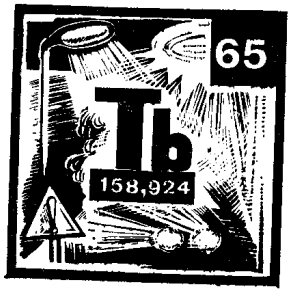
Несколько слов о других практически важных соединениях элемента № 64. Окись гадолиния Gd_2O_3 используют как один из компонентов железо-иттриевых ферритов. Люминофоры с оксисульфидом гадолиния позволяют получать наиболее контрастные рентгеновские снимки. Молибдат гадолиния — компонент галлий-гадолиниевых 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.

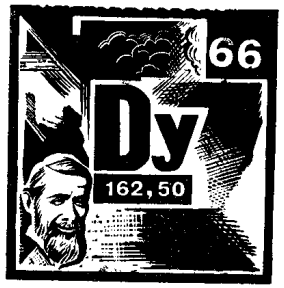
Своеобразны магнитные свойства тербия: при обычных условиях он — парамагнетик, но при охлаждении до −54° С и ниже приобретает ферромагнитные свойства. В остальном же этот металл достаточно зауряден: серебристо-белого цвета, при нагревании покрывается окисной пленкой...

Темно-коричневый порошок окиси тербия имеет состав Tb_4O_7 или $Tb_2O_3 \cdot 2TbO_2$. 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° С).

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 соединение из всех галогенидов редкоземельных элементов — плавится при температуре ниже 600° С.

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 δυσπροσιτος, 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. Дааne 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/см^3, который плавится при 1407° С. Сейчас в нашей стране получают кальциетермический 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, 162 163 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-те мере уравнивает шансы.

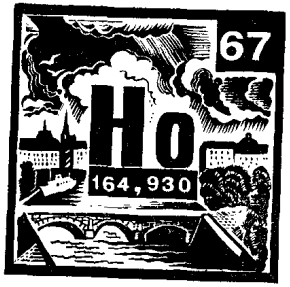
Практическое применение диспрозия, естественно, пока ограниченно. В небольших количествах диспрозий и некоторые его соединения входят в состав фосфóров, магнитных сплавов, специальных стекол. Специалисты считают, что в будущем этот элемент может быть использован в радиоэлектронике и химической промышленности (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 цинка 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 не 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 мм). 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—1905) 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



Окись 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.

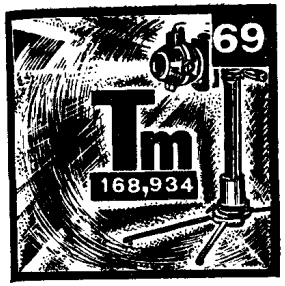
Основная область применения эрбия сегодня — это изготовление сортового окрашенного стекла. Кроме того, стекла, в составе которых есть эрбий, отлично поглощают инфракрасные лучи.

В числе потенциальных областей применения элемента № 68 — атомная энергетика (регулирующие стержни), светотехника (активатор фосфоров), производство ферритов и магнитных сплавов, лазеры. Здесь уже используют окись эрбия с примесью тулия.

В 1977 г. появились сообщения о том, что соединение состава $ErRh_4B_4$ при температуре 8,6 К переходит в сверхпроводящее состояние, а при 0,9 К теряет это свойство. Любопытно, конечно, но рассчитывать на практическое применение борида 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° С (в справочниках приводятся разные величины; дело, видимо, в неодинаковой чистоте образцов). Лишь лютецию 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 Мэвами — 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, быстродействие. 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.

Окись иттербия и его соли — белого цвета.

Практическое применение этого элемента ограничено некоторыми специальными сплавами, главным образом на алюминиевой основе. Кроме того, смесь окислов 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 диагносцировать 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 Урбеном в 1907 г. из иттербиевой земли,

которая в 1878 г. выделена Мариньяком из эрбиевой земли,

которая в 1843 г. выделена Мозандером из иттриевой земли,

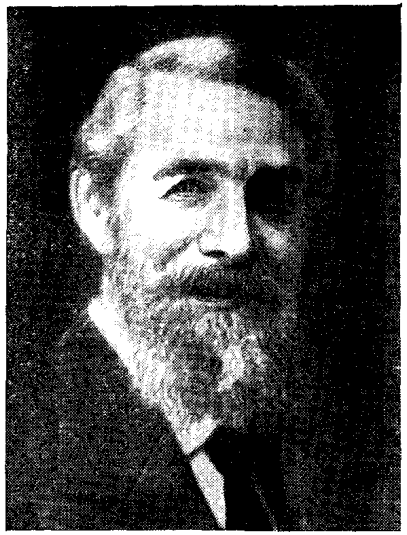
которая открыта Экебергом в 1797 г. в минерале гадолините.

Название нового элемента Урбен произвел от Lutetia — старинного латинского названия столицы Франции Парижа (видимо, в противовес гольмию).

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 г/см^3), самый тугоплавкий (температура плавления 1700±50° С), 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 нейтронных 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





Дьердь Хевеши (1885—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 сопричастными. И если с точки зрения химии цирконий и гафний — аналоги, то с позиции атомной техники они — антиподы.

Вероятность поглощения нейтронов (в физике, напоминаем, 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 отвальный 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 захвата 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 двуокиси 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-

териал 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° С.

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° С.

Наиболее распространенный технологический процесс получения гафния состоит в следующем.

Измельченный циркон смешивают с графитом (или другим углеродсодержащим материалом) и нагревают до 1800° С в дуговой плавильной печи без доступа воздуха. При этом цирконий и гафний связываются углеродом, образуя карбиды ZrC и HfC, а кремний улетучивается в виде монооксиси 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° С 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 $K_2[HfF_6]$ и $K_2[ZrF_6]$ 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 затем смешивают с метилизобутилкетоном (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 сернокислого раствора гафний осаждают в виде гидроокиси, которую прокаливанием переводят в двуокись гафния. Последнюю снова хлорируют и получают тетрахлорид гафния, который еще раз очищают возгонкой.

Из очищенного тетрахлорида 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 $Sc_2Si_2O_7$ — 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 цирконах обычно составляет 0,5—2,0%, но в цирконах 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 изнашиваемости 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:

«Посылаю 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 Й. Я. Берцелиуса. В. 1802 г. получил новую «землю», окисел нового элемента, названного танталом

Я также установил это.

— Ты цирконий? — Нет,— отвечал он,— я же растворяюсь в соде, чего не делает циркониовая 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 взаимоотношения тантала с колумбием. Ученым суждено было заблуждаться 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 поскольку налицо были родственные связи этих элементов, Розе дал колумбию новое имя — ниобий, которое подчеркивало 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 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 мм) и проволоку. Характерная черта тантала — его высокая теплопроводность. Но, пожалуй, самое важное физическое свойство тантала — тугоплавкость: он плавится почти при 3000° С (точнее, при 2996° С), 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% Ta, 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:

$$K_2TaF_7 + 5Na \rightarrow Ta + 2KF + 5NaF.$$

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 изготовлять 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 изготовляют 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. Пластинки из этого металла используют, например, при повреждениях черепа — ими закрывают проломы черепной коробки.

В литературе описан случай, когда из танталовой пластинки 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, коррозионностойких, 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° С 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 иридий. Но и этим послужной список тантала не исчерпывается. Специалисты по военной технике считают, что из тантала целесообразно изготовлять 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.

Окись тантала иногда применяют и в стеклоделии — для изготовления стекол с высоким коэффициентом преломления. Смесь пятиокиси тантала Ta_2O_5 с небольшим количеством трехокиси 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, окись 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 пятиокиси Ta_2O_5. Существовавшая путаница объясняется образованием твердых растворов кислорода в тантале. Растворенный кислород удаляется при нагревании выше 2200° С 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 такая 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 ($m FeWO_4 \cdot n MnWO_4$). 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 геологической 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:

$$CaWO_4 \rightarrow H_2WO_4 \text{ или } (NH_4)_2WO_4 \rightarrow WO_3,$$

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, ис-

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° С) и в «горячих» (750—1100° С) 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° С. 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 малопригодным для изготовления тончайшей 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° С. В присутствии водорода этот процесс идет уже при 1000° С.

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° С) 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° С, а кипит лишь при 6690° С. 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° С на поверхности металла образуется устойчивый низший окисел WO_2; вся поверхность затягивается коричневой пленкой. При более высокой температуре сначала получается промежуточный окисел W_4O_{11} синего цвета, а затем лимонно-желтая трехокись вольфрама WO_3, которая возгоняется при 923° С.

Сухой фтор соединяется с тонкоизмельченным вольфрамом уже при небольшом нагревании. При этом образуется гексафторид WF_6 — вещество, которое плавится при 2,5° С и кипит при 19,5° С. Аналогичное соединение — WCl_6 — получается при реакции с хлором, но лишь при 600° С. Сине-стального цвета кристаллы WCl_6 плавятся при 275° С и кипят при 347° С. С бромом и иодом вольфрам образует малоустойчивые соединения: пента- и дибромид, тетра- и дииодид.

При высокой температуре вольфрам соединяется с серой, селеном и теллуром, с азотом и бором, с углеродом и кремнием. Некоторые из этих соединений отличаются большой твердостью и другими замечательными свойствами.

Очень интересен карбонил $W(CO)_6$. 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° С возгоняется, а при 100° С 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, изготовляют танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей.

Вольфрам — непременная составная часть лучших марок инструментальной стали. В целом металлургия поглощает почти 95% всего добываемого вольфрама. (Характерно, 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 гетерополикислота 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-

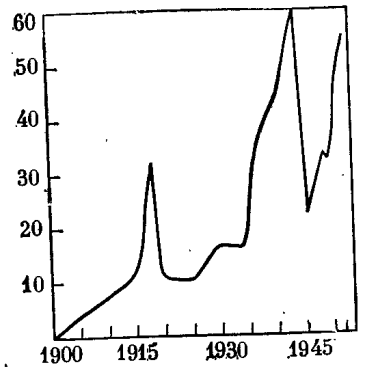


Диаграмма мирового производства вольфрама (в тыс. т) в первой половине XX в.

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 — вольфрамиту. 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 «шеелит».

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» ОБМАНЧИВО. Нередко приходится слышать о вольфрамовых бронзах. Что это за металлы? Внешне они очень красивы. Золотистая вольфрамовая бронза имеет состав $Na_2O \cdot WO_2 \cdot WO_3$, а синяя — $Na_2O \cdot WO_2 \cdot 4WO_3$; 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, срывавшихся 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...

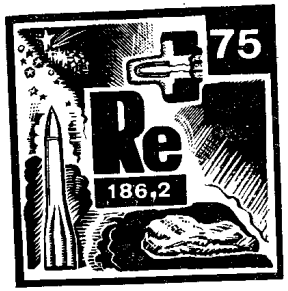
ОБ ИЗОТОПАХ ВОЛЬФРАМА. Природный вольфрам состоит из пяти стабильных изотопов с массовыми числами 180, 182, 183, 184

(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, отлично 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 бо́льшую 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» (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 двимарганца 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

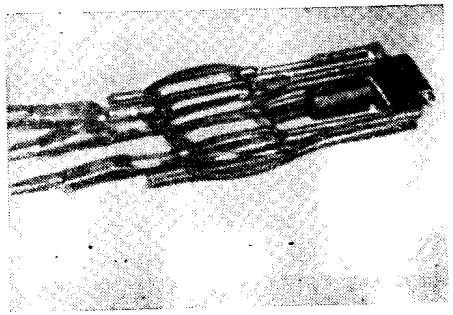
Первый грамм сравнительно чистого металлического рения получен супругами Ноддак в 1928 г. Чтобы получить этот грамм, им пришлось переработать более 600 кг норвежского молибденита. Позже были установлены новые закономерности распространения рения в различных рудных месторождениях, выявлены условия, благоприятные 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 $Pb_4Re_3Mo_3S_{16}$.

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 окислами и карбонатами щелочных металлов. При этом образуются водорастворимые соли — перренаты.

Такими 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, малогабаритные детали. На рисунке показаны рениевые нити накала для изотрона масс-спектрометра

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° С. Окисляется и рений, в основном до Re_2O_7. А семиокись рения летуча (температура кипения — всего 362,4° С). 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° С. 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 ионнобменных 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 концентра-

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 исследований 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° С) и кипения (5870° С) он уступает лишь вольфраму (3410 и 6690° С). Рений немного тяжелее вольфрама (при 20° С 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° С рений лучше сохраняет 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 «рениевый 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-27ВП) и молибдена — с 8, 20 и 47% рения, а также молибден-вольфрам-рениевые 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. Керн — 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 проволочки 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 рениевая 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 рениевой 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 рениево-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 рениевых катализаторов вызвало резкий скачок в спросе на рений во многих странах. Новые катализаторы буквально перекроили рениевые 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° С вдвое, а при 1750° С 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 джезказганита вообще не были известны. Тем не менее еще в 1932 г. финский ученый Артоваара опубликовал статью, в которой доказывал, что ему известен самый богатый рениевый 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.

Осмий 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 только 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 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°С, а температура его кипения до сих пор точно не определена. Полагают, что она лежит где-то около 5500°С.

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 ($5 \cdot 10^{-6}$% 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,

но 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 мелкораздробленном 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°С (есть две модификации OsO_4 с близкими точками плавления) они плавятся, а при 130°С 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, иодиды и оксихлориды, сульфид OsS_2 и теллурид $OsTe_2$ — черные вещества со структурой пирита, а также многочисленные комплексы и большинство сплавов 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 $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$. 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 $Os(CO)_5$ — в обычных условиях бесцветная жидкость (температура плавления — 15° С). Получают его при 300° С и 300 атм из четырехокиси осмия и угарного газа. При обычных температуре и давлении $Os(CO)_5$ постепенно переходит в другой карбонил состава $Os_3(CO)_{12}$ — желтое кристаллическое вещество, плавящееся при 224° С. 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_6, OsF_8 образуются из элементов при 250—300° С... OsF_8 — самый летучий из всех фторидов осмия, т. кип. 47,5°»... Эта цитата взята из III тома „Краткой химической энциклопедии", вышедшего в 1964 г. Но в III томе «Основ общей химии» Б. В. Некрасова, вышедшем 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° С 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 крупицы невьянскита весят 5—7 граммов, остальных трех минералов группы осмистого иридия и того меньше. Крупицы 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 ἶρις 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 иридием 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 иридием, 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 находится 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, очень твердый, тяжелый и прочный. По данным фирмы «Интернейшнл Никель и Ко», это самый тяжелый элемент: его плотность 22,65 г/см^3, а плотность его постоянного спутника — осмия, второго по тяжести,— 22,61 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° С. Единственное галоидное соединение, в котором иридий шестивалентен,— это фторид IrF_6. Тонкоизмельченный иридий окисляется при 1000° С 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 $[Ir(NH_3)_6]Cl_3$, 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° С. 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° С. Эту проволоку используют для изготовления управляющих сеток в электронных лампах.

Можно наносить иридиевые покрытия на металлы и керамику химическим способом. Для этого получают раствор 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 ненамного, 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 авторучек 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 гамма-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 МЁССБАУЭРА. 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 МЁССБАУЭРА. 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 Доплера, 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 ^{191}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.

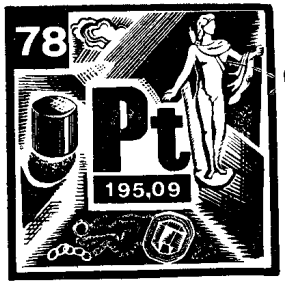
Чтобы подтвердить свой вывод, Мёссбауэр осуществил простой, но изящный эксперимент. Схематически он выглядел так: источник гамма-квантов, содержащий ядра $^{191}Ir^*$ в возбужденном состоянии; поглотитель, содержащий ядра ^{191}Ir в основном состоянии, расположенный между источником и детектором; детектор, 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 академикам, 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 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 уничтожать 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 $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Этот осадок промывали, а затем прокаливали на воздухе. Полученный спекшийся порошок (губку) прессовали в холодном состоянии, а затем прессованные брикеты прокаливали 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. Канкрина 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 HNO_3: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 финансов Вронченко, сменивший Канкрина, 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 скупила 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 $^9/_{10}$ 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

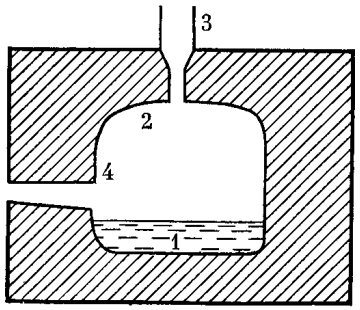


Схема выплавки платины способом Сент-Клер Девиля — Дебре
1 — углубление в печи; *2* — отверстие для газовой горелки; *3* — горелка; *4* — желобок, по которому расплавленная платина выливалась в форму

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 нескольку 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: $H_2[PtCl_6]$ — бо́льшая часть — и $(NO)_2[PtCl_6]$. Добавляя в раствор HCl, разрушают комплекс $(NO)_2[PtCl_6]$, чтобы вся платина превратилась в комплекс $H_2[PtCl_6]$. Теперь можно, как это делал еще Соболевский, вводить нашатырь и осаждать 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 $(NH_4)_2[PtC_6]$ 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—1000° С 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. Берсенев, 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° С), 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.

