

Популярная библиотека химических элементов

Книга вторая

**СЕРЕБРО — НИЛЬСБОРИЙ
и далее**

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



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1983

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

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

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

18.2

Ответственный редактор

академик

И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ

Составители

В. В. СТАНЦО, М. Б. ЧЕРНЕНКО

ГРАММАТИКА ОТКРЫТИЙ

Могла ли быть иной история открытия химических элементов?

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

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

ХРОНОЛОГИЯ

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

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

Большинство исследователей датой открытия фтора считает 1886 г.

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

Такой же беспорядок царит в хронологии открытий

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

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

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

ПРИГЛАШЕНИЕ К АНАЛИЗУ

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

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

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

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

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

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

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

ПРАВИЛО БОЛЬШИХ КЛАРКОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Перейдем от главных групп к побочным.

В группе 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.

VIIa, VIIIa			IIIa				IVa				Va				VIa				VIIa				VIIIa				IXa				Xa				XIa				XIIa																																																																					
Li	Be	44	H	He	10	11	B	C	N	O	F	Ne	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107

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 медким 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.

Поискем 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

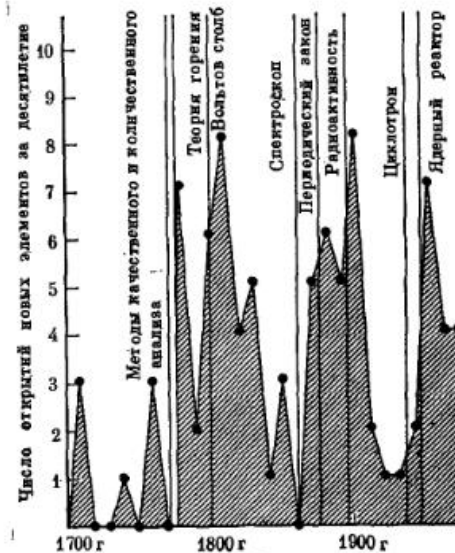
знаменитое «Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими», в котором впервые появился известный в наше время каждому старшекласснику ряд напряжений — перечень металлов, построенный в зависимости от их химической активности в растворах.

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, вооруживших 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 туника вывелось 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. Понцем их.

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

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

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

До сих пор мы пытались разобраться в нарушениях — 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 удастся 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 донине не пришли к единому мнению. Большинство из них считают, что это видоизмененное «сарпу», которое в языке древних ассирийцев означало как серп, так и полумесяц. В Ассирии серебро считалось «металлом Луны» и было таким же священным, как в Египте золото.

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

Сначала для пайки

С инженерной точки зрения серебро, подобно золоту, долгое время считалось бесполезным металлом, практически не влиявшим на развитие техники, точнее, почти бесполезным. Еще в древности его применяли для пайки. Температура плавления серебра не столь уже высока — $960,5^{\circ}\text{C}$, ниже, чем золота (1063°C) и меди ($1083,2^{\circ}\text{C}$). Сравнить 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 расходуются 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 «бессеребряниками»: стеклянная пластинка соединялась со свинцовой или оловянной. Такие зеркала исчезли в средние века, их вновь потеснили металлические. В XVII в. была разработана новая технология изготовления зеркал; их отражающая поверхность была сделана из амальгамы олова. Однако позже серебро вернулось в эту отрасль производства, вытеснив из нее и ртуть, и олово. Французский химик Птижан и немецкий — Либих разработали рецепты серебряных растворов, которые (с небольшими изменениями) сохранились до нашего времени. Химическая схема серебрения зеркал общеизвестна: восстановление металлического серебра из аммиачного раствора его солей с помощью глюкозы или формалина.

Придирчивый читатель может задать вопрос: а причем здесь техника?

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

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

Серебряное зеркало 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. км² с силой, равной свету двух лун. Назначение проекта — осветить обширные территории Вьетнама в интересах войск США и их сателлитов.

Почему так энергично запротестовала Кампучия? Дело в том, что при осуществлении проекта мог нарушиться световой режим растений, а это в свою очередь вызвать неурожай и голод в государствах Индокитайского полуострова. Протест возымел действие: «матрац» в космос не полетел.

И пластичность, и блеск

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

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

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

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

венны эластичность и прекрасное сцепление с основным металлом.

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

По электропроводности при нормальной температуре серебру нет равных. Серебряные проводники незаменимы в приборах высокой точности, когда недопустим риск. Ведь не случайно в годы второй мировой войны 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.

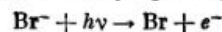
Выше мы упоминали о таком качестве металлов, как звонкость. И по звонкости серебро заметно выделяется среди других металлов. Недаром во многих сказках фигурируют серебряные колокольчики. Колокольных дел мастера издавна добавляли серебро в бронзу «для малинового звона». В наше время струны некоторых музыкальных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

Фото и кино

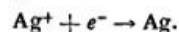
Фотография и кинематограф появились в XIX в. и дали серебру еще одну работу. Особое качество элемента № 47 — светочувствительность его солей.

Более 100 лет известен фотопроект, 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



и



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 бром. После того как электрон будет «выбит из седла» квантом света, один из «посторонних» атомов обязательно примет его. Вокруг такого «зародыша светочувствительности» адсорбируются и закрепляются выделившиеся из решетки атомы серебра. Освещенная пластинка ничем не отличается от неосвещенной. Изображение на ней появляется лишь после проявления. Этот процесс усиливает действие «зародышей светочувствительности», и изображение после закрепления становится видимым. Такова принципиальная схема, дающая самое общее представление о механизме фотопроекции.