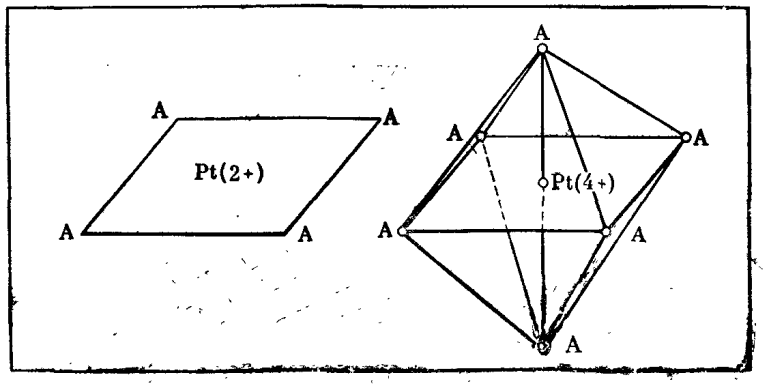
Комплексы двухвалентной платины имеют плоскостное строение, а четырехвалентной — октаэдрическое.

На схемах комплексов с атомом платины посредине буквой А обозначены лиганды. Лигандами могут быть различные кислотные остатки (Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CN^-, $C_2O_4^-$, CNS^-), нейтральные молекулы простого и сложного строения (H_2O, NH_3, C_5H_5N, NH_2OH, $(CH_3)_2S$, C_2H_5SH) 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, наконечники, 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, ацетилена, кетонов, окисление SO_2 в SO_3 в сернокислотном 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: бóльшая активность и долговечность, высокая эффективность.

Еще одним крупным потребителем платины стала автомобильная промышленность, которая, как это ни странно, тоже использует именно каталитические свойства 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 «сребрецо».

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.

* Именно «потребляемой», а не «добываемой». Такой оборот вполне оправдан, когда речь идет о драгоценных металлах, идущих, помимо всего прочего, в «золотые кладовые» национальных банков.

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНЫ. Сырая платина — это смесь различных минералов платины. Минерал поликсен содержит 80—88% Pt и 9—10% Fe; куproплатина — 65—73% Pt, 12—17% Fe и 7,7—14% Cu; в никелистую платину вместе с элементом № 78 входят 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 сперрилит $PtAs_2$, 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 $^1/_{47}$, 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»...

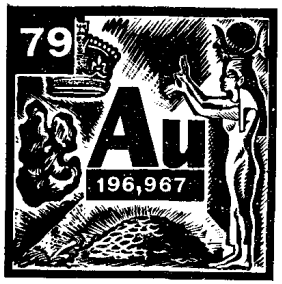
ОСОБЕННОСТИ ПЛАТИНОВОЙ ПОСУДЫ. Казалось бы, посуда из платины в лаборатории пригодна на все случаи жизни, но это не так. Как ни благороден этот тяжелый драгоценный металл, обращаясь с ним, следует помнить, что при высокой температуре платина становится чувствительной к многим веществам и воздействиям. 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 фосфор, 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 слои. 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° С) 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° С. Этим способом удается 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 использует 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° С. Еще мастерам древности пришлось убедиться, что придать золоту все нужные формы способом литья не удается. 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

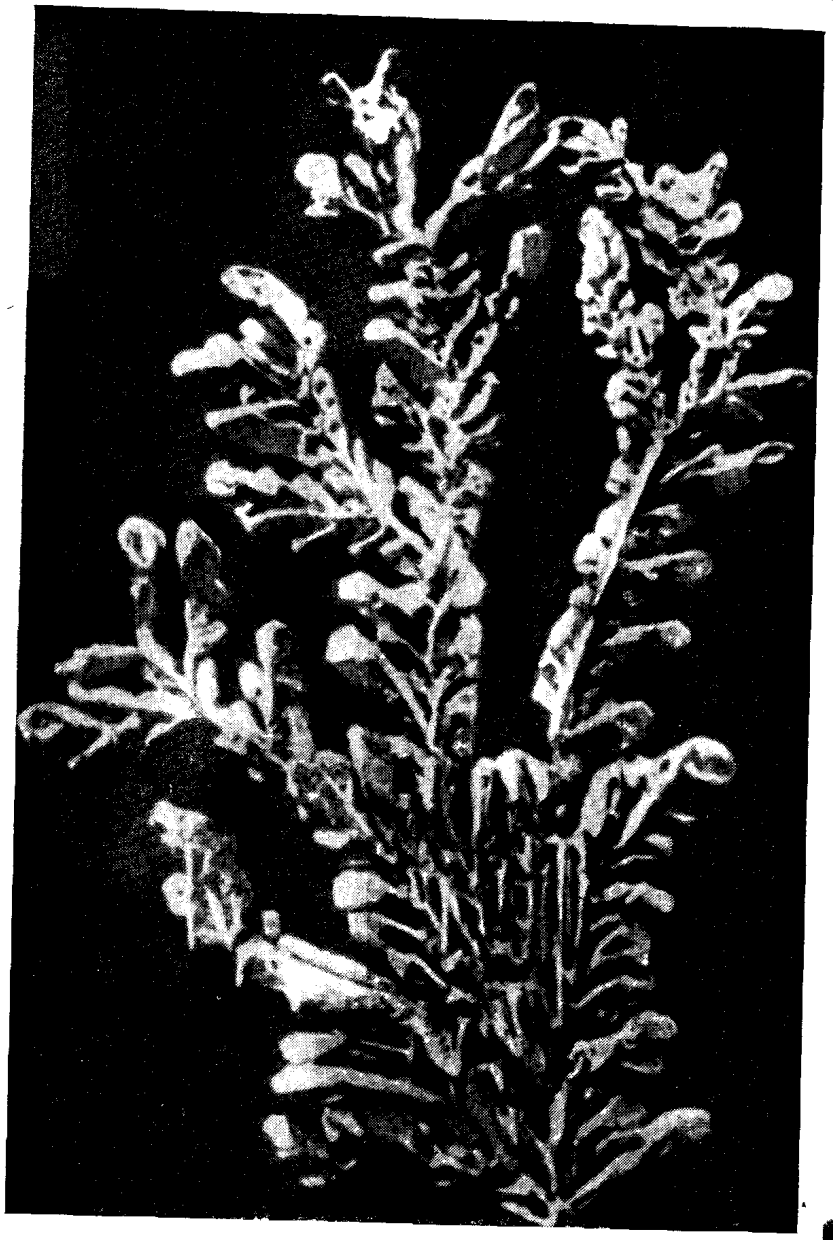
сплава. Такие соединения называют золотыми печатями. Их используют при изготовлении некоторых типов радиоламп, хотя прочность золотых печатей несколько ниже прочности соединений, полученных путем сплавления. Из сплавов золота с серебром или медью делают волоски гальванометров и других точных приборов, 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 удается 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 поддержать 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 изготовляют 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 закалки 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 изделия 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. Изготовляют 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 — катодное 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:

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH.$$

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. «Вираж-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 угнетает его, а при концентрации 1 : 200 — полностью останавливает.

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 $(Au{-}S{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2SO_3)_2Ca$ 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 удается 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 иголками» 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° С на поверхности золота образуется окисная пленка. Она не исчезает и при охлаждении; при 20° С 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), промышляющие зверя и птицу, покупают порох в фактории, а свинец добывают сами. Оказывается, по руслу речки 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 речки 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, но фольгу опять переплавили в слитки.

ПРОТИВ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ. При контакте стали с водородом, особенно в момент выделения последнего, газ, «внедрясь» 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, поскольк-

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 недрагоценных 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° С 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 мм^2.

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 паянии 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-

ханические 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 $HgS+O_2 \rightarrow Hg+SO_2$ шел до конца. В результате обжига получается парообразная 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 слиянию микроскопически малых капелек жидкого металла. Ту же цель преследует и повторная дистилляция. Но извлечь из ступпы всю ртуть так и не удается, и это одна из нерешенных 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 неблагородные 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 паро-ртутной 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 успевает покрутить вал генератора. Полученный водяной пар приводит в движение второй электротурбогенератор... В подобной системе, работающей только на водяном паре, удается 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 приходятся 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° С эти модификации превращаются в «настоящую» киноварь.

Некоторые соединения ртути меняют окраску при изменении температуры. Таковы красная окись ртути HgO и медно-ртутный иодид $HgI_2 \cdot 2CuI$.

Все соли ртути ядовиты, и это требует большой осторожности при работе с ними. Сталкиваться же с соединениями ртути приходится людям разных профессий. Ртутная 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» $Hg(ONC)_2$ 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 нисколько 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 гранам...

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 выделиться 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 $41^1/_2$ 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 проволочки... 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 элементные 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 элементном виде барий, стронций и магний.

ПЕРВЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК. Спустя почти полтора столетия после опытов Пристли и Лавуазье ртуть оказалась сопричастна 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 4,12 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 $Hg_2(NO_3)_2$. Сверху в трубку вставляют воронку с бумажным фильтром, в дне которого иголкой 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 $Hg_2(NO_3)_2$; 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° С) последовательно уменьшается и лишь после определенного температурного «порога» (после 80° С) начинает медленно расти. Если охлаждать ртуть очень медленно, ее, как и воду, можно переохладить. В переохлажденном состоянии жидкая ртуть существует при температуре ниже —50° С, обычно же она замерзает при —38,9° С. 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: $—Hg_2—$ или —Hg—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 гидроокись 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 сернокислотных 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 «выскочка». Таллий действительно оказался выскочкой — 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 $TlAsS_2$, врбаит $Tl(As, Sb)_3S_5$ 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+, гидроокись 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, бромида и иодида одновалентного таллия роднит этот элемент с серебром. А по внешнему виду, плотности, твердости, температуре плавления — по всему комплексу физических 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° С 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° С. 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 радиоизотопы 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 Андрэ 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

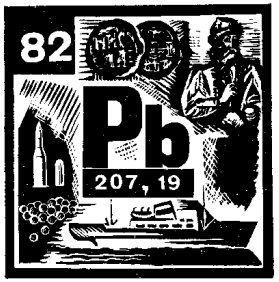
металлическую природу и изучил некоторые свойства. Крукс опередил Лами всего на несколько месяцев.

О МИНЕРАЛАХ ТАЛЛИЯ. В некоторых редких минералах — лорандите, врбаите, 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 сернокислотного 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 зацепить 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. Странным 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 легкорастворимые 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 изготовляется из свинца или свинцом облицовывается. Труднее аналогичным образом защитить от агрессивной среды движущиеся детали — крыльчатки вентилятора, мешалки, вращающиеся барабаны. Эти детали должны обладать бóльшим 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 антикоррозийную 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 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. 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).

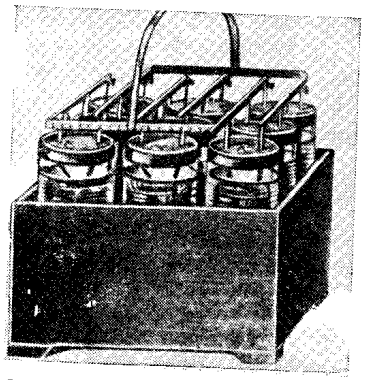
Самый популярный и массовый пигмент на свинцовой основе — сурик Pb_3O_4. Этой замечательной краской ярко-красного цвета красят, в частности, подводные части кораблей.

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.



Первая свинцово-кислотная батарея, преподнесенная Парижской академии наук изобретателем Гастоном Плантэ

Аккумуляторная промышленность — один из самых емких потребителей свинца.

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 лигатура (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: пращники 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 танке, 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 бо́льшим атомным номером.

Свинец — один из последних стабильных элементов таблицы Менделеева. И из тяжелых элементов — самый доступный, с отработанной веками технологией добычи, с разведанными рудами. И очень пластичный. И очень удобный в обработке. Вот почему свинцовая защита от излучения — самая распространенная. Пятнадцати-двадцатисантиметрового 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 литьевые 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 крон, 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 глазурями. 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), приготовляют 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 $C_{23}H_{36}(OH)_3CONHCH_2COOH$, а также таурохолевая $C_{23}H_{36}(OH)_3CONHCH_2CH_2SO_3H$, 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, вышытывая 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 изготовлять 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 нужной 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, тонкими 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 поразному. Одни исследователи склонны считать его производным от древнегерманского слова «Wismuth» (белый металл), другие — от немецких слов «Wiese» (луг) и «muten» (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

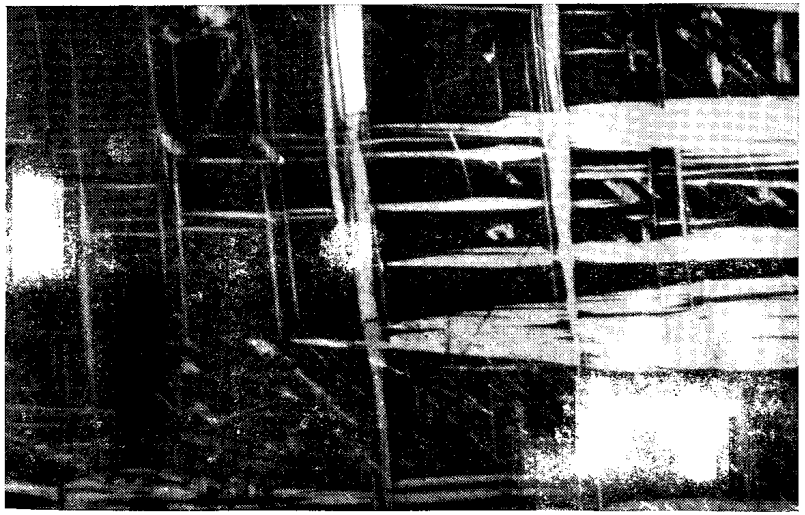
В отличие от сурьмы в висмуте металлические свойства явно преобладают над неметаллическими. Висмут одновременно хрупок и довольно мягок, тяжел (плотность 9,8 г/см^3), легкоплавок (температура плавления 271° С). Ему свойствен сильный металлический блеск и белый розоватого оттенка цвет. Среди прочих металлов 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° С). 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 побежалостью, 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

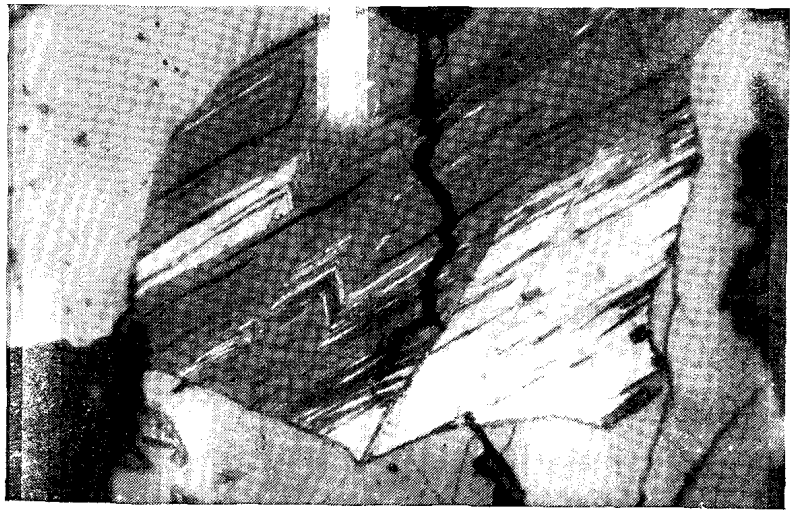
висмута, получившим название бисмутита, он считается главным кислородсодержащим минералом висмута.