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 исчезающих изображений, названный дагеротипией. Дагеротипия оказалась первым из получивших достаточно широкое распространение способов фотографии. А фотография стала одним из массовых потребителей серебра и его соединений



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

Атомная служба серебра

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

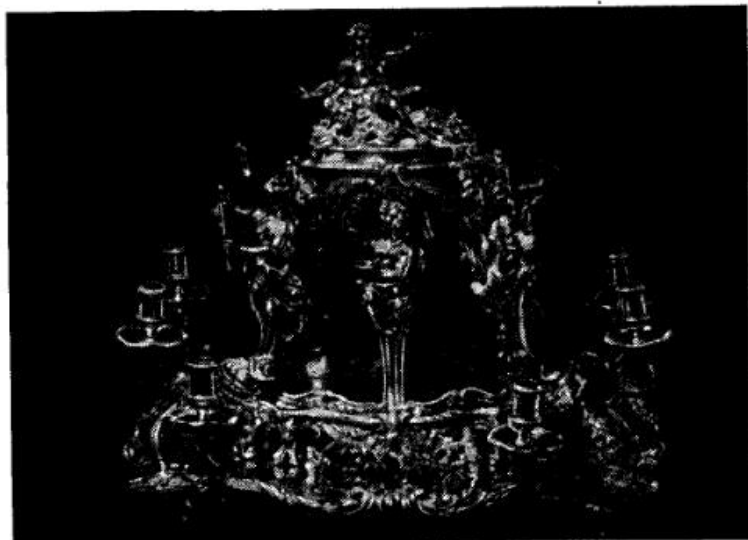
В январе 1934 г. была открыта искусственная радиоактивность, возникающая под влиянием обстрела нерадиоактивных элементов альфа-частицами. Немного позже Энрико Ферми попробовал иные «снаряды» — нейтроны. При этом регистрировали интенсивность возникающего излучения и определяли периоды полураспада новых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

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

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

В современных атомных реакторах некоторых типов тепло отводят расплавленными металлами, в частности натрием и висмутом. В металлургии хорошо известен процесс обезвисмучивания серебра (висмут делает серебро менее пластичным). Для атомной техники важен обратный процесс — обессеребрение висмута. Современные процессы очистки позволяют получать висмут, в котором примесь серебра минимальна — не больше трех атомов на миллион. Зачем это нужно? Серебро, попади оно в зону ядерной реакции, будет по существу гасить реакцию. Ядра стабильного изотопа серебра-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 (1861—1974)



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

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

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

Об этом, разумеется, знают фармакологи. В клинической медицине применяют многочисленные препараты, содержащие элемент № 47. Это органические соединения, преимущественно белковые, в которые введено до 25% серебра. А известное лекарство колларгол содержит его даже 78%. Любопытно, что в препаратах сильного действия (протаргол, протаргентум) серебра меньше, чем в препаратах мягкого действия (аргин, соларгентум, аргирол и другие), но в раствор они отдадут 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 реценты сплавов, способных заменить столовое серебро. Так появились нейзильбер, мельхиор, аргентан, «немецкое серебро», «китайское серебро»... Все это сплавы на основе меди и никеля с разными добавками (цинк, железо, марганец и другие элементы).

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

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

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

КАДМИЙ



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

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

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

Элемент из аптечной склянки

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

В 1818 г. Штроемeyer 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 Штроемeyerа 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 Штроемeyerом кадмий. Позже этому элементу предлагали еще два названия: *кларотий* — 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 $4,8 \text{ г/см}^3$. Цвет их от светло-желтого до оранжево-красного (в зависимости от способа приготовления). В воде этот сульфид практически не растворяется, к действию растворов щелочей и большинства кислот он тоже устойчив. А получить CdS довольно просто: достаточно пропустить, как это делали Штроемeyer 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, получают из чистых слабокислых и нейтральных растворов серноокислого 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 олифой, она идет как масляная краска в малярном деле; очень укывиста, но из-за высокой рыночной цены потребляется главным образом в живописи как масляная или акварельная краска, а также и для печатания. Благодаря ее большой огнеупорности употребляется для живописи по фарфору».

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

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

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



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

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

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

Итак, с помощью одного лишь соединения элемента № 48 можно получить четыре из семи цветов радуги. Остаются лишь красный, голубой и фиолетовый. К голубому или фиолетовому цвету пламени можно прийти, дополняя свечение 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, статьи 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.

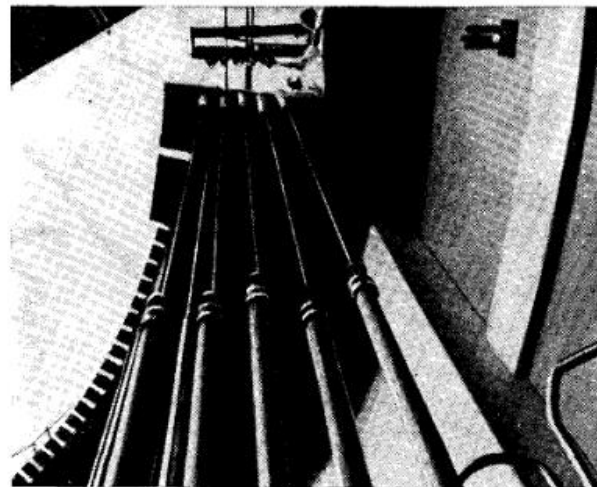
Кадмий мягок, ковок, легко поддается механической обработке. Это тоже облегчало и ускоряло его путь в атом-

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

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

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

Регулирующие стержни атомного реактора



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

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

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

Не много, но есть

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

КАДМИРОВАНИЕ. Всем известна оцинкованная 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 коррозионной устойчивостью, чем в атмосфере промышленных районов. Особенно быстро такое покрытие выходит из строя, если в воздухе повышено содержание сернистого или серного ангидридов.

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

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

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

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

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

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

ИНДИЙ



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

СССР, Финляндия, Япония, Швеция, США, ФРГ, Перу, Канада — вот неполный перечень стран, в которых

есть месторождения индия. Несмотря на это, еще в 1924 г. мировой запас металлического индия весил... 1 г.

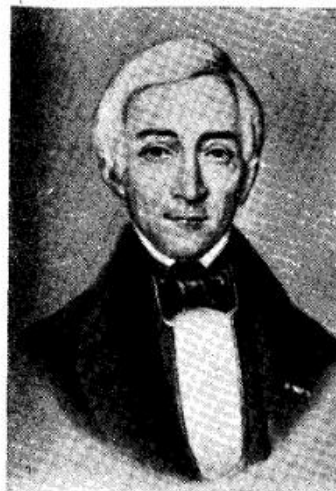
Тому несколько причин. Во-первых, это физико-механические свойства индия. Они очень своеобразны, спутать этот металл с каким-либо другим невозможно. Своеобразны и, как казалось тогда, бесполезны. Во-вторых, извлечь индий из минералов достаточно сложно. Это один из рассеянных элементов.