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 $[BiS]^+$ и $[BiS_2]^-$. 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.

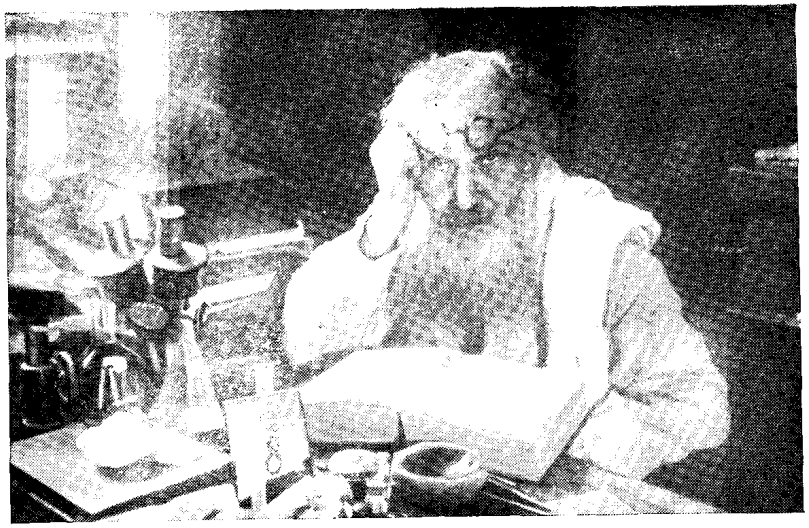
Обратите внимание на двойственность поведения висмута в природе. С одной стороны, он может концентрироваться в минералах, а с другой — рассеиваться в рудах (особенно сульфидных) так, что содержание его в них можно определить лишь одним словом — «следы». Ярко выраженная способность висмута к образованию собственных минералов не позволяет отнести его к рассеянным 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 ограниченны 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 $^3/_4$ 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, вольфрамово-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 Автономович Ненадкевич (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°С, 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 изготовляют 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, понижающего 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 $BiNO_3 \cdot 5H_2O$ обычно получают выпариванием раствора висмута в азотной кислоте. В водном растворе эта соль легко гидролизуется

и при нагревании выделяет основной нитрат висмута (висмутилнитрат) $(BiO)NO_3$. 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 $BiCl_3$ гидролизуется с образованием хлорида висмутила 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 рецептур: 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; $T_{пл}$ = =94° С. Сплав Гутри с $T_{пл}$ ниже 45° С, 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° С. Правда, известна и бессвинцовая разновидность этого сплава: 70% Bi, 18% Sn и 12% Cd с $T_{пл}$=68,5° С.

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, оттесненный 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 «Ро» (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 «Swiatlo», 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 радии».

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:

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{1}_{0}n \xrightarrow{\gamma} ^{210}_{83}\mathrm{Bi} \xrightarrow{\beta^-} ^{210}_{84}\mathrm{Po}.$$

А если тот же изотоп висмута поместить в другую важнейшую машину ядерного синтеза — циклотрон и там обстрелять потоками протонов, то по реакции

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{1}_{1}p \xrightarrow{\gamma} ^{209}_{84}\mathrm{Po} + ^{1}_{0}n$$

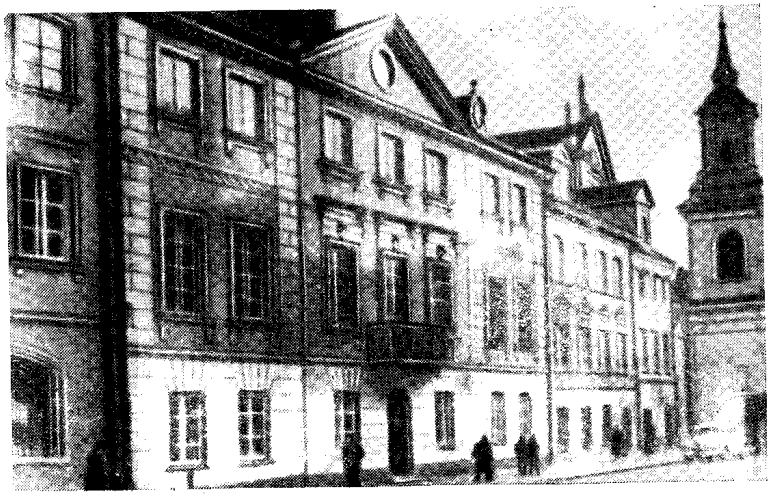
образуется самый долгоживущий изотоп элемента № 84.

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° С, 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 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

Людям, далеким от радиохимии и ядерной физики, следующее утверждение покажется странным: 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}Po — AcC′, ^{212}Po — ThC′, ^{214}Po — PaC′, ^{215}Po — AcA, ^{216}Po — ThA и ^{218}Po — 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° С — 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 разделяются 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° С. 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 — ежесекундно 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.

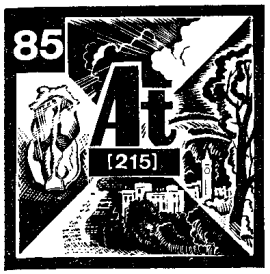
Техника безопасности

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 галоидом X. Он писал в 1898 г.: «Можно, например, сказать, что при открытии галоида X с атомным весом, бо́льшим, чем иод, он все же будет образовывать КХ, $КХО^3$ 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), англогельвеций (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:

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{211}_{85}\mathrm{At} + 2^{1}_{0}n.$$

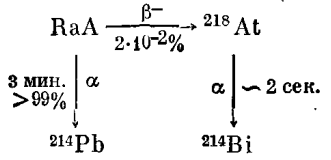
Новый синтетический элемент получил название лишь после войны, в 1947 г. Но еще раньше, в 1943 г., было доказано, что изотопы астата образуются во всех трех рядах радиоактивного распада.

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 ^{218}Po) распадается двояко (так называемая радиоактивная вилка):

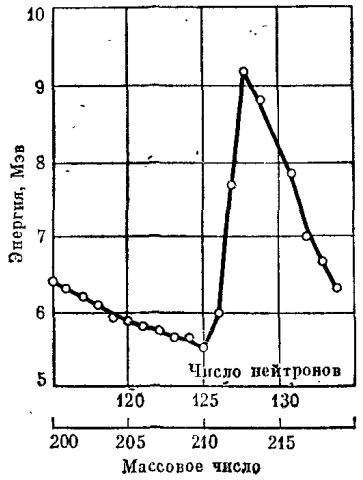


В свежевыделенном образце RaA наряду с альфа-частицами, порождаемыми полонием-218, были зарегистрированы и альфа-частицы с иными характеристиками. Как раз такие частицы могли, по теоретическим оценкам, испускать ядра изотопа ^{218}85.

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:

$$^{197}_{79}\mathrm{Au} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{205}_{85}\mathrm{At} + 4{}^{1}_{0}n.$$

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 микрокюри (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 ($2 \cdot 10^{-6}$ 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 иод, должен легче возгоняться, чем плавиться.

Все исследования по химии астата проводились с ультрамалыми количествами этого элемента, порядка 10^{-9}—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 радоном — 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 листков 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 эксперименты, 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 $^1/_{500\,000}$ часть.

Отсюда легко вычислить, что половина эманации разрушается в течение около четырех (точнее 3,86) дней.

Около -65° С при атмосферном давлении эманация сгущается в жидкость, малейшая капелька которой ярко флуоресцирует голубым или фиолетовым светом, который сравнивают с электрическим. При -71° С 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 микроскопом. 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 объма 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 $^1/_{500\,000}$ мг, а наибольшее количество взвешиваемой эманации занимало объем не более 0,1 мм³. Самое взвешивание происходило без помощи разновесок. Взвешиваемое тело (кварцевый капилляр, содержащий эманацию) уравновешивалось 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=эманация+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».

---

* 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.

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° С.

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: $Rn \cdot 6H_2O$, $Rn \cdot 2C_6H_5OH$, $Rn \cdot 2CH_3C_6H_5$ — 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 индентифицировать 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° С. Водород восстанавливает его при 500° С.

И наконец, заканчивая рассказ о химии радона, следует упомянуть об одном неудачном опыте, проделанном 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: $Rn + He \rightarrow Ra$. 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 микрокюри, 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 цезием, 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°С. 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 патоке 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 «алкалиний». 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 — поллуците 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 поллуците и назвал его молдавием. Но все эти открытия не удалось подтвердить, ибо открыватели алкалиния, 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. Крэпстону. Работая с препаратом ^{228}Ac, он обнаружил наличие у этого изотопа слабого альфа-излучения (помимо известного и ранее бета-излучения). В результате альфа-распада ^{228}Ac превращается в изотоп 87-го элемента — ^{224}87. 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 «непременно 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 руссием.

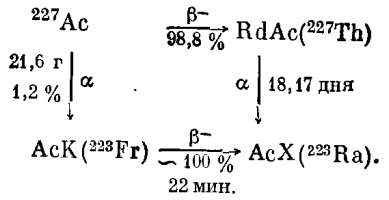
В следующем году появились сразу две работы: выдающиеся радиохимики О. Ган (Германия) и Д. Хевеши (Венгрия) предприняли попытки доказать присутствие экацезия в радиоактивных рядах. Хевеши изучил альфа-распад ^{228}Ac и ^{227}Ac, а также бета-распад эманаций — изотопов радона и показал, что при бета-распаде эманаций изотопы 87-го элемента не образуются, а при распаде актиния-228 если и образуется изотоп ^{224}87, то его количество должно составлять менее $^{1}/_{200\,000}$ 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 радиоактиний — 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:

$$^{197}_{79}\mathrm{Au} + ^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow ^{219}_{89}\mathrm{Ac} \xrightarrow{\alpha} ^{212}_{87}\mathrm{Fr} + ^{4}_{2}\mathrm{He} + 3^{1}_{0}n.$$

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 весомых количествах, его физико-химические константы чаще всего рассчитываются с учетом свойств остальных членов группы щелочных металлов. Вычислили, что температура плавления франция около 8° С, а температура кипения примерно 620° С.

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 радиолиза 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_5, хлоростаннатом Cs_2SnCl_6 и хлороантимонатом цезия $Cs_2SbCl_5 \cdot 2{,}5H_2O$, а также свободными гетерополикислотами — 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 нескольку 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 — rad». Автор этой заметки допускал происхождение слова «радий» от слова rad, 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 — rad» принять трудно.

Более обоснованным кажется предположение, высказанное в книге С. А. Погодина и Э. П. Либмана «Как добыли 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 Зан, организовал 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, содержавшемся в смоляной обманке», датировано 26 декабря 1898 г. Вот его аннотация:

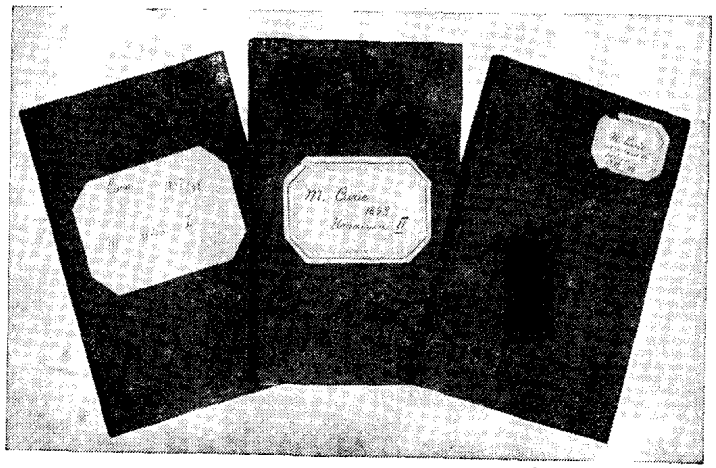
«Открытие сильно радиоактивного вещества, сопутствующего барию. Демарсэ обнаружил новую линию в спектре, интенсивность которой возрастает с увеличением активности. Для этого вещества предлагается название «радий».

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 размешивать железным прутом кипящую массу в чугунном котле. Я извлекала из руды радионосный 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».

Три тетради — знаменитые лабораторные дневники супругов Кюри. Здесь впервые записаны символы новых элементов — полония и 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, Андрэ 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 Х-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 в 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. Я 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 России. 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 ионизирован. 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 клиническая 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 любознательный 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.

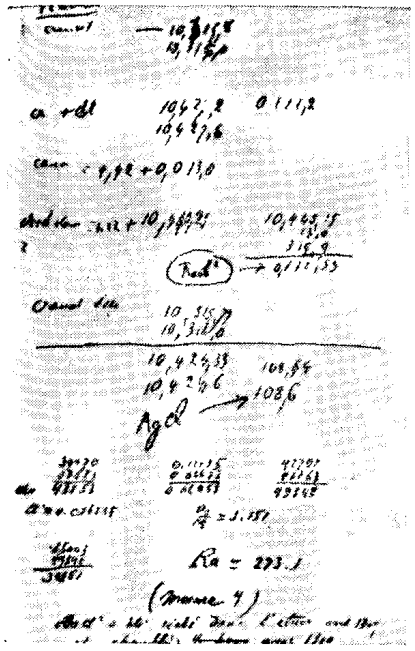
Но вернемся к истории элемента № 88.

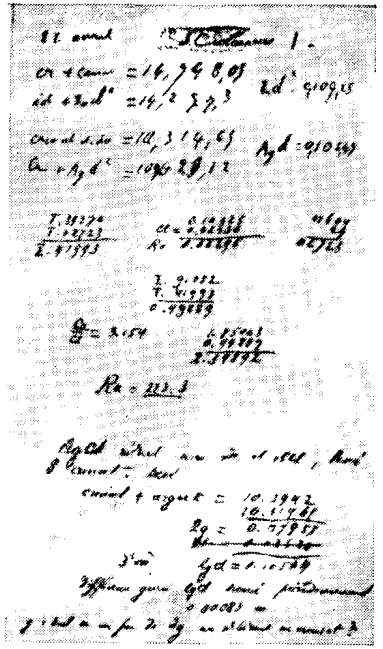
1910 год. Марии Кюри и Андрэ Дебьерну удалось получить металлический радий.

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° С в струе водорода, чтобы отогнать ртуть.

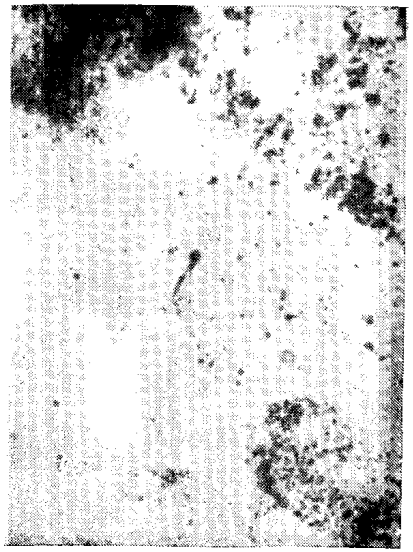
Радий оказался серебристо-белым довольно легким металлом с плотностью около 6 г/см^3. И не очень тугоплавким — точка плавления около 700° С (по более поздним измерениям — 960°). На воздухе радий быстро чернел, взаимодействуя с азотом и образуя нитрид Ra_3N_2. Оказалось, что по химической активности элемент № 88 заметно превосходит щелочноземельные металлы. В частности, он бурно разлагает воду по реакции

$$Ra + 2H_2O \rightarrow Ra(OH)_2 + H_2\uparrow.$$









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 60 лет после того, как была заполнена. На снимках — две странички из этой тетради. На этих страницах 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 Рего. 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 радии 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 пересекла 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. Непадкевичем 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 серноватистонатровой соли, 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 непререкаемым 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 препаратором у профессора Фриделя, который очень ценил его как ученого. На предложение Пьера заняться радиоактивностью Андрэ Дебьерн охотно согласился: он предпринял 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 неоспоримым. Дебьерн предложил назвать этот элемент актинием (от греческого αχτίς — «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.

* Имеется в виду отец Пьера.

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 Ac_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 непривычно. 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 десятимиллиардными 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:

$$^{226}_{88}Ra + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{227}_{88}Ra \xrightarrow{\beta^-} ^{227}_{89}Ac.$$

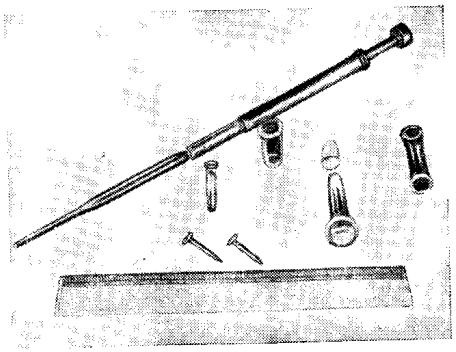
Очевидно, что разделить двухвалентный радий и трехвалентный актиний легче, чем выделить тот же актиний из смеси лантана и его аналогов. А период полураспада радия-227 невелик — всего 41 минута. Поэтому быстрее и дешевле всего (если здесь вообще уместно говорить о дешевизне) получать актиний из сверхдрагоценного радия. 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±50° С, а температура кипения, рассчитанная теоретически, около 3200° С.

На воздухе актиний окисляется до Ac_2O_3. Кстати, металлический актиний (в миллиграммовых количествах) сумели получить двумя способами: восстанавливая $AcCl_3$ парáми калия при 350° С и из трифторида, действуя на него парообразным литием. В последнем случае понадобилась более высокая температура — за 1000° С, 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° С), 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, цирконием 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 газокалильных 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 — торианит $(Th,U)O_2$, 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: $(Ce, Th)PO_4$, но он содержит, кроме церия, еще и лантан, и празеодим, и неодим, и другие редкие земли. А кроме тория — уран.

Тория 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.

Упоминавшиеся выше торит и торианит (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 тория, 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 реэкстракции. 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° С.

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 приведены 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 работниц, выписывавших кисточками цифры на циферблатах. Патологоанатомы констатировали накопление мезотория в костях погибших. Выяснилось, что, как многие рисовальщики, работницы 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 «вкушать» 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:

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}_{92}\mathrm{U}.$$

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 редкоземельных 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 $Th(OH)_4$ 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 бромида, 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. Тетраиодид же используют для получения тория высокой чистоты, поскольку при температуре выше 90° С это соединение способно к термической диссоциации: $ThI_4 \rightarrow Th + 2I_2$.

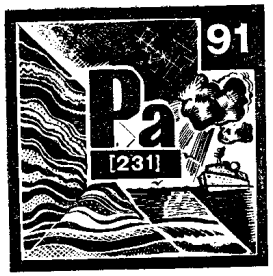
При нагревании тория в атмосфере водорода до 400—600° С образуется его гидрид ThH_2. Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при 250—320° С происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава Th_4H_{15}. Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого 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/мм² (150—290 МН/м²), а твердость еще больше. Чистый торий — тяжелый (плотность 11,72 г/см³), 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 ниобию 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

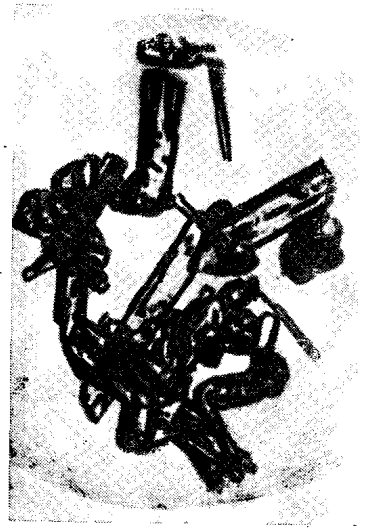
* См., в частности, книгу Г. Г. Диогенова «История открытия химических элементов» (М., 1960).

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 «бревий» (от латинкого brevis — «короткий»), т. е. короткоживущий. Ган и Мейтнер, пытаясь изучить химию бревия, обнаружили его сходство с танталом. Однако исследовать этот элемент достаточно глубоко им не удалось прежде всего из-за малого времени жизни бревия. Доказать, что бревий — менделеевский экатантал, тогда не смогли, и этот продукт распада урана стали именовать ураном X_{II}. Лишь спустя несколько лет было доказано, что бревий, он же уран X_{II}, — природный изотоп протактиния с массовым числом 234.



На этой микрофотографии (увеличено примерно в 60 раз) показаны кристаллы одного из немногих точно идентифицированных соединений элемента № 91 — протактинийфтористого калия K_2PaF_7

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 Pa_2O_5. А спустя еще семь лет А. Гроссе и М. Аггрусс сумели получить уже 100 мг Pa_2O_5 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.

Pa_2O_5 — 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, 6*d*-оболочку. Так, собственно, и происходит. Однако уже

у следующего элемента, тория, девяностый электрон вклинивается в предыдущую, 5*f*-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 5*f*- и 6*d*-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:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[7 \cdot 10^8 \text{ лет}]{\alpha} {}^{231}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow[25{,}6 \text{ часа}]{\beta^-} {}^{231}_{91}\mathrm{Pa}.$$

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 бревий. Но на точности расчета это обстоятельство никак не отразилось: слишком уж мало́ время жизни этого изотопа. 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 бо́льших, 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.

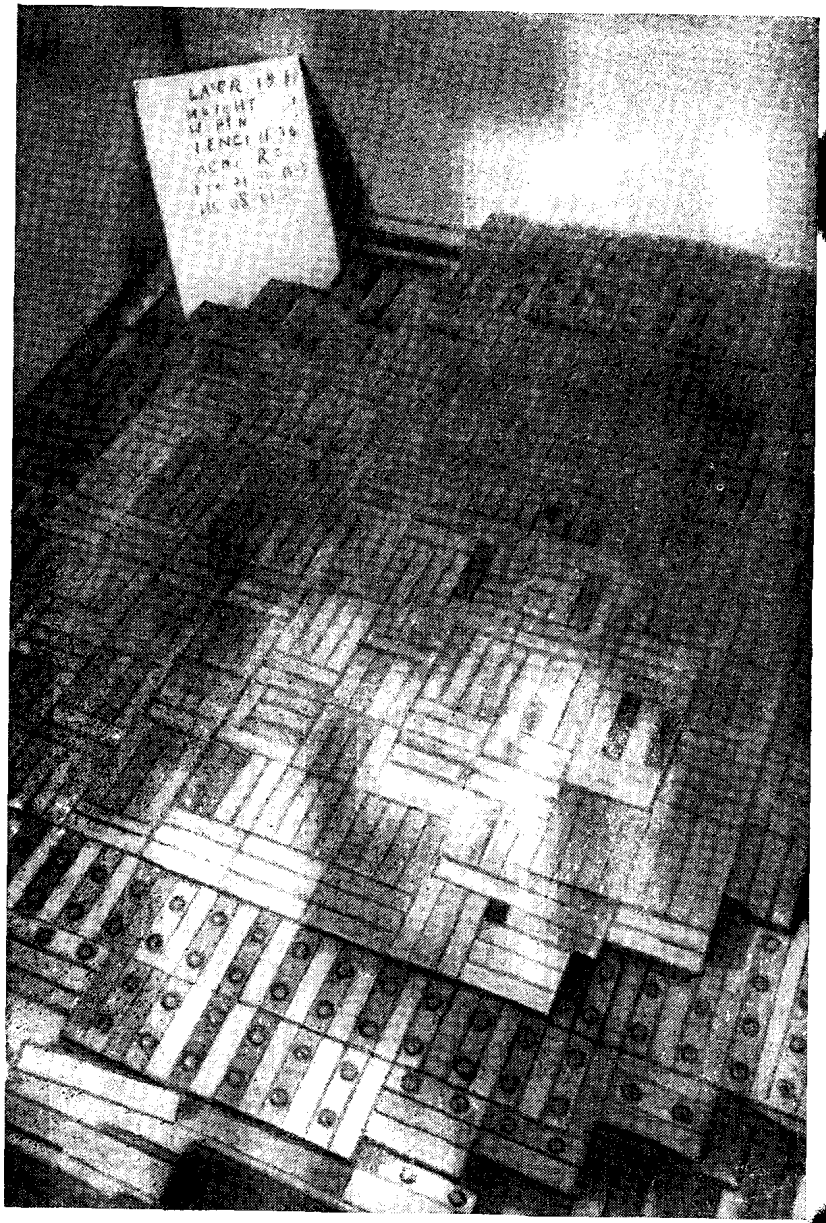
«Для меня лично,— писал позже Менделеев,— уран весьма знаменателен уже потому, что играл выдающуюся роль в утверждении периодического закона, так как перемена его атомного веса вызвана была признанием закона и оправдана действительностью, а для меня (вместе с атомными весами Ce и Be) служила пробным 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 Х-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 Х-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 фосфóров, 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 фотопластинки, завернутой в черную бумагу. Между урановым препаратом и защитной бумагой он помещал металлические кольца, считая, что возбуждаемые солнечным светом Х-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 излуче-

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 актиний. 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 Гана 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 нанес 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.

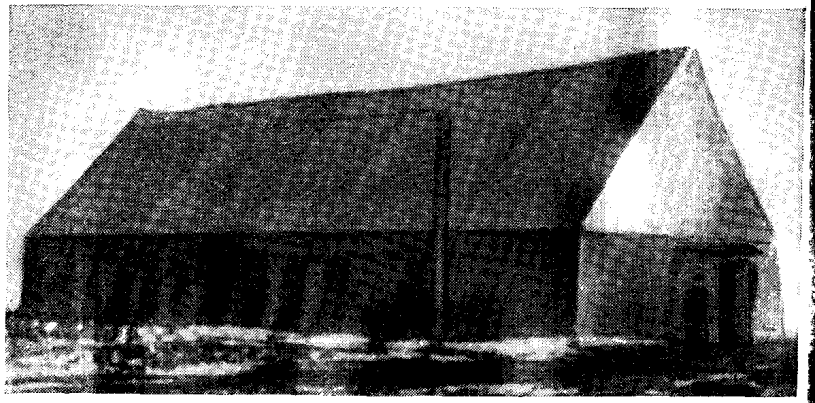
Расщепление уранового ядра и открытие цепной реакции деления не подвели итог каскаду великолепных, ни с чем не сравнимых открытий. «Заключительным аккордом» стало открытие спонтанного деления ядер урана (К. А. Петржак и Г. Н. Флеров, 1939—1940 гг., Ленинград).

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

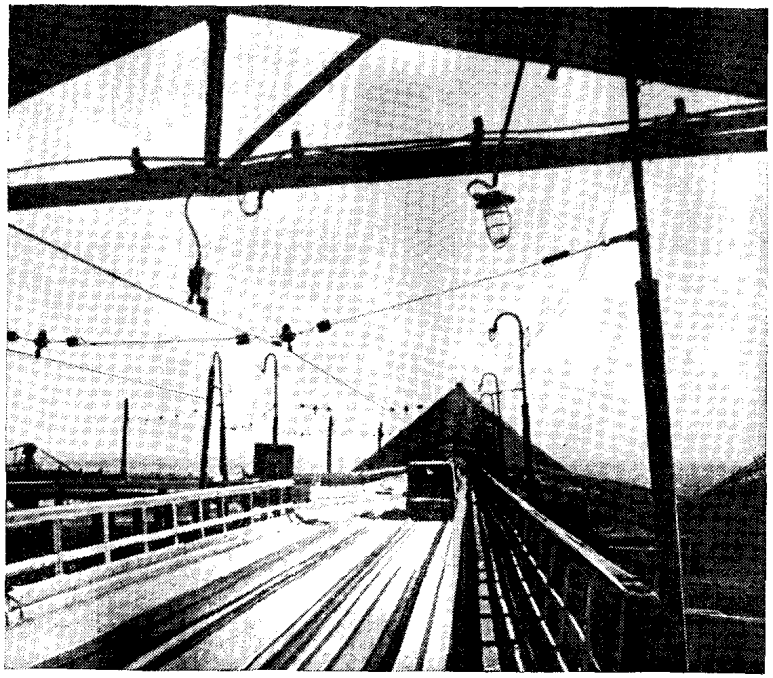
До пуска первых ядерных реакторов урановые руды добывали в основном для извлечения из них радия. Мизерные количества урановых соединений использовали в некоторых красителях и катализаторах. Когда из элемента, не имеющего почти никакого промышленного значения, уран превратился в стратегическое сырье № 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.

У рановая 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 $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

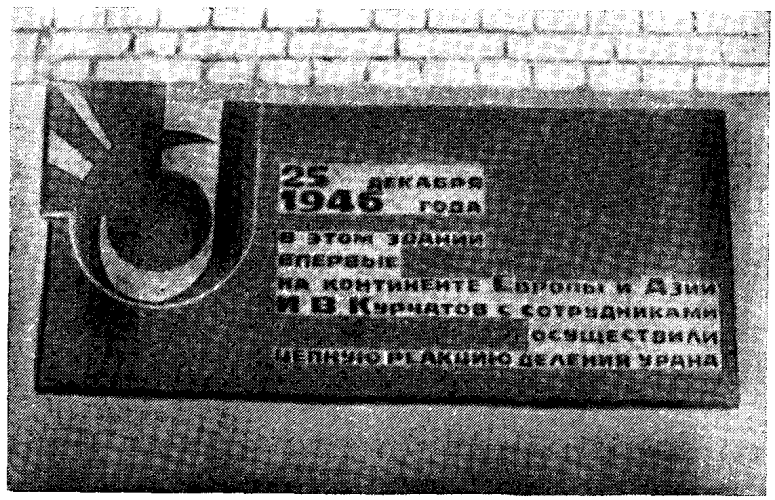
Не всякую породу, содержащую уран, считают рудой. Основной принцип классификации «руда — не руда» — процентное содержание урана в породе. Сегодня проход-

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 $(UO_2)^{2+}$ — 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 5*f*. 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

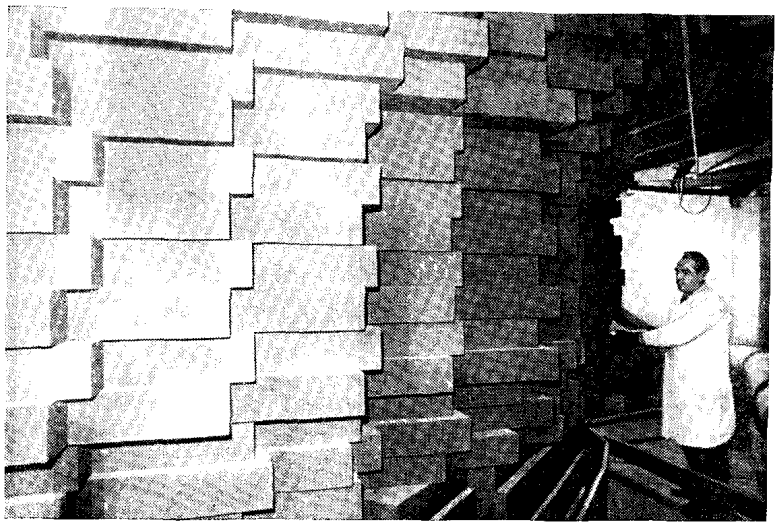
Самая первая стадия уранового производства — концентрирование. Породу дробят и смешивают с водой. Тяжелые компоненты взвеси осаждаются быстрее. Если порода

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 магнезит. 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° С 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 окислов 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 стотысячных и миллионных долей процента. Вот и приходится уже полученный технически чистый продукт еще раз растворять — на этот раз в азотной кислоте. Уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2$ при экстракции трибутилфосфатом и некоторыми другими веществами дополнительно очищается до нужных кондиций. Затем это вещество кристаллизуют (или осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$)

и начинают осторожно прокаливать. 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 глохнуть, 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 урансодержащее 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° С. 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° С) стекает на дно аппарата.

Аппарат охлаждается, начинается кристаллизация урана. Его атомы выстраиваются в строгом порядке, образуя кубическую решетку.

Первый фазовый переход происходит при 774° С; кристаллическая решетка остывающего металла становится тетрагональной. Когда температура слитка падает до 668° С, атомы вновь перестраивают свои ряды, располагаясь волнами в параллельных слоях. Плотность достигает максимума — 19,05 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 охлаждают водой. При малейшем нарушении защитной оболочки блок из чистого урана под угрозой: уран разлагает воду, свободный водород вступает в реакцию — образуется гидрид урана H_3U. 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° С (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 внушительный 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:

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{92}\mathrm{U}.$$

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 воспро-

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 мало́ 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 высшие 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 и урана, 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 вычисляют 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».