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

Именно из-за крайней рассеянности индий был открыт лишь во второй половине XIX в. Об открытии элемента свидетельствовали не слитки или крупинцы, 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 проч. — 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 несколько раз — переводить нужный элемент из воды в растворитель, из растворителя снова в воду, оттуда в другой растворитель и так далее, вплоть до полного разделения.

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

Из сложных по составу сернокислых растворов, в которых 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 индий 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 регулирую-

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

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

На что индий годен

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

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

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-

дия — 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°C . Другой сплав, в состав которого вместе с индием входят висмут, свинец, олово и кадмий, плавится при $46,5^\circ\text{C}$ 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°C 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°C — 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 $\text{R}=38$, и элемент должно поместить в I группу. Но там на этом месте уже стоит $\text{K}=39$, 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 $\text{Zn}=65$, $\text{Sr}=87$, 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 $\text{Cd}=112$ и $\text{Sn}=118$ для элемента с атомным весом около 114. Судя по атоманалогии с Al_2O_3 и Ti_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 $\text{R}=152$, 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 энергичею, 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 совокупностью свойств, которую нельзя не заметить при изучении тела, и если ее нет в нем, то это место и этот вес атома ему и не подходят. Придав окиси состав R_2O_3 , получим атомный вес $R=190$, но в V группе нет места для такого элемента, потому, что $\text{Ta} = 182$ и $\text{Bi} = 208$, да и элементы этих мест кислотны в виде R_2O_5 .

Точно так же не подходит 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 $\text{In} = 113$ состав его окиси In_2O_3 , его атоманалоги из группы III суть Al и Tl, а из 7-го ряда — Cd и Sn...

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

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

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

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

ГОРИ, ГОРИ ЯСНО... Иадавна 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 $46,5^\circ\text{C}$. 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 финикийцы 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, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Остальные 14 минералов элемента № 50 встречаются намного реже и промышленного значения не имеют.

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

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

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

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

Еще один источник

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

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

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

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

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

Олово в сплавах

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

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

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

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

Из всех антифрикционных сплавов наилучшими свойствами обладают оловянные баббиты, в составе которых до 90% олова. Мягкие и легкоплавкие свинцовооловянные припой 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, станиль циркония Zr_2Sn_2 плавится лишь при 1985°C . И «виновата» здесь не только тугоплавкость циркония, но и характер сплава, химическая связь между образующими его веществами. Или другой пример. Магний к числу тугоплавких металлов не отнесешь, 651°C — далеко не рекордная температура плавления. Олово плавится при еще более низкой температуре — 232°C . А их сплав — соединение Mg_2Sn — имеет температуру плавления 778°C .

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

Соединения с неметаллами

Из этих веществ наибольшее значение имеют хлориды. В тетрахлориде олова SnCl_4 растворяются 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?

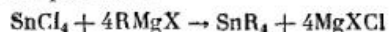
Если иметь в виду только соединения олова, то это применение станната бария BaSnO_3 в радиотехнике в качестве превосходного диэлектрика. А один из изотопов олова, ^{119}Sn , сыграл заметную роль при изучении эффекта Мессбауэра — явления, благодаря которому был создан новый метод исследования — гамма-резонансная 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:



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

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

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

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

Много «профессий» у дилаурината дибутилолова $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_2$. 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 лужеными чайниками, которыми снабжали русскую армию. Чайник, который принесли в лабораторию в качестве наглядного примера, был покрыт серыми пятнами и наростами, которые осыпались даже при легком постукивании рукой. Анализ показал, что и пыль, и наросты состояли только из олова, без каких бы то ни было примесей.

Что же происходило с металлом во всех этих случаях?

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

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

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

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

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

Еще раз о дефиците

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

Несколько лет назад американское Горное бюро опубликовало расчеты, из которых следовало, что разведанных запасов элемента № 50 хватит миру самое 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 солдата были совершенно одинаковые, а двадцать пятый солдатик был одноногий. Его отливали последним, и олова немного не хватило». Теперь олова не хватает не немного. Недаром даже двуногие оловянные солдатки стали редкостью — чаще встречаются пластмассовые. Но при всем уважении к полимерам заменить олово они могут далеко не всегда.

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

Еще 19 изотопов олова с массовыми числами 106—114, 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. Ашпер в 1809 г.

СУРЬМА



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

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

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

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

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

История сурьмы и ее названия

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



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

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

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

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

середины XVI в. ... Название «антимоний», данное им приданной сернистой сурьме, немецкий историк Липман производит от греческого «ανθεμον» — «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 королем сурьмы — *regulus antimonii*. В 1789 г. Лавуазье включил сурьму в список простых веществ и дал ей название *antimoine*, оно и сейчас остается французским названием элемента № 51. Близки к нему английское и немецкое названия — *antimony*, *Antimon*.

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

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

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

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



Алхимики изображали сурьму в виде волка с открытой пастью

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

На следующий день все сорок монахов Штальгаузенского монастыря умерли в страшных мучениях. Раскаиваясь в содеянном, настоятель проклял свои опыты, а «камень жизни» переименовал в антимоonium, 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 «антимоonium» 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 «насурмить брови», хотя «сурмили» 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 $-90^\circ C$, и черная. Последняя получается при быстром охлаждении паров сурьмы; при нагревании до $400^\circ C$ черная сурьма переходит в обыкновенную.