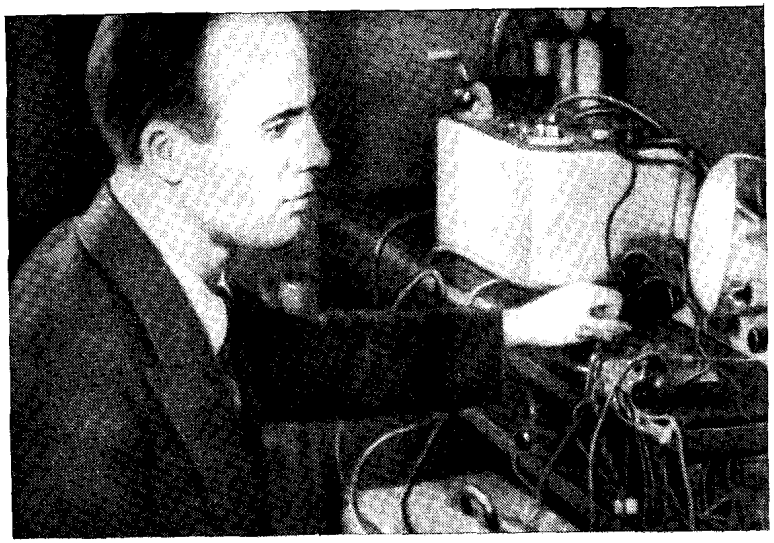
Распространено мнение, что спонтанное деление — процесс редкий. Это не так: спонтанно делятся ядра всех элементов тяжелее тория. Этот процесс лимитирует массу ядра, определяет границу периодической системы и, следовательно, облик Вселенной. Это, пожалуй, наиболее важный из всех процессов ядерного распада.

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 ядер 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.

---

* Радиевый институт Академии наук СССР, ныне Радиевый институт им. В. Г. Хлопина; Физтех — Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Академии наук СССР.

Спустя года два — я продолжал заниматься прибористикой — 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 натолкнулись 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^{14} 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 нет-нет, 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 разделались 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 па 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...

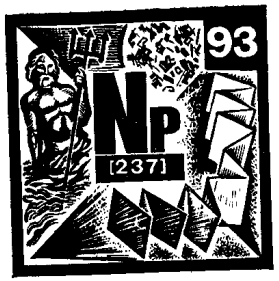
Вот и все, что могу вам рассказать про то, как было открыто спонтанное деление...»

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 M — 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 Линчеи *. 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 экспериментам, 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 Жолио-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, Эдоардо 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, водице 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 «переворошить» урановое ядро, чтобы из него получалась «досвинцовая» активность. Ведь для этого нужно вырвать из уранового ядра десяток протонов,— задача непосильная 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 сходились на том, что «что-то есть». Но что?! Достоверного ответа на 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 Ган 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 «экарению», 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 «зачетной»

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.

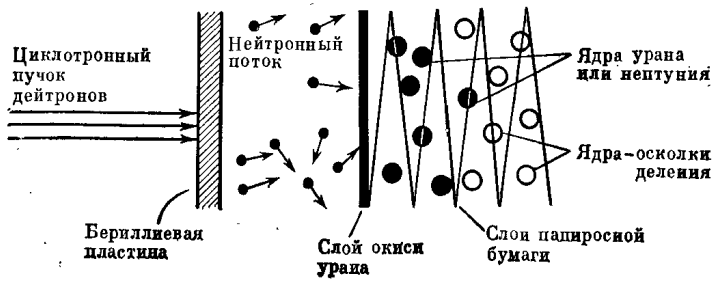
Естественно, что тяжелое ядро урана не могло покинуть слой окиси под ударом легкого нейтрона. По-видимому, и вторая активность принадлежала тяжелому изотопу. Но какому? Макмиллан предположил, что она — дочерний продукт урана-239. «Дочка» могла стать «принцессой», если имел место такой процесс:

$$^{239}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}93.$$

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 блошиные 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.

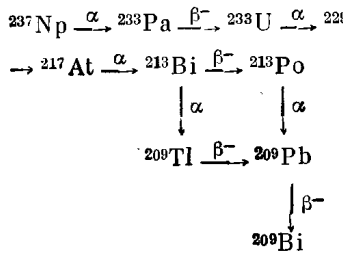
Хотя нептуний — элемент искусственный, получены и достаточно хорошо изучены многие его соединения — и обычные, и комплексные. Интересно, что галогениды трехвалентного нептуния внешне совершенно непохожи. Трифторид элемента № 93 — пурпурного цвета, трибромид — зеленого, триодид — коричневого, а трихлорид нептуния бесцветен. Известны и твердые соединения нептуния (VII).

Естественно, химия нептуния изучена на изотопе нептуний-237.

* На стр. 388 см. интервью с авторами этого открытия.

Долгожитель и другие

Существуют три природных радиоактивных семейства — тория-232, урана-235 и урана-238. В наши дни, в эпоху искусственного синтеза изотопов и элементов, физики воссоздали четвертый радиоактивный ряд — семейство нептуния-237. Помимо «искусственности», это семейство отличают еще две особенности: во-первых, в нем нет изотопов радона и, во-вторых, конечный продукт распада в этом случае не изотоп свинца, а стабильный висмут-209. Вот какова цепочка переходов в нептуниевом семействе:



Самый долгоживущий изотоп элемента № 93 рождается в интересной ядерной реакции: быстрый нейтрон поражает ядро урана и захватывается им. Энергия быстрого нейтрона велика, и нуклонное образование уран+нейтрон оказывается возбужденным. В некоторых случаях оно разваливается на два осколка, а иногда из него вылетают один за другим два нейтрона и уносят избыток энергии. Баланс подвести несложно — в ядре остается 237 частиц. Продукт ядерной реакции — уран-237 — неустойчив: испустив бета-частицу, он переходит в нептуний. Благодаря этому процессу уже накапливают килограммы нептуния.

Это отнюдь не бесполезные килограммы. Нептуний-237 — прекрасный стартовый материал для накопления плутония-238 — ценного топлива ядерных космических батарей и других деликатных устройств вроде стимулятора сердечной деятельности или искусственного сердца.

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 бóльшим 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 рениевых 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 проблемными мнениями, нужно самим быть очень уверенными. Строгость подхода к собственным результатам — необходимое 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_5^{3-}.

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: uranium — neptunium — 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. Теперь 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.

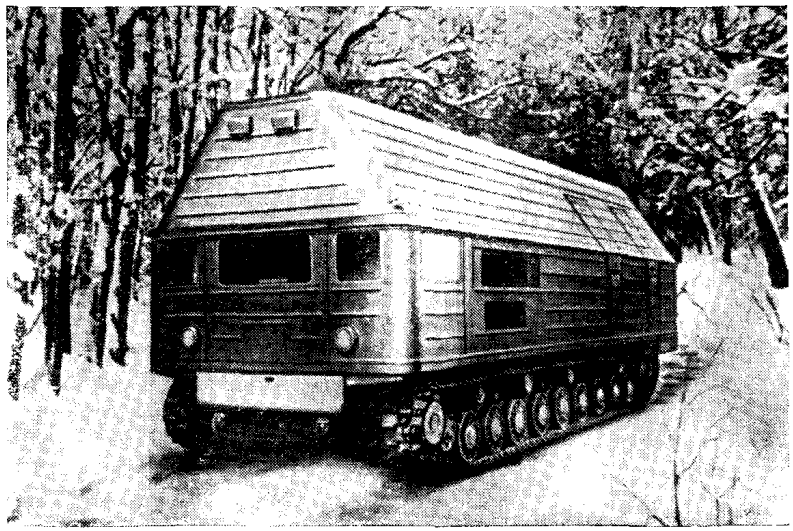
Распространено мнение, что с открытием цепной ядерной реакции (неизбежным следствием которого стало создание ядерной бомбы) человечество явно поторопилось. Можно думать по-другому или делать вид, что думаешь по-другому,— приятнее быть оптимистом. Но и перед оптимистами неизбежно встает вопрос об ответственности 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 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 уравновешивалось бы, пусть даже частично, достижениями «доброго атома».

Самоходная атомная электростанция ТЭС-3



* Тепловыми называются нейтроны, энергия которых измеряется долями электронвольта. Самые медленные нейтроны — с энергией меньше 0,005 эв — называют холодными.

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 $C+O_2=CO_2$. «Сгорая» 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 тол ко 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 поддеживается 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 «быстром» 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 энергетики — всего лишь один из четырнадцати актиноидов. Подобно редкоземельным элементам, все элементы актиниевого 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° С — вполне достижима.

При каких бы «ультращадящих» режимах ни отливали детали из чистого плутония, в отливках при затвердевании всегда появятся трещины. При 640° С твердеющий плутоний образует кубическую кристаллическую решетку. По мере уменьшения температуры плотность металла постепенно растет. Но вот температура достигла 480° С, 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° С, 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° С и атомы плутония в шестой раз перестраивают свои ряды, плотность меняется особенно сильно — от 17,77 до 19,82 г/см³. 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—6 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 потому «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

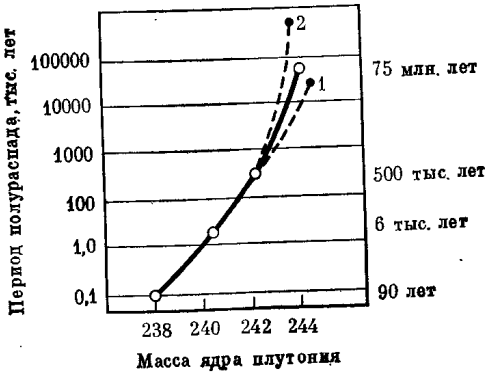
в точку *2*, которая отвечает уже 300 млн. лет? Ответ на этот вопрос был очень важен для наук о Земле. В первом случае, если бы 5 млрд. лет назад Земля целиком состояла из ^{244}Pu, сейчас во всей массе Земли остался бы только один атом плутония-244. Если же верно второе предположение, то плутоний-244 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



Периоды полураспада некоторых изотопов плутония

^{244}Pu. 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 ^{257}Pu. 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. ^{238}Pu — 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.

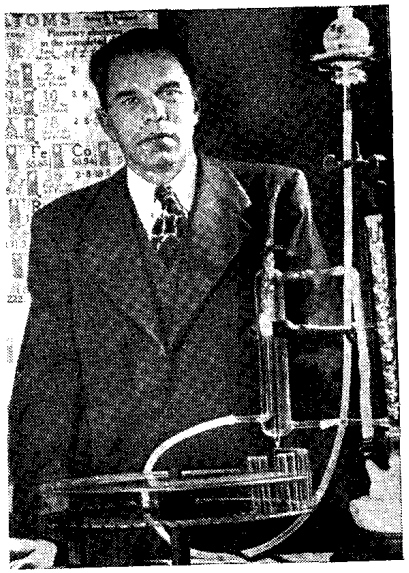
Так бывает довольно часто: попытки исследователя преодолеть экспериментальные трудности приводят к результатам, намного более важным, чем решение первоначальной задачи.

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) переключилась 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. Кюрий 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 лантаноид — 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 попытки 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:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{1}_{0}n \xrightarrow{\gamma} {}^{240}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{1}_{0}n \xrightarrow{\gamma,\ \beta^-} {}^{241}_{95}\mathrm{Am}.$$

«Ад» и «бред»

При облучении америция-241 нейтронами образуется изотоп кюрий-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 кюрий. 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 радиолиз, 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 состава 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 Am(III)—Am(VI) происходит сразу же, минуя промежуточные стадии окисления. Окислительный потенциал этого перехода намного меньше, чем перехода Am(III)—Am(IV) или Am(III)—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: $(AmO_2)^+$, если америций пятивалентен, и $(AmO_2)^{2+}$, 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. Удержать нестойкий 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 М) 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: $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$. 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 — кюрия 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 5*f*. 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 кюрия число 5*f*-электронов достигает семи: оболочка наполовину застроена (всего 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 CmF_4 в 15-молярном растворе фтористого цезия впервые получил четырехвалентный кюрий в водном растворе и снял оптический спектр поглощения. Но даже при такой высокой концентрации фтор-иона (сильнейший комплексообразователь) и пониженной температуре четырехвалентный кюрий оказался настолько неустойчивым, что всего за час полностью восстановился до трехвалентного.

Позже окислить кюрий 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 кюрий может существовать и в виде шестивалентного иона, аналогичного известному уранил-иону...

Комбинация из семи электронов на 5*f*-оболочке заманчива и для других атомов. Так, например, атом америция, у которого общее число электронов на один меньше, чем у кюрия, тоже располагает семью 5*f*-электронами. На этот уровень переходит один из электронов с близлежащей 6*f*-оболочки. С другой стороны, берклий, у которого восемь 5*f*-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 № 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 сообща как химической обработкой, так и измерением излучения все более и более активных продуктов, которые мы получали»

Приведем только один пример. Ионные радиусы Cm^{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 Cm^{3+} и $(AmO_2)^{2+}$ 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 5*f*-оболочке 14 электронов. Дважды семь!

Двойной генератор

Из 15 известных ныне изотопов кюрия первым был синтезирован изотоп с массой 242 по реакции

$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n.$$

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 тяжелых 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 нужды в сложных и громоздких устройствах; более того, кюрий-242 — практически чистый альфа-излучатель, а это значит, что для работы с ним не требуется тяжелая 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 кюрий-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 кюрий-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 подержать 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 впятеро 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 нейтронных потоков одновременно с кюрием-244 всегда образуются и более тяжелые изотопы. В том числе и кюрий-245.

Однако то полезное свойство кюрия-245, ради которого его стремятся получать,— большое сечение деления тепловыми нейтронами — здесь оказывается вредным. Ядра кюрия-244, захватив нейтроны, превращаются в кюрий-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 кюрий-245 пока не может быть использован в качестве делящегося материала.

Самый долгоживущий

В заключение — несколько слов о самом долгоживущем изотопе, кюрии-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 бомбардировали потоком ускоренных альфа-частиц.
Синтез был целенаправленным:

$$^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{243}_{97}\mathrm{Bk} + 2{}^{1}_{0}n.$$

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) удается 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 нашли 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 немыслимые 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 разработал 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 прокаливали. Смола сгорала, а берклий (крупинку двуокиси, не видимую невооруженным глазом) переносили в тончайший капилляр. Пропуская через него различные газообразные реагенты, получали разные соединения берклия и, запаяв 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° С — 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 калифорниевого источника 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 кюрий + 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 кюрий, а других изотопов кюрия, кроме 242-го, еще не получили.

Новый элемент родился в ядерной реакции

$$^{242}_{96}\mathrm{Cm} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{245}98 + ^{1}_{0}n.$$

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 — вышел из колонки вовремя. Его исследовали: период полураспада ^{245}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 — получаются 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_3 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. Спицыным 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 запрятан за многометровую бетонную защиту атомного реактора.

Среди осколков калифорния были обнаружены уникальные ядра тяжелых изотопов гелия ^{6}He и ^{8}He. Несколько микрограммов калифорния помещали в поток обычного гелия, который и увлекал за собой все ядра-осколки летучих элементов и, конечно, ^{6}He и ^{8}He. 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 нейтроновыделение 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»...

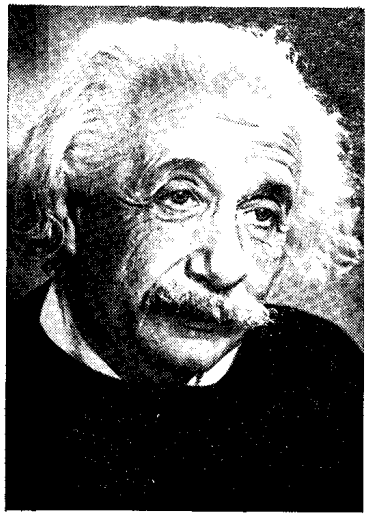
Открытие элементов № 99 и 100 — эйнштейния и фермия — тоже можно считать примером серендипности.

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 Эниветок в Тихом океане. При взрыве Элугелаб исчез. На морском дне образовался полуторакилометровый кратер глубиной более 50 м. На много километров поднялось радиоактивное облако, которое, расползаясь, 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. Высчитали, 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 пронеслись беспилотные самолеты, они взяли пробы распыленных и газообразных веществ. В трех крупнейших лабораториях подвергли химической переработке сотни килограммов почвы с островов, окружавших исчезнувший Элугелаб. И в ней неожиданно обнаружили неизвестные раньше тяжелые изотопы плутония, которые могли образоваться в результате следующих процессов:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + 6\,^{1}_{0}n \rightarrow {}^{244}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{244}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{244}_{94}\mathrm{Pu}$$

и

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + 8\,^{1}_{0}n \rightarrow {}^{246}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{246}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{246}_{94}\mathrm{Pu}.$$

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 элементов 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 радиохимики Калифорнийского университета во главе с Г. Сиборгом использовали катионит Дауэкс-50 — сополимер стирола и дивинилбензола, в который введены еще функциональные группы сульфоновой кислоты.