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

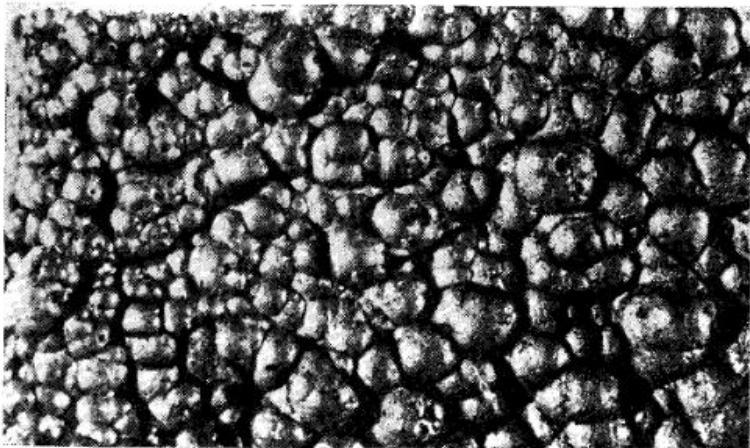
Есть еще третий окисел — Sb_2O_3 . В нем один атом сурьмы трех-, а другой пятивалентен, и этот окисел самый устойчивый. Во взаимодействии ее с прочими элементами — та же двойственность, и вопрос, металл сурьма или неметалл, остается открытым. Почему же тогда во всех справочниках она фигурирует среди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

Как получают сурьму

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

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

Так выглядит катодная сурьма



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Зачем нужна сурьма

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

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

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

Сурьма принадлежит к числу немногих металлов, расширяющихся при затвердевании. Благодаря этому свойству сурьмы типографский металл — сплав свинца (82%), олова (3%) и сурьмы (15%) — хорошо заполняет формы при изготовлении прифтов; 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 гартблей, 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_3 , характерный красный цвет и высокая эластичность. Жаростойкая трехокись сурьмы используется в производстве огнеупорных красок и тканей. Краска «сурьмин», основу которой составляет трехокись сурьмы, применяется для окраски подводной части и надпалубных построек кораблей.

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

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

СУРЬМА ЦЕЛИТЕЛЬНАЯ. В XV—XVI вв. некоторые препараты сурьмы часто применяли как лекарственные средства, главным образом как отхаркивающие и рвотные. Чтобы вызвать рвоту, пациенту давали вино, выдержанное в сурьмяном сосуде. Одно из соединений сурьмы, $\text{K}_2\text{H}_4\text{O}_6(\text{SbO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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 ($K_2O \cdot 2Sb_2O_3$) широко применяется в производстве керамики. Метасурьмянокислый натрий ($NaSbO_3$) под названием «лейкоцин» 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. Лядиковой 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 Прутков: «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 теллуrom 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 хотя в диагностике элемент № 52 оказался весьма полезен врачам.

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

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

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

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

Профессор Берлинского университета Мартин Генрих Клапрот (1743—1817) был одним из авторитетнейших химиков своего времени. И это не удивительно. Клапрот был предельно строг к себе и другим, 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



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

Теллур — полупроводник

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

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

Намного обширнее область применения некоторых тел-

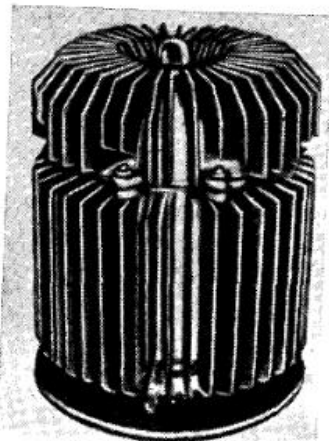
* О двух типах проводимости, присущих полупроводникам, подробно рассказано в статье «Германий».

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

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

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

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



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

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

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

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

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

Полезная примесь

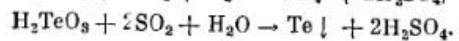
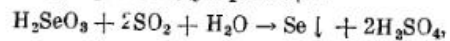
В таблице Менделеева место теллура находится в главной подгруппе VI группы рядом с серой и селеном. Эти три элемента сходны по химическим свойствам и часто сопутствуют друг другу в природе. Но доля серы в земной коре — 0,03%, селена всего — $10^{-5}\%$, теллура же еще на порядок меньше — $10^{-6}\%$.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

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

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

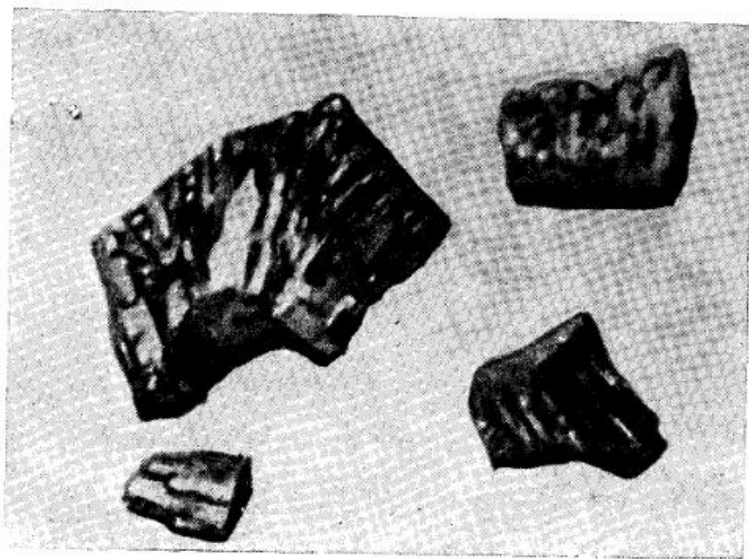
дает осадок — шлам. Это очень дорогой полупродукт. Приведем для иллюстрации состав шлама одного из канадских заводов: 49,8% меди, 1,976% золота, 10,52% серебра, 28,42% селена и 3,83% теллура. Все эти ценнейшие компоненты шлама надо разделить, и для этого существует несколько способов. Вот один из них.

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



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

Так выглядит теллур



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

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

Теллур вреден

Теллур применяют все шире и, значит, все возрастает число работающих с ним. В первой части рассказа об элементе № 52 мы уже упоминали о токсичности теллура и его соединений. Расскажем об этом подробнее — именно потому, что с 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.

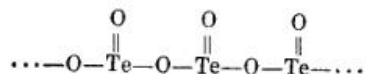
И сам теллур и его соединения могут приносить беды разных «калибров». Они, например, вызывают облысение, влияют на состав крови, могут блокировать различные ферментные системы. Симптомы хронического отравления элементарным теллуром — тошнота, сонливость, исхудание; выдыхаемый воздух приобретает скверный 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 теллuru 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+. Монокись теллура TeO может существовать лишь в газообразном виде и легко окисляется до TeO₂. 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 TeO₂ на 1,5 млн. частей воды и образуется раствор слабой теллуристой кислоты H₂TeO₃ ничтожной концентрации. Так же слабо выражены кислотные свойства и у теллуровой кислоты H₆TeO₆. Эту формулу (а не H₂TeO₄) ей присвоили после того, как были получены соли состава Ag₆TeO₆ и Hg₂TeO₆, хорошо растворяющиеся в воде. Образующий теллуговую кислоту ангидрид TeO₃ в воде практически не растворяется. Это вещество существует в двух модификациях — желтого и серого цвета; α-TeO₃ и β-TeO₃. Серый теллутовый ангидрид очень устойчив: даже при нагревании на него не действуют кислоты и концентрированные щелочи. От желтой разновидности его очищают, кипятя смесь в концентрированном едком кали.

ВТОРОЕ ИСКЛЮЧЕНИЕ. При создании периодической таблицы Менделеев поставил теллур и соседний с ним иод (так же, как аргон и калий) в VI и VII группы не в соответствии, а вопреки их атомным весам. Действительно, атомная масса теллура — 127,81, а иода — 126,91. Значит, иод должен был бы стоять не за теллуром, а впереди него. Менделеев, однако, не сомневался в пра-

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

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

МИНЕРАЛЫ ТЕЛЛУРА. Хотя теллура на Земле значительно меньше, чем селена, известно больше минералов элемента № 52, чем минералов его аналога. По своему составу минералы теллура двойки: или теллуриды, или продукты окисления теллуридов в земной коре. В числе первых калаверит AuTe₂ и креннерит (Au, Ag) Te₂, 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 вывела 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

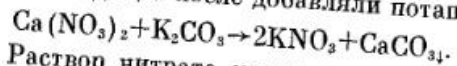


С иодом знакомы все. Порезав па-
лец, мы тянемся к склянке с иодом,
точнее с его спиртовым раствором...
Тем не менее этот элемент в выс-
шей степени своеобразен и каждому
из нас, независимо от образования и
профессии, приходится открывать его
для себя заново не один раз. Своеоб-
разна и история этого элемента.

Первое знакомство

Иод был открыт в 1811 г. французским химиком-техно-
логом 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 за-
нялся селитроварением самостоятельно.

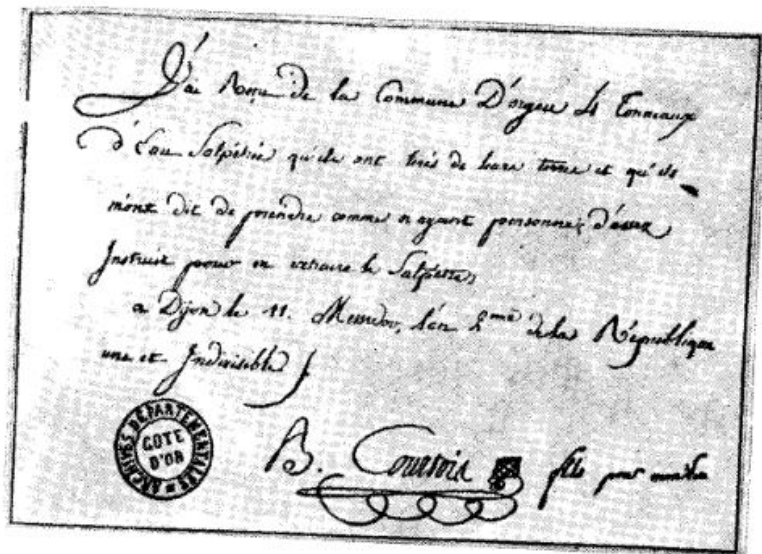
В то время селитру получали в так называемых селит-
ряницах, или буртах. Это были кучи, сложенные из расти-
тельных и животных отходов, перемешанных со строи-
тельным мусором, известняком, мергелем. Образовавшийся
при гниении аммиак окислялся микроорганизмами
сперва в азотистую HNO_2 , а затем в азотную HNO_3 кисло-
ту, которая реагировала с углекислым кальцием, превра-
щая его в нитрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Его извлекали из смеси го-
рячей водой, а после добавляли поташ. Шла реакция



Раствор нитрата калия сливали с осадка и упаривали.
Полученные кристаллы калиевой селитры очищали допол-
нительно перекристаллизацией.

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

* Цитируется один из циркуляров того времени. Целиком ци-
тируемая фраза переводится так: «Те, кто пренебрег бы обя-
занностью извлекать из недр земли основной элемент оружия
для поражения тиранов, были бы подлецами или контрреволю-
ционерами». 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 получила от Коммюны Дорж 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.
B. Куртуа, за отца

ческой школы в Париже у знаменитого Фуркруа. Свои
познания он приложил к изучению золы морских водо-
рослей, из которой тогда добывали соду. Куртуа заметил,
что медный котел, в котором выпаривались зольные
растворы, разрушается слишком быстро. В маточном ра-
створе после упаривания и осаждения кристаллических
сульфатов натрия и калия оставались их сульфиды и,
видимо, что-то еще. Добавив к раствору концентрирован-
ной серной кислоты, Куртуа обнаружил выделение фио-
летовых паров. Не исключено, что нечто подобное на-
блюдали коллеги и современники Куртуа, но именно он
первым перешел от наблюдений к исследованиям, от ис-
следований — 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 $\iota\omicron\delta\iota\eta\varsigma$ — темно-синий, фиолетовый.

Свойства обычные и необычные

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

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

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

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

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

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

Молекулы KI способны присоединять молекулы элементного иода. Если с каждой стороны в реакцию вступает по одной молекуле, образуется красно-бурый трийодид калия. Иодистый калий может присоединить и большее число молекул иода, в итоге получаются соединения различного состава вплоть до KI_5 . 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 $50^\circ C$), но уступает хлору и бромю, 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 концентраты 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.