Сначала крупицы 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 крупицы 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 зарегистрировали 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 № 101, 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, бóльшими, 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 физику Энрико Ферми (1901—1954) так 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 лабораторий 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

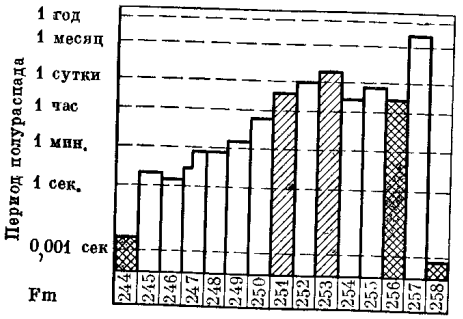
Синтезировано 18 изотопов фермия с массовыми числами от 242 до 259. Самый долгоживущий из них — фермий-257 с периодом полураспада 100 дней, он испускает альфа-частицы с энергией 6,5 Мэв. А самый короткоживущий изотоп — фермий-258, испытывающий спонтанное

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 ^{259}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 фермия 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 невесомых 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 окиси-закиси 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 бóльших 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.

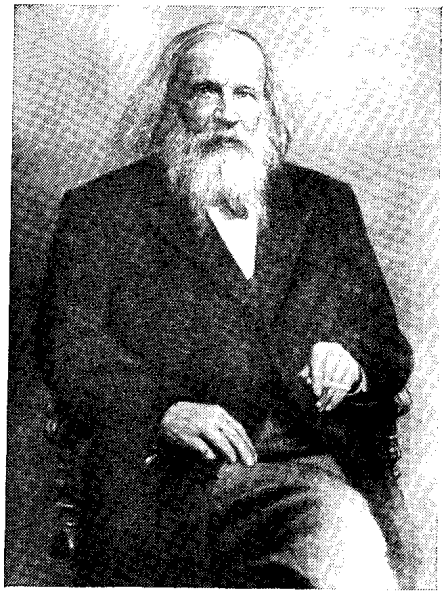
Легче всего вогнать в ядро нейтрон — частицу, не несущую электрического заряда. Конечно, непросто попасть в эту микроскопическую цель и таким «снарядом»: размеры атомов измеряются миллионными долями миллиметра, а диаметр ядра примерно в 100 тыс. раз меньше диаметра атома. Но когда снарядом служит нейтрон, 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 правильнее — 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 эйнштейния, 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 устанавливали 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, который 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:

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{256}101 + {}^{1}_{0}n.$$

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-оксиизомасляной кислоты, который образует с ними комплексные соединения.

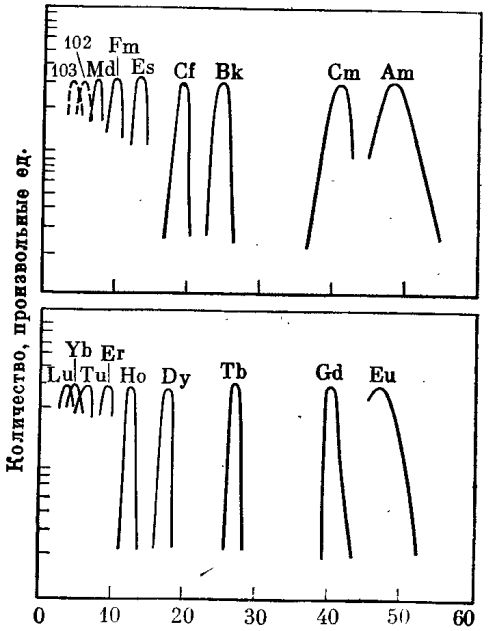
ции. Этот импульс тока вызывает скачок пера на регистрационной карточке записывающего прибора.

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 расстается 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

$$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{255}_{101}\mathrm{Md} + 2{}^{1}_{0}n.$$

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} 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

$$^{254}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{258}_{101}\mathrm{Md}.$$

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 частности 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 четырнадцатиэлектронной подоболочки. 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 менделеция очень устойчиво. Из этих растворов менделевий соосаждался вместе с трудно-растворимыми 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 жолиотием — 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 бóльшими 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:

$$^{238}_{92}U + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{256}102 + 4\,^{1}_{0}n,$$

$$^{241}_{94}Pu + ^{16}_{8}O \rightarrow ^{253}102 + 4\,^{1}_{0}n,$$

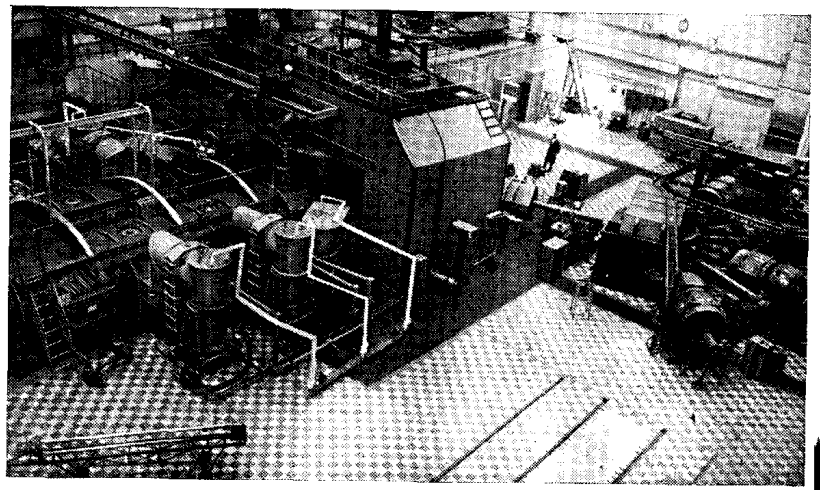
$$^{243}_{95}Am + ^{15}_{7}N \rightarrow ^{254}102 + 4\,^{1}_{0}n,$$

$$^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \rightarrow ^{254}102 + 4\,^{1}_{0}n \quad \text{и т.д.}$$

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 дает достаточно оснований для распознания 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 американо-англо-шведская группа сообщала об опытах по облучению мишени из смеси изотопов кюрия (^{244}Cm — 95%, ^{245}Cm — 1% и ^{246}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 ионного обмена. После двенадцати получасовых облучений во фракции, соответствующей элементу № 102, было зарегистрировано около 20 альфа-частиц с энергией 8,5±

±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±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:

$$^{241}_{94}Pu + ^{16}_{8}O \rightarrow ^{253}102 + 4^{1}_{0}n.$$

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 — $^{256}102$. 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 $^{256}102$ 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 $^{254}102$ (синтез 1958 г. в Беркли).

В связи с этим было решено еще раз экспериментально проверить свойства изотопов $^{254}102$ и $^{256}102$ двумя методами. В одном из них свойства изотопов определяли по характеристикам альфа-частиц, в другом — по дочерним ядрам. Результаты экспериментов с изотопом $^{256}102$ оказались такими же, как раньше. Но в другой серии опытов экспериментаторы с удивлением обнаружили, что изотоп $^{254}102$ 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. (Желая 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	$^{239}Pu(^{16}O, 4n)$*	0,5—1,0	8,6		Дубна, 1967
	$^{244}Cm(^{12}C, 5n)$	0,8±0,3	8,6		Беркли, 1967
252	$^{239}Pu(^{18}O, 5n)$	4,5±1,5	8,41		Дубна, 1966
253	$^{242}Pu(^{16}O, 5n)$ $^{239}Pu(^{18}O, 4n)$	95±10	8,01		»
254	$^{243}Am(^{15}N, 4n)$ $^{242}Pu(^{16}O, 4n)$ $^{238}U(^{22}Ne, 6n)$	65±10	8,11	1/1800	Дубна, 1963—1966
255	$^{238}U(^{22}Ne, 5n)$ $^{242}Pu(^{18}O, 5n)$	180±10	8,09		Дубна, 1966
256	$^{238}U(^{22}Ne, 4n)$ $^{242}Pu(^{18}O, 4n)$	3,7±0,5	8,42	1/200	Дубна, 1963
257	$^{248}Cm(^{13}C, 4n)$ $^{248}Cm(^{12}C, 3n)$	23±2	8,23 (50%) 8,27 (50%)		Беркли, 1967
258	$^{248}Cm(^{13}C, 3n)$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	—	100%	Беркли, 1968
259	$^{248}Cm(^{18}O, \alpha, 3n)$	1,5±0,5 часа	7,5	20%	Ок-Ридж, 1970

* В скобках указаны бомбардирующие ионы и количество нейтронов, вылетающих 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±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_α=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_α=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_α=8,2 Мэв. В Дубне были получены совсем другие цифры: $T_{1/2}$=3 минуты, E_α=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±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 $^{256}102$.

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 $^{255}102$. 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 жолиотием. 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±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. Адловым (1965 г.), приведено уравнение ядерной реакции, по которой получали новый элемент:

$$^{250\text{-}252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{10\text{-}11}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{257}103 + x\,{}^{1}_{0}n.$$

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 строении атома — предлагают назвать элемент № 103 ученые 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 полураспада, сек	Энергия, α-частиц, Мэв	Место и год открытия
255	$^{243}Am(^{16}O, 4n)$	20	8,38	Дубна, 1969
	$^{249}Cf(^{10,11}B, 4-5n)$	22±5	8,37±0,02	Беркли, 1971
256	$^{243}Am(^{18}O, 5n)$	35±10	8,35±8,6	Дубна, 1965—1966
	$^{249}Cf(^{11}B, 4n)$	31±3	(8,42 max)	Беркли, 1971
257	$^{249}Cf(^{11}B, 3n)$	0,6±0,1	8,87±0,02	»
258	$^{249}Cf(^{15}N, \alpha, 2n)$ / $^{248}Cm(^{15}N, 5n)$	4,2±0,6	8,62±0,02	»
259	$^{248}Cm(^{15}N, 4n)$	5,4±0,8	8,45±0,02	»
260	$^{249}Bk(^{18}O, \alpha, 3n)$	180±30	8,03±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 $^{256}103$. Свойства же изотопа $^{257}103$ оказались совсем иными, чем приписанные ему в 1961 г.: период полураспада не 8, а 0,6±0,1 секунды, энергия альфа-частиц 8,37±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 $^{256}103$, 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 Дармштадте 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. Н. Флеровым.

Для синтеза элемента № 104 в циклотроне Объединенного института ядерных исследований была выбрана реакция

$$^{242}_{94}\mathrm{Pu} + ^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{260}104 + 4^{1}_{0}n.$$

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 прочие 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 различимые 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-

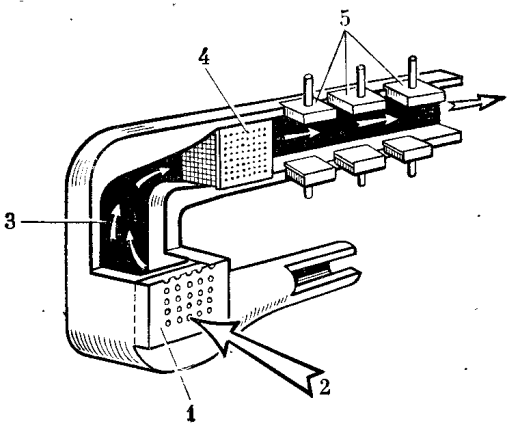


Схема установки для экспрессного разделения короткоживущих изотопов
1 — мишень; *2* — пучок ускоренных ионов; *3* — газовый тракт; *4* — ловушка для твердых частиц; *5* — детекторы



Элемент № 104, открытый в Дубне в 1964 г., назван курчатовием — 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±0,1 секунды. Но и это время слишком мало для того, чтобы существующими 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 Звара 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.

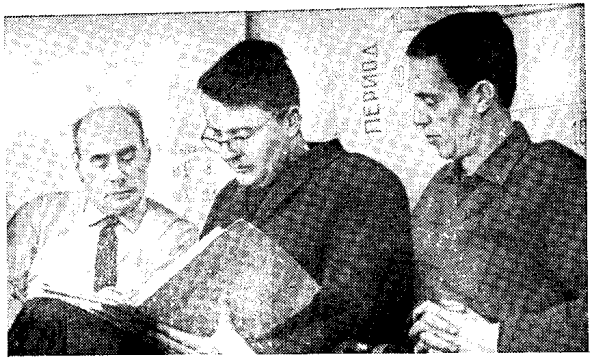
Ни в одной книге, ни в одной научной статье не было описания метода, который позволял бы провести химическую идентификацию какого-либо элемента за доли секунды.

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 они 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 $\geqslant 100$. Время от момента образования атома Hf, затрачиваемое на очистку и транспорт к детектору излучения, составляет по прямым измерениям $\leqslant 0{,}4$ 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 $\geqslant 100$». (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 двояки: 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° С, давление 0,2 мм ртутного столба) эти соли находятся в газообразном состоянии.

Носители транспортируют далеко не все атомы. Пары $ZrCl_4$ и $NbCl_5$ переносили 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° С. Началась новая серия экспериментов. В ходе этой серии детекторы зарегистрировали 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 шестнадцатью днями раньше он докладывал об этой работе на заседании ученого совета Объединенного института ядервых 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}104 (его период полураспада 4,5 секунды). Была предпринята попытка получить и спонтанно делящийся изотоп ^{260}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 ^{260}104, 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}104, хотя кажется, что такой период полураспада слишком длинный. Нам кажется более вероятным, что период полураспада ^{260}104 находится в микросекундной области».

И все. Научных сообщений об исследовании изотопа ^{260}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, не 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.

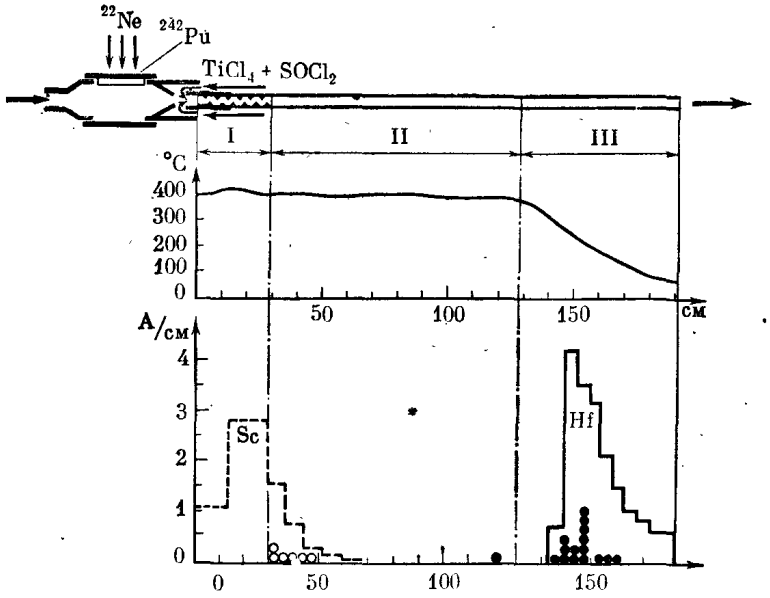
В циклотроне облучали мишени из окиси плутония (95% ^{242}Pu). Снарядами, как и в прошлых опытах, служили ускоренные ионы неона-22 с энергией от 110 до 125 Мэв: именно при таких энергиях образуется наибольшее число атомов курчатовия. А энергия 119 Мэв соответствует максимуму образования ядер изотопа ^{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 стипльчеза — 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 (*вверху*), график температурного режима в термохроматографической колонке (*в середине*) и распределение продуктоа по длине колонки (*внизу*). 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±5° С. 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 шли 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 – ганий, 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:

$$^{243}_{95}\mathrm{Am} + ^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow (^{265}105)^{*} \rightarrow ^{260,261}105 + (4-5)\,^{1}_{0}n.$$

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 № 105 предложено назвать 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 эксперимен-

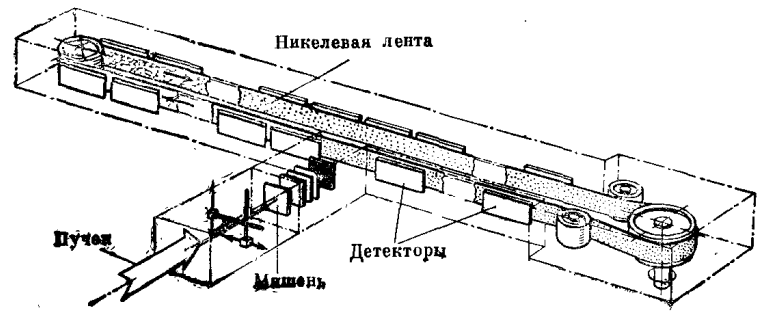
тальный факт. Однако в те дни и месяцы, когда шли первые опыты по синтезу 105-го, оно было достаточно необычным и даже смелым.