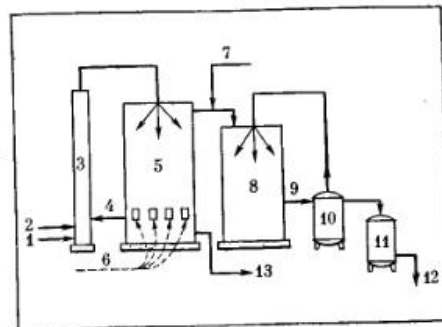
Как и большинство жизненно важных элементов, иод в природе совершает круговорот. Поскольку многие соединения иода хорошо растворяются в воде, иод выщелачивается из магматических пород, выносится в моря и океаны. Морская вода, испаряясь, подымает в воздух массы элементного иода. Именно элементного: соединения 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 колдовращения.

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

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

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



Биологические функции иода

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

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

Прошло почти столетия, прежде чем авторитет немецких ученых Баумана и Оствальда заставил французских ученых признать ошибку. Опыты Баумана и Оствальда показали, что щитовидная железа содержит поразительно много иода и вырабатывает иодсодержащие гормоны. Недостаток иода вначале 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 мало. В этом и заключалась основная трудность при создании экономически оправданных промышленных способов получения иода. Нужно было найти «химическую приманку», которая бы образовывала с иодом довольно прочное соединение и концентрировала его. Первоначально такой «приманкой» оказался крахмал; потом соли меди и серебра, которые связывали иод в нерастворимые соединения. Испробовали керосин — иод хорошо растворяется в нем. Но все эти способы оказались дорогостоящими, а порой и огнеопасными.

В 1930 г. советский инженер В. П. Денисович разработал угольный метод извлечения иода из нефтяных вод, и этот метод довольно долго был основой советского 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^{-} .

Большие дозы элементного иода опасны: доза 2—3 г смертельна. В то же время в форме иодида допускается прием внутрь намного больших 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 получают исключительно четкие рентгеновские снимки отдельных участков тканей и органов.

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

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

ИОД И СТЕКЛО. Иод применяют для изготовления специального поляроидного стекла. В стекло (или пластмассу) вводят кристаллики солей иода, которые распределяются строго закономерно. Колебания светового луча не могут проходить через законномерные поляризаторы. 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 водное 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 Днепрпетровск); получали иод из золы черноморской водоросли филлофоры; за годы первой мировой войны на этом заводе было добыто 200 кг иода;
- если грозное 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 откочки 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 мало, именно воздух — практически единственный и неисчерпаемый источник ксенона. Неисчерпаемый — потому, что почти весь ксенон возвращается в атмосферу.

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

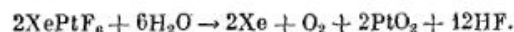
Ксенон вступает в реакции

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, ставлись опы-

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

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



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

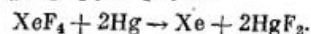
* Интервью с Н. Бартлеттом напечатано в первой книге, после статьи «Фтор».

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:

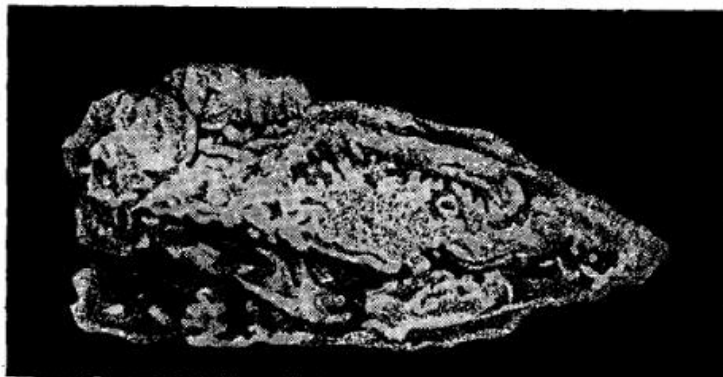


Платина тоже фторируется этим веществом, но только растворенным во фтористом водороде.

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

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

Так выглядит кристаллический дифторид ксенона



и при повышении давления до 35 атм начинается самопроизвольная реакция.

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

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

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

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

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

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

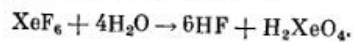
Созданы из фторидов

Заставить ксенон вступить в реакцию без участия фтора (или некоторых его соединений) пока не удалось. Все известные ныне соединения ксенона получены из его фторидов. Эти вещества обладают повышенной реакционной способностью. 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 м³ ксенона нужно переработать 11 млн. м³ воздуха.

Соответствующая трехокиси неустойчивая кислота шестивалентного ксенона H_2XeO_6 образуется в результате гидролиза XeF_6 при 0° С:



Если к продуктам этой реакции быстро добавить $\text{Ba}(\text{OH})_2$, выпадает белый аморфный осадок BaXeO_6 . При 125° С он разлагается на окись бария, ксенон и кислород. Получены аналогичные соли — ксенонаты аммония, натрия, лития, кальция и калия.

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

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

Окисел, соответствующий высшей кислоте ксенона, получают при взаимодействии Na_4XeO_6 с охлажденной безводной серной кислотой. Получается уже упоминавшаяся четырехокись ксенона XeO_4 . Ее молекула построена в виде тетраэдра с атомом ксенона в центре. Вещество это нестойко. При температуре выше 0° 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.

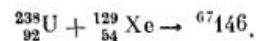
Окислительные свойства соединений ксенона, прежде всего того же дифторида, уже широко используют в лабораторной практике и несколько уже — при синтезе новых практически важных веществ. В частности, с помощью соединений ксенона получают некоторые медицинские препараты, например 5-фторурацил. Но, как говорится,

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:



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 пучки ксенона ускорялись и «обдирались» — теряли электроны в большом циклотроне, а затем по монопроводу 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 под, а затем — в ксенон.

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

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

ЕСТЬ И ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. Сообщения о новых соединениях ксенона в наши дни появляются регулярно. И немногие из этих соединений становятся популярными даже среди химиков. Исключение составил, пожалуй, лишь впервые полученные в 1975 г. соединения, в которых есть связь ксенон — азот, да ксенонорганические соединения, такое, например: $CF_3-Xe-CF_3$. 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 несколько 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 шутивого тона и некоторых явно литературных преувеличений, это жизнеописание можно смело принять за «роман без вранья». Не беспредметен разговор о «голубой крови» цезия — впервые он был обнаружен по двум ярким линиям в синей области спектра и латинское слово «caesius», от которого произошло его название, означает небесно-голубой. Неоспоримо утверждение о том, что цезий практически последний в ряду щелочных металлов. Правда, еще Менделеев предусмотрительно оставил в своей таблице пустую клетку для «экацезия», который должен был следовать в I группе за цезием. И этот элемент (франций) в 1939 г. был открыт. Однако франций существует лишь в виде быстро распадающихся радиоактивных изотопов с периодами полураспада в несколько минут, секунд или даже тысячных долей секунды. Наконец, правда и то, что цезий применяется в некоторых важнейших областях современной техники и науки.

Распространенность цезия в природе и его производство

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

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

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

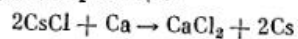
Современные методы извлечения цезия из поллуцитов основаны на предварительном сплавлении концентратов с избытком извести и небольшим количеством плавико-

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

Из лепидолитов цезий извлекается вместе с рубидием попутно, как побочный продукт производства лития. Лепидолиты предварительно сплавляют (или спекают) при температуре около $1000^\circ C$ с гипсом или сульфатом калия и карбонатом бария. В этих условиях все щелочные металлы превращаются в легко растворимые 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 Акспилея, до сих пор остающемся наиболее распространенным, хлорид цезия восстанавливают металлическим кальцием в вакууме,

причем реакция



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

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

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

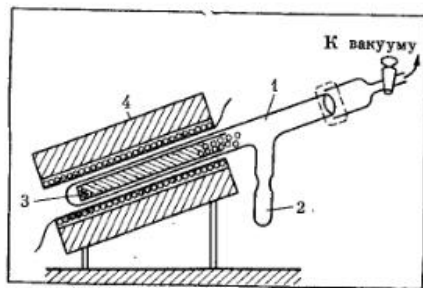


Схема прибора Аксинья для получения металлического цезия восстановлением его хлорида

1 — стеклянная трубка длиной 30—35 см; 2 — натрубок для сбора металлического цезия (по окончании процесса отгнавается); 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 ¹³³Cs. 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.

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

Химическая активность цезия необычайна. Он очень быстро реагирует с кислородом и не только моментально воспламеняется на воздухе, но способен поглощать малейшие следы кислорода в условиях глубокого вакуума. Воду он бурно разлагает уже при обычной температуре; при этом выделяется много тепла, и вытесняемый из воды водород тут же воспламеняется. Цезий взаимодействует даже со льдом при -116°C . Его хранение требует большой 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°C разрушает стекло и фарфор. Гидриды и дейтериды цезия легко воспламеняются на воздухе, а также в атмосфере фтора и хлора. Неустойчивы, а иногда огнеопасны и взрывчаты соединения цезия с азотом, бором, кремнием и германием, а также с окисью углерода. Галогениды цезия и цезиевые соли большинства кислот, напротив, очень прочны и устойчивы. Активность исходного цезия проявляется у них разве только в хорошей растворимости подавляющего большинства солей. Кроме того, они легко превращаются в более сложные комплексные соединения.

Сплавы и интерметаллические соединения цезия всегда сравнительно легкоплавки.

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

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

Где применяется цезий

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

Прежде всего он нашел применение в радиотехнике. Вакуумные фотоэлементы со сложным серебряно-цезиевым фотокатодом особенно ценны для радиолокации: они чувствительны не только к видимому свету, но и к невидимым инфракрасным лучам и, в отличие, например, от селеновых, работают без инерции. В телевидении и звуковом кино широко распространены вакуумные сурьмяно-цезиевые фотоэлементы; их чувствительность даже после 250 часов работы падает всего на 5–6%, они надежно работают в интервале температур от -30° до $+90^\circ\text{C}$. 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 неонном).

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 (ортоостаннаты) 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°C 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 относятся, в частности, медицина. Изотопом ^{137}Cs , образующимся во всех атомных реакторах (в среднем из 100 ядер урана 6 ядер ^{137}Cs), интересовались специалисты в области рентгенотерапии. Этот изотоп разлагается сравнительно медленно, теряя за год только 2,4% своей исходной активности. Он казался пригодным для лечения злокачественных опухолей, поскольку имеет определенные преимущества перед радиоактивным кобальтом-60: более длительный период полураспада (26,6 года против 5,27) и в четыре раза менее жесткое гамма-излучение. В связи с этим приборы на основе ^{137}Cs долговечнее, а защита от излучения менее громоздка. Впрочем, эти преимущества становятся реальными лишь при условии абсолютной радиохимической чистоты ^{137}Cs , отсутствия в

нем 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 поллудит, 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 поллудите 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 Гап исследовали один из самых тяжелых минералов — тяжелый шпат BaSO_4 . Им удалось выделить неизвестную раньше «тяжелую землю», которую потом назвали баритом (от греческого $\beta\alpha\rho\omicron\varsigma$ — 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 Гапа. Еще алхимики прокалывали 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

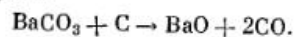
В земной коре содержится 0,05% бария. Это довольно много — значительно больше, чем, скажем, свинца, олова, меди или ртути. В чистом виде в земле его нет: барий активен, он входит в подгруппу щелочноземельных металлов и, естественно, в минералах связан достаточно прочно.

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.

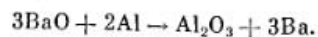
Знаменитый польский писатель-фантаст и философ Станислав Лем в своей книге «Сумма технологий» высказал мысль, что природа — вовсе не такой уж гениальный конструктор, каким ее хотят представить многие ученые. Возможно, что это и так, но природе нельзя отказать в одном — в большой придирчивости. Так, создавая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

Чистый барий и баритовая вода

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

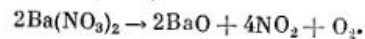


Затем смесь BaO с алюминиевым порошком нагревают в вакууме до 1250° С. Пары восстановленного бария конденсируются в холодных частях трубы, в которой идет реакция:



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

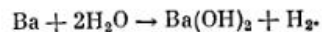
Получить окись бария простым прокаливанием витерита трудно: витерит разлагается лишь при температуре выше 1800° С. Легче получать BaO, прокаливая нитрат бария Ba(NO₃)₂:



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

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

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



Водный раствор гидрата окиси бария называют баритовой водой. Эту «воду» применяют в аналитической химии для определения CO₂ 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 (газоплотитель).

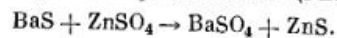
Польза бариевых солей

Важнее оказались соединения бария. Так, карбонат бария BaCO₃ добавляют в стекловую 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:



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.

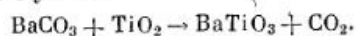
При бурении глубоких нефтяных и газовых скважин используется в качестве буровой жидкости взвесь сернокислого бария в воде.

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 «сегнетоэлектрики») получили от имени французского аптекаря Сеньета, открывшего около 1655 г. двойную калиево-натриевую соль винной кислоты. Сеньет и не думал, что его соль обладает какими-то особыми физическими свойствами, в течение многих лет ее применяли только как слабительное. И лишь в 1918 г. американский физик Андерсон обратил внимание на то, что при температуре от -15 до $+22^\circ C$ эта соль имеет необычно большую диэлектрическую проницаемость. Тогда и родилось понятие о новом классе веществ, называемых теперь сегнетоэлектриками.

В 1944 г. этот класс пополнился титанатом бария, сегнетоэлектрические свойства которого были открыты советским физиком Б. М. Вулом. Особенность титаната бария состоит в том, что он сохраняет сегнетоэлектрические свойства в очень большом интервале 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 $+125^\circ C$. Это обстоятельство, а также большая механическая прочность и влагостойкость титаната бария способствовали тому, что он стал одним из самых важных сегнетоэлектриков. Получить его сравнительно просто. Витерит $BaCO_3$ при $700-800^\circ C$ реагирует с двуокисью титана TiO_2 , получается как раз то, что нужно:



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

На вопрос, найдет ли этот скромный элемент № 56 какое-либо новое применение в народном хозяйстве, сейчас, пожалуй, ответить 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...

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

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

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

СОВМЕСТНОЕ ИЗОБРЕТЕНИЕ. При всех достоинствах бариевой каши назвать ее вкусной — трудно. А если обследование желудка предстоит сделать у маленького пациента? На этот случай изобретена специальная бариево-шоколадная помадка. Кроме шоколада и сульфата бария в ее рецептуру входят стуженное 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 $Ba[Pt(CN)_6]$ покрывают светящиеся экраны приборов. Под действием рентгеновских или гамма-лучей кристаллы этой соли начинают ярко светиться желто-зеленым цветом. В-третьих, соединения бария используют в качестве 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 мышметалл — «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 металлы 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), металл лантан постепенно окисляется до гидроксида $\text{La}(\text{OH})_3$ — основание средней силы, что опять-таки характерно для металла «среднячка».

Что еще можно сказать о химических свойствах лантана? В кислороде при нагревании до 450°C он сгорает ярким пламенем (при этом выделяется довольно много тепла). Если же прокалить 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 — истории лантана.

По распространенности в природе, по масштабам производства, по широте использования лантан уступает своему ближайшему аналогу — первому из лантаноидов «Родовначальник» 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 диодима, оказавшегося смесью двух редкоземельных элементов — празеодима и неодима



В 1803 г. 24-летний шведский химик Йеспс 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 Эрдмани нашел в Норвегии новый минерал и назвал его в честь своего учителя Мозандера — мозандеритом. Из этого минерала также были выделены две редкие земли — цериевая и новая.

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

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: $(\text{PЗЭ}) \text{PO}_4$. Она означает, что монацит — фосфат редкоземельных элементов (PЗЭ). Обычно в монаците 50—68% окислов PЗЭ и 22—31,5% P_2O_5 . А еще в нем до 7% двуокиси циркония, 10% (в среднем) двуокиси тория и 0,1—0,3% урана. Эти цифры со всей очевидностью показывают, почему так тесно переплелись пути редкоземельной и атомной промышленности.

Смешанный металл редких земель — 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 россыли 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 россыли Австралии.

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

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

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

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

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

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

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

В конечном счете обычно получают хлорид лантана LaCl_3 . Электролиз расплавленного хлорида дает лантан чистотой до 99,5%. Еще более чистый лантан (99,79% и выше) получают 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 бо-

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

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

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

Но вернемся к лантану.

Коротко о применении лантана и его соединений

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

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

Намного шире используют окись лантана La_2O_3 . Этот белый аморфный порошок, нерастворимый в воде, но растворимый в кислотах, стал важным компонентом оптических стекол. Фотообъективы знаменитой фирмы «Кодак» содержат от 20 до 40% La_2O_3 . Благодаря добавкам лантана удалось уменьшить размеры объектива при той же светосиле, намного улучшить качество цветной съемки. Известно, что во время второй мировой войны лантановые стекла применяли в полевых оптических приборах. Лучшие отечественные фотообъективы, например «Индустар-6113», 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 «фитнсы» 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 частности. Что же касается числа участников, то в разных играх разное число игроков, 14 — в пределах нормы...

Правда, было время, когда в эту «команду» рекомендовали почти полсотни кандидатов. Число открываемых лантаноподобных элементов росло с катастрофической быстротой. В составленном профессором Н. А. Фигуровским списке ложно открытых элементов больше всего 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 своеобразием 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-

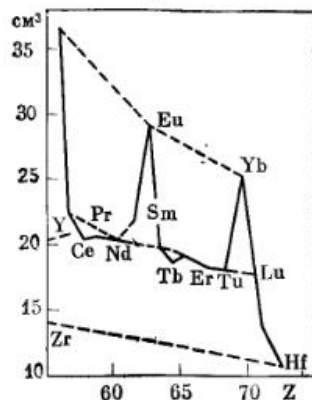
ряд атомного ядра. Тогда стало ясно, что между лантаном и танталом могут поместиться всего 15 элементов, причем последний должен быть аналогом циркония. Этот элемент — гафний — был открыт