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 — «бескопечную» никелевую 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 непросто, 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 делящийся 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±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 десятимиллиардной 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+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 № 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 $^{243}Am+^{22}Ne$, 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° С 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° С и служил для отделения нелетучих хлоридов. А летучие пролетали дальше, на второй, более длинный (130 см) участок. Здесь температура равномерно понижалась до 50° С, 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 определили 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 «танталониобиевой» 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 $^{257}105$ при облучении висмута-209 ионами титана-50. С помощью той же комбинации частица—мишень экспериментаторы в Дармштадте получили изотоп $^{258}105$. Изотоп $^{262}105$ был зарегистрирован по альфа-распаду в Беркли. В Ок-Ридже успешно завершились эксперименты по установлению генетической связи между альфа-распадом изотопа $^{260}105$ и возбуждением рентгеновских лучей (L-серии) элемента № 103.

Наблюдение спектра характеристического рентгеновского излучения было и остается классическим методом идентификации химических элементов. В опытах ок-риджской группы рентгеновские лучи, характерные для 103-го элемента, регистрировались спустя одну-две секунды после вылета из ядер $^{260}105$ 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 $^{262}105$, 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 $^{262}105$ 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 $^{262}105$ 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 $^{262}105$, таким образом, оказался самым тяжелым ядром, о спонтанном делении которого известно нечто большее, чем просто вероятность этого процесса.

Отметим, наконец, что изотопы $^{257}105$ и $^{258}105$, будучи дочерними продуктами ядер 107-го элемента ($^{261}107$ и $^{262}107$), 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 и 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±0,2 секунды, энергия альфа-излучения 9,06± ±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 потяжелее, «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:

$$^{207}_{82}\mathrm{Pb} + ^{54}_{24}\mathrm{Cr} \rightarrow ^{259}106 + 2^{1}_{0}n.$$

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 упрочненную 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

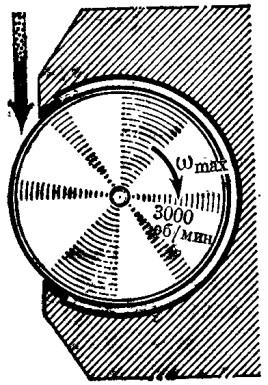


Схема экспериментальной установки, на которой открыт 106-й элемент. Быстро вращающаяся с постоянной скоростью цилиндрическая камера, наружная поверхность которой покрыта тонким слоем моноизотопного свинца. На эту свинцовую мишень под определенным углом направляли пучок ускоренных в циклотроне ионов хрома. 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

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + ^{40}_{18}\mathrm{Ar} \rightarrow ^{244}_{100}\mathrm{Fm} + 4^{1}_{0}n.$$

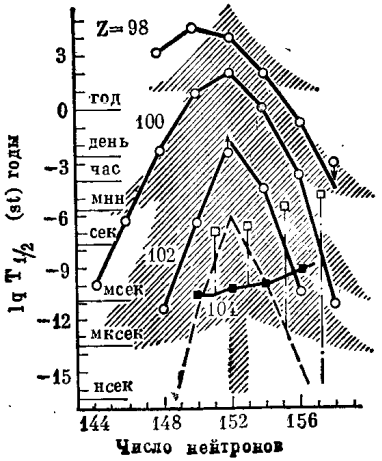
Свойства фермия-244, впервые полученного в США в 1967 г., хорошо известны. Ядра этого изотопа с вероятностью, близкой к 100%, испытывают спонтанное деление. Период полураспада — 3,3 миллисекунды.

Расчеты показали, что вероятность ядерной реакции Pb+Ar→Fm всего в 10 раз меньше, чем классической ядерной реакции с участием урана и кислорода. А раз так, то, располагая чувствительной аппаратурой, можно было приступать к эксперименту. Попробовали — получили спонтанно делящийся излучатель с периодом полураспада 4±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}Ku, ^{255}Ku и ^{256}Ku. 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 $T_{1/2}$(sf) — 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 четно-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 растет стабильность, и если есть где-то максимум, за которым последует 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 трансурановоприоритетном споре...

Остается добавить немногое. 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 регистрации, 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

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{54}_{24}\mathrm{Cr} \rightarrow ^{261}107 + 2^{1}_{0}n.$$

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 (83+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 $^{209}\mathrm{Bi}$ и $^{54}\mathrm{Cr}$. 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 немногое. Часть ядер $^{261}107$ — примерно 20% — распадается спонтанно, а остальные испускают по альфа-частице и превращаются в пятисекундный изотоп $^{257}105$.

Поскольку большинство ядер $^{261}107$ 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 $^{261}107$, 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 Г. Н. 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 взросла 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 — заниматься дальше изучением уже известных элементов и изотопов или синтезировать новые?

Ответ: 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.

Вопрос: Что больше всего препятствует синтезу и идентификации элементов с атомными номерами больше 107 и как эти препятствия можно преодолеть?

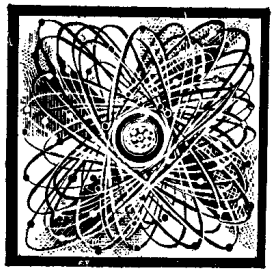
Ответ: Главные препятствия — это слишком быстрый распад ядер, исчезающе малое время их жизни и все уменьшающееся сечение образования, т. е. «выход» новых ядер в ядерных реакциях. Но это не значит, что 107-й элемент — последний, замыкающий систему. Нужно пытаться синтезировать новые, все более тяжелые 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 нем, 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)

| пе-риод | | |

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», но 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 октадеканидами (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 электронных оболочек существует лишь в третьей, если считать снаружи, оболочке, то у октадеканидов — лишь в четвертой. Если для лантаноидов 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/м³	0,0899
Температура плавления, °С	—259,2
Температура кипения, °С	—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/м³	0,178
Температура плавления, °С	—269,7
Температура кипения, °С	—268,9
Степени окисления	Не 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/м³	534
Температура плавления, °С	180,5
Температура кипения, °С	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/м³	1848
Температура плавлении, °С	1278
Температура кипения, °С	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/м³	2340
Температура плавления, °С	2200
Температура кипения, °С	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 14р
содержание в природной смеси, %	98,892 1,108 $2 \cdot 10^{-10}$
Молекула	C_n
Плотность, кг/м³	3510 (алмаз)
Температура плавления, °С	>3500 при давлении выше 105 атм
Температура кипения, °С	4830 в тех же условиях
Температура сублимации (возгонки), °С	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/м³	1,2506
Температура плавления, °С	—209,86
Температура кипения, °С	—195,8
Степени окисления	от —3 до +5
Потенциал ионизации, эВ	14,549
Конфигурация внешних электронов	$2s^22p^3$

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/м³	1,429
Температура плавления, °С	—218,8
Температура кипения, °С	—182,97
Степень окисления	—2
Потенциал ионизации, эВ	13,618
Конфигурация внешних электронов	$2s^22p^4$

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/м³	1,696
Температура плавления, °С	—219,6
Температура кипения, °С	—188,1
Степень окисления	—1
Потенциал ионизации, эВ	17,426
Конфигурация внешних электронов	$2s^22p^5$

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/м³	0,900
Температура плавления, °С	—248,6
Температура кипения, °С	—246
Степени окисления	Не известны
Потенциал ионизации, эВ	21,564
Конфигурация внешних электронов	$2s^22p^6$

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/м³	971
Температура плавления, °С	97,8
Температура кипения, °С	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/м³	1738
Температура плавления, °С	650
Температура кипения, °С	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/м³	2702
Температура плавления, °С	660,2
Температура кипения, °С	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	Кристаллическое вещество темно-серого цвета с металлическим блеском
Число известных изотопов	10
массовые числа	25—34
Число природных изотопов	3
массовые числа	28 29 30
содержание в природной смеси, %	92,21 4,70 3,09
Молекула	Si
Плотность, кг/м³	2330
Температура плавления, °С	1410
Температура кипения, °С	2355
Степени окисления	−4, +4
Потенциал ионизации, эВ	8,151
Конфигурация внешних электронов	$3s^2 3p^2$

Фосфор

Атомный номер	15
Атомная масса	30,9738
Органолептические свойства	Аморфное вещество белого цвета (белый фосфор)
Число известных изотопов	8
массовые числа	28—35
Число природных изотопов	1
массовое число	31
содержание в природной смеси, %	100
Молекула	P_n
Плотность, кг/м³	1820 (белый фосфор)
Температура плавления, °С	44,2
Температура кипения, °С	280
Степени окисления	−3, +3, +5
Потенциал ионизации, эВ	10,980
Конфигурация внешних электронов	$3s^2 3p^3$

Сера

Атомный номер	16
Атомная масса	32,06
Органолептические свойства	Аморфное вещество желтого цвета
Число известных изотопов	10
массовые числа	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/м³	2070 (ромбическая сера)
Температура плавления, °С	119,5
Температура кипения, °С	444,6
Степени окисления	−2, +2, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	10,36
Конфигурация внешних электронов	$3s^23p^4$

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/м³	3,214
Температура плавления, °С	−100,98
Температура кипения, °С	−34,6
Степени окисления	−1, +1, +3, +4, +5, +6, +7
Потенциал ионизации, эВ	13,02
Конфигурация внешних электронов	$3s^23p^5$

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/м³	1,7824
Температура плавления, °С	−189,2
Температура кипения, °С	−185,8
Степени окисления	Не известны
Потенциал ионизации, эВ	15,759
Конфигурация внешних электронов	$3s^23p^6$

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 40р 41
содержание в природной смеси, %	93,08 0,01 6,91
Молекула	K
Плотность, кг/м³	862
Температура плавления, °С	63,7
Температура кипения, °С	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/м³	1550

Температура плавления, °С	850
Температура кипения, °С	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/м³	3000
Температура плавления, °С	1539
Температура кипения, °С	2727
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6,561
Конфигурация внешних электронов	$3d^14s^2$

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/м³	4500				
Температура плавления, °С	1675				
Температура кипения, °С	3260				
Степени окисления	+2, +3, +4				
Потенциал ионизации, эВ	6,818				
Конфигурация внешних электронов	$3d^24s^2$				

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	50 51
содержание в природной смеси, %	0,25 99,75
Молекула	V
Плотность, кг/м³	6100
Температура плавления, °С	1890
Температура кипения, °С	3000
Степени окисления	+2, +3, +4, +5
Потенциал ионизации, эВ	6,740
Конфигурация внешних электронов	$3d^34s^2$

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/м³	7190			
Температура плавления, °С	1900			
Температура кипения, °С	2500			
Степени окисления	+2, +3, +6			
Потенциал ионизации, эВ	6,765			
Конфигурация внешних электронов	$3d^54s^1$			

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/м³	7400
Температура плавления, °С	1245
Температура кипения, °С	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/м³	7874
Температура плавления, °С	1535
Температура кипения, °С	3000
Степени окисления	+2, +3, +6
Потенциал ионизации, эВ	7,91
Ковфигурация 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/м³	8900
Температура плавления, °С	1493
Температура кипения, °С	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/м³	8900
Температура плавления, °С	1455
Температура кипения, °С	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/м³	8960
Температура плавления, °С	1083
Температура кипения, °С	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/м³	7140
Температура плавления, °С	419,5
Температура кипения, °С	907
Степень окисления	+2
Потенциал ионизации, эВ	9,391
Конфигурация внешних электронов	$3d^{10}4s^2$

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/м³	5907
Температура плавления, °С	29,78
Температура кипения, °С	2220
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 металлическим 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/м³	5323 (при 25° С)
Температура плавления, °С	937,4
Температура кипения, °С	2830
Степени окисления	—4, +2, +4
Потенциал ионизации, эВ	7,89
Конфигурация внешних электронов	$4s^24p^2$

Мышьяк

Атомный номер	33
Атомная масса	74,9216
Органолептические свойства	Кристаллы серого цвета с металлическим 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/м³	5720
Температура плавления, °С	817 (при давлении 28 атм)
Температура кипения, °С	613 (возгонка)
Степени окисления	—3, +3, +5
Потенциал ионизации, эВ	9,815
Конфигурация внешних электронов	$4s^24p^3$

Селен

Атомный номер	34
Атомная масса	78,96

Органолептические свойства	Кристаллическое вещество серого цвета
Число известных изотопов	23
массовые числа	68—89, 91
Число природных изотопов	6
массовые числа	74 76 77 78 80 82
содержание в природной смеси, %	0,87 9,02 7,58 23,52 49,82 9,19
Молекула	Se
Плотность, кг/м³	4790 (серый селен)
Температура плавления, °С	217
Температура кипения, °С	685
Степени окисления	—2, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	9,752
Конфигурация внешних электронов	$4s^24p^4$

Бром

Атомный номер	35
Атомная масса	79,904
Органолептические свойства	Тяжелая темно-бурая жидкость
Число известных изотопов	23
массовые числа	70—92
Число природных изотопов	2
массовые числа	79 81
содержание в природной смеси, %	50,54 49,46
Молекула	Br_2
Плотность, кг/м³	3119
Температура плавления, °С	—7,2
Температура кипения, °С	58,78
Степени окисления	—1, +1, +3, +5, +7
Потенциал ионизации, эВ	11,85
Конфигурация внешних электронов	$4s^24p^5$

Криптон

Атомный номер	36
Атомная масса	83,80
Органолептические свойства	Газ без цвета и запаха
Число известных изотопов	24
массовые числа	72—95
Число природных изотопов	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/м³	3,708
Температура плавления, °С	—157
Температура кипения, °С	—153
Степени окисления	+2, +4
Потенциал ионизации, эВ	13,999
Конфигурация внешних электронов	$4s^24p^6$

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/м³	1530
Температура плавления, °С	38,9
Температура кипения, °С	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/м³	2600

Температура плавления, °С	770
Температура кипения, °С	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/м³	4470
Температура плавления, °С	*1500*
Температура кипения, °С	2927
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6,528
Конфигурация внешних электронов	$4d^15s^2$

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/м³	6400
Температура плавления, °С	1852
Температура кипения, °С	4000
Степень окисления	+4
Потенциал ионизации, эВ	6,835
Конфигурация внешних электронов	$4d^25s^2$

Ниобий

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/м³	8570
Температура плавления, °С	2468
Температура кипения, °С	4930
Степени окисления	+3, +5 (чаще всего), +2, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,881
Конфигурация внешних электронов	$4d^45s^1$

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/м³	10220
Температура плавления, °С	2610
Температура кипения, °С	5560
Степени окисления	+3, +4, +6 (чаще всего), +2, +5
Потенциал ионизации, эВ	7,099
Конфигурация внешних электронов	$4d^55s^1$

Технеций

Атомный номер	43
Атомная масса	98,9062
Органолептические свойства	Серебристый металл с коричневатым оттенком
Число известных изотопов	21
массовые числа	90—110
Число природных изотопов	Не обнаружены
Молекула	Tc
Плотность, кг/м³	11500
Температура плавления, °С	2200
Температура кипения, °С	4700
Степени окисления	от +2 до +7
Потенциал ионизации, эВ	7,276
Конфигурация внешних электронов	$4d^5 5s^2$

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/м³	12200
Температура плавления, °С	2400
Температура кипения, °С	4900
Степени окисления	от +1 до +8
Потенциал ионизации, эВ	7,366
Конфигурация внешних электронов	$4d^7 5s^1$

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/м³	12400
Температура плавления, °С	1966
Температура кипения, °С	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/м³	12020
Температура плавления, °С	1550
Температура кипения, °С	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/м³	10500
Температура плавления, °С	960,8
Температура кипения, °С	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/м³	8650
Температура плавления, °С	320,9
Температура кипения, °С	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/м³	7310
Температура плавления, °С	156,17
Температура кипения, °С	2080
Степени окисления	+1, +2, +3 (чаще всего)
Потенциал ионизации, эВ	5,786
Конфигурация внешних электронов	$5s^25p^1$

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/м³	7290 (белое олово)
Температура плавления, °С	231,9
Температура кипения, °С	2270
Степени окисления	+2, +4
Потенциал ионизации, эВ	7,344
Конфигурация внешних электронов	$5s^25p^2$

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/м³	6684 (при 25°С)
Температура плавления, °С	630,5
Температура кипения, °С	1380
Степени окисления	−3, +3, +5
Потенциал ионизации, эВ	8,641
Конфигурация внешних электронов	$5s^25p^3$

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/м³	6240
Температура плавления, °С	450
Температура кипения, °С	990
Степени окисления	−2, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	9,009
Конфигурация внешних электронов	$5s^25p^4$

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/м³	4930
Температура плавления, °С	113,6 (при быстром нагреве; при медленном возгоняется)
Температура кипения, °С	184,35
Степени окисления	−1 (чаще всего), +1, +3, +5, +7
Потенциал ионизации, эВ	10,457
Конфигурация внешних электронов	$5s^25p^5$

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	Xe
Плотность, кг/м³	5,851
Температура плавления, °С	−111,9
Температура кипения, °С	−108
Степени окисления	+1, +2, +4, +6, +8
Потенциал ионизации, эВ	12, 130
Конфигурация внешних электронов	$5s^25p^6$

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/м³	1873
Температура плавления, °С	28,7
Температура кипения, °С	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/м³	3510
Температура плавления, °С	725
Температура кипения, °С	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	138р 139
содержание в природной смеси, %	0,089 99,911

Молекула	La
Плотность, кг/м³	6150
Температура плавления, °С	920
Температура кипения, °С	3470
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,615
Конфигурация внешних электронов	$5d^16s^2$

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/м³	6670
Температура плавления, °С	795
Температура кипения, °С	3468
Степени окисления	+3, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,54
Конфигурация внешних электронов	$4f^15d^16s^2$

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/м³	6770
Температура плавления, °С	935
Температура кипения, °С	3127
Степени окисления	+3, +4

Потенциал ионизации, эВ	5,76
Конфигурация внешних электронов	$4f^36s^2$

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 144р 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/м³	7000
Температура плавления, °С	1024
Температура кипения, °С	3027
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,46
Конфигурация внешних электронов	$4f^46s^2$

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/м³	7260
Температура плавления, °С	1035
Температура кипения, °С	2730
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	Точно не определен
Конфигурация внешних электронов	$4f^56s^2$

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 147р 148р 149р 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/м³	7540
Температура плавления, °С	1072
Температура кипения, °С	1900
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	5,7
Конфигурация внешних электронов	$4f^66s^2$

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/м³	5259
Температура плавления, °С	826
Температура кипения, °С	1439
Степени окисления	+2, +3
Потенциал ионизации, эВ	5,68
Конфигурация внешних электронов	$4f^76s^2$

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	152р 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/м³	7895
Температура плавления, °С	1312
Температура кипения, °С	3000
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	6,16
Конфигурация внешних электронов	$4f^75d^16s^2$

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/м³	8270
Температура плавления, °С	1356
Температура кипения, °С	2800
Степени окисления	+3, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,74
Конфигурация внешних электронов	$4f^96s^2$

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/м³	8536
Температура плавления, °С	1407
Температура кипения, °С	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/м³	8800
Температура плавления, °С	1461
Температура кипения, °С	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/м³	9050
Температура плавления, °С	1497
Температура кипения, °С	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/м³	9330
Температура плавления, °С	1545
Температура кипения, °С	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/м³	6980
Температура плавления, °С	824
Температура кипения, °С	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 176р
содержание в природной смеси, %	97,41 2,59
Молекула	Lu
Плотность, кг/м³	9850
Температура плавления, °С	1652
Температура кипения, °С	3327
Степень окисления	+3
Потенциал ионизации, эВ	5,41
Конфигурация внешних электронов	$4f^{14}5d^16s^2$

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	174р 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/м³	13 200
Температура плавления, °С	2150

Температура кипения, °С	5400
Степени окисления	+2, +3, +4 (чаще всего)
Потенциал ионизации, эВ	7,003
Конфигурация внешних электронов	$5d^26s^2$

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	180р 181
содержание в природной смеси, %	0,0123 99,9877
Молекула	Ta
Плотность, кг/м³	16 600
Температура плавления, °С	2997
Температура кипения, °С	5425
Степень окисления	+5
Потенциал ионизации, эВ	7,883
Конфигурация внешних электронов	$5d^36s^2$

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/м³	19 300
Температура плавления, °С	3400
Температура кипения, °С	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 187р
содержание в природной смеси, %	37,07 62,93
Молекула	Re
Плотность, кг/м³	21 000
Температура плавления, °С	3180
Температура кипения, °С	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/м³	22 500
Температура плавления, °С	3000
Температура кипения, °С	5000
Степени окисления	+2, +3, +4, +6, +8

Потенциал ионизации, эВ	8,7
Конфигурация внешних электронов	$5d^{6}6s^{2}$

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/м³	22 420
Температура плавления, °С	2410
Температура кипения, °С	4500
Степени окисления	+3, +4, +6, реже +1 и +2
Потенциал ионизации, эВ	9,0
Конфигурация внешних электронов	$5d^{7}6s^{2}$

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/м³	21450
Температура плавления, °С	1769
Температура кипения, °С	3800
Степени окисления	+2, +4, реже +3
Потенциал ионизации, эВ	8,962
Конфигурация внешних электронов	$5d^{9}6s^{1}$

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/м³	19 320
Температура плавления, °С	1063
Температура кипения, °С	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/м³	13 546
Температура плавления, °С	—38,87
Температура кипения, °С	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/м³	11 850
Температура плавления, °С	304
Температура кипения, °С	1457
Степени окисления	+1, +3
Потенциал ионизации, эВ	6,103
Конфигурация внешних электронов	$6s^26p^1$

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/м³	11 340
Температура плавления, °С	327,4
Температура кипения, °С	1744
Степени окисления	+2, +4
Потенциал ионизации, эВ	7,417
Конфигурация внешних электронов	$6s^26p^2$

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, °С	271,3
Температура кипения, °С	1560
Степени окисления	+3, +5 (чаще всего), +2, +4 (реже)
Потенциал ионизации, эВ	7,289
Конфигурация внешних электронов	$6s^26p^3$

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, °С	254
Температура кипения, °С	962
Степени окисления	−2, +2, +4, +6
Потенциал ионизации, эВ	8,42
Конфигурация внешних электронов	$6s^26p^4$

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	(э. з. + β^+) > 99%; α ~ ~ 0,17%
Плотность, кг/м³	7000
Температура плавления, °С	299 } расчетные значения
Температура кипения, °С	411
Степени окисления	−1, +1, +3, +5, +7
Потенциал ионизации, эВ	9,2
Конфигурация внешних электронов	$6s^26p^5$

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/м³	9,73
Температура плавления, °С	−71
Температура кипения, °С	−61,8
Степени окисления	Экспериментально не определены, предположительно +4, +6, +8
Потенциал ионизации, эВ	10,75
Конфигурация внешних электронов	$6s^26p^6$

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	β^- < 99%, α ~ 0,005%

Плотность, кг/м³	2480
Температура плавления, °С	8 } расчетные величины
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/м³	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/м³	10 070
Температура плавления, °С	1040 ± 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/м³	11 720
Температура плавления, °С	1696
Температура кипения, °С	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/м³	15 400
Температура плавления, °С	1500
Температура кипения, °С	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	$1{,}2 \cdot 10^{17}$	$3{,}5 \cdot 10^{17}$	$8{,}19 \cdot 10^{15}$
эффективные сечения захвата тепловых нейтронов, барн	46	98	2,7
Плотность, кг/м³	19 050		
Температура плавления, °С	1132		
Температура кипения, °С	3818		
Степени окисления	+3, +4, +5, +6 (иногда +2)		
Потенциал ионизации, эВ	6,05		
Конфигурация внешних электронов	$4f^36d^17s^2$		

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	$>10^{18}$
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	180
Плотность, кг/м³	20 000
Температура плавления, °С	640

Температура кипения, °С	3727
Степени окисления	от +2 до +7
Потенциал ионизации, эВ	6,19
Конфигурация внешних электронов	$5f^46d^17s^2$

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	$8{,}05.10^7$		
Важнейшие изотопы			
массовые числа	238	239	242
периоды полураспада, годы			
α-распад	87,74	$92{,}41\cdot10^4$	$3{,}76\cdot10^5$
спонтанное деление	$4{,}77\cdot10^{10}$	$95{,}50\cdot10^{15}$	$6{,}75\cdot10^{10}$
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	500	271	19
Плотность, кг/м³	19 816		
Температура плавления, °С	640		
Температура кипения, °С	3230		
Степени окисления	от +2 до +7		
Потенциал ионизации, эВ	6,06		
Конфигурация внешних электронов	$5f^67s^2$		

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	$7{,}37\cdot10^3$
Важнейший изотоп	
массовое число	241
периоды полураспада, годы	
α-распад	433
спонтанное деление	$1{,}147\cdot10^{14}$
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	86
Плотность, кг/м³	13 670
Температура плавления, °С	995
Температура кипения, °С	2607
Степени окисления	от +2 до +7
Потенциал ионизации, эВ	5,99
Конфигурация внешних электронов	$5f^77s^2$

Кюрий

Атомный номер	96		
Органолептические свойства	Блестящий серебристый металл		
Число известных изотопов	15		
Массовые числа			
изотопов	238—252		
делящихся изомеров	240—245		
Самый стабильный изотоп			
массовое число	247		
период полураспада, годы	$1{,}6\cdot10^7$		
Важнейшие изотопы			
массовые числа	244	245	248
периоды полураспада, годы			
α-распад	18,11	$8{,}5\cdot10^3$	$3{,}5\cdot10^5$
спонтанное деление	$1{,}345\cdot10^7$	—	$3{,}9\cdot10^6$
эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, барн	14,0	350	—
Плотность, кг/м³	13 000		
Температура плавления, °С	1340		
Степени окисления	+3, +4, +6		
Потенциал ионизации, эВ	6,02		
Конфигурация внешних электронов	$5f^76d^17s^2$		

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, °С	986
Степени окисления	+3, +4
Потенциал ионизации, эВ	6,23
Конфигурация внешних электронов	$5f^8 6d^1 7s^2$

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 электронов	$5f^{10} 7s^2$

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%, э. 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	$5f^{14}6d^17s^2$

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/м³	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/м³	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/м³	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/м³	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) используются также приставки, указывающие на число атомов кислорода в молекуле: двуокись, трехокись и т. п.
гидрид	гидрид, . . . -истый водород
пероксид	перекись
гидроксид	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
Агрусс М. II: 345
Адлов Ж. II: 313, 468
Азимов А. I: **31**
Акспиль. 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
Андрианов 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 И. II: 50
Бакуль В. Н. I: 89
Баландин 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 И. 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
Берсенев А. Г. I: 345
Берсенев И. С. II: 223
Бертолле К. I: 106, 240
Бессемер Г. I: 323, 335
Берцелиус 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

Больштедт 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
Брипель 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
Вейцзекер. 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
Вольфкович 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
Ганквиц А. I: 213
Гарвей 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
Гепперт-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
Кикоин 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
Кнунянц И. Л. I: 83
Колле-Дескоти 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
Кролль 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
Крэнстон Дж. II: 310, 343
Крюикшенк. I: 478
Кудрявцев Ю. П. I: 80
Кужель Н. Д. II: 223
Куллидж Дж. I: 524

Кункель И. I: 213, 348; II: 235
Курнаков 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
Лауэ. 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. Н. 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
Лундблад 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
Мариньяк 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
Монд 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. И. 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, 215, 365, 379
Прянишников Д. Н. I: 111, 220
Птижан. II: 14
Пуанкаре А. II: 351
Пшеницын Н. К. I: 552; II: 223
Пэниш 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
Русинов 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
Сыркомский 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 И. 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
Шорлеммер К. I: 83
Шпанский В. А. II: 84
Шреттер. I: 214
Шрёдингер Э. I: 537
Штрассман Ф. II: 355, 373, 381, 382
Штромейер 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
Эсири Л. II: 410, 412
Якоби Б. С. I: 406; II: 234
Янтсен Г. II: 163

Выделены номера страниц, на которых помещены портреты

СОДЕРЖАНИЕ

Грамматика открытий *В. И. Рич* **3**

СЕРЕБРО *Б. И. Казаков* 12
КАДМИЙ *В. В. Станцо* 23
ИНДИЙ *Т. И. Молдавер, И. С. Левин* 32
ОЛОВО *Б. И. Скирстымонская* 42
СУРЬМА *В. С. Шеститко* 51
ТЕЛЛУР *Т. И. Молдавер* 61
ИОД *Е. В. Казаков, Ж. И. Казакова* 70
КСЕНОН *А. О. Сафронов* 81
ЦЕЗИЙ *Ф. М. Перельман* 91
БАРИЙ *А. А. Гусовский* 101
ЛАНТАН *В. В. Станцо* 107
ЦЕРИЙ *В. В. Станцо* 125
ПРАЗЕОДИМ *В. В. Станцо* 132
НЕОДИМ *В. В. Станцо* 134
ПРОМЕТИЙ *В. В. Станцо* 137
САМАРИЙ *В. В. Станцо* 138
ЕВРОПИЙ *В. В. Станцо* 142
ГАДОЛИНИЙ *В. В. Станцо* 144
ТЕРБИЙ *В. В. Станцо* 148
ДИСПРОЗИЙ *В. В. Станцо* 150
ГОЛЬМИЙ *В. В. Станцо* 152
ЭРБИЙ *В. В. Станцо* 154
ТУЛИЙ *В. В. Станцо* 155
ИТТЕРБИЙ *В. В. Станцо* 157
ЛЮТЕЦИЙ *В. В. Станцо* 158
ГАФНИЙ *Ю. М. Полежаев* 161
ТАНТАЛ *С. И. Венецкий* 169
ВОЛЬФРАМ *Ф. М. Перельман* 179
РЕНИЙ *В. Л. Покровская* 191
ОСМИЙ *В. В. Станцо* 202
ИРИДИЙ *А. А. Гусовский* 203
ПЛАТИНА *В. Н. Пичков* 215
ЗОЛОТО *Б. И. Казаков* 230

РТУТЬ	*Б. И. Казаков*	241
ТАЛЛИЙ	*В. И. Корнев, М. Н. Конюхов*	255
СВИНЕЦ	*В. И. Казаков*	261
ВИСМУТ	*Н. Н. Попова*	273
ПОЛОНИЙ	*В. В. Станцо*	283
АСТАТ	*В. И. Кузин*	293
РАДОН	*В. В. Станцо*	299
ФРАНЦИЙ	*В. И. Кузин*	308
РАДИЙ	*В. В. Станцо*	316
АКТИНИЙ	*В. В. Станцо*	327
ТОРИЙ	*И. Г. Минеева, Д. А. Минеев*	333
ПРОТАКТИНИЙ	*Р. А. Дьячкова*	343
УРАН	*В. И. Кузнецов*	350
НЕПТУНИЙ	*В. И. Кузнецов*	377
ПЛУТОНИЙ	*В. И. Кузнецов*	392
АМЕРИЦИЙ	*В. Н. Косяков*	406
КЮРИЙ	*В. Н. Косяков*	415
БЕРКЛИЙ	*В. Н. Косяков*	423
КАЛИФОРНИЙ	*В. И. Кузнецов*	427
ЭЙНШТЕЙНИЙ	*В. Л. Михеев*	433
ФЕРМИЙ	*В. Л. Михеев*	439
МЕНДЕЛЕВИЙ	*В. В. Станцо*	446
НОБЕЛИЙ	*В. А. Друин*	456
ЛОУРЕНСИЙ	*В. В. Станцо*	468
КУРЧАТОВИЙ	*В. В. Станцо*	472
НИЛЬСБОРИЙ	*Ю. А. Лазарев*	485
ЭКАВОЛЬФРАМ	*В. В. Станцо*	495
ЭКАРЕНИЙ	*В. В. Станцо*	502
А ПОСЛЕ 107-го?	*Г. Н. Флеров*	504
ВОСЬМОЙ ПЕРИОД: КАКИМ ОН БУДЕТ?	*В. И. Гольданский*	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
редколлегией 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 84×108¹/₃₂
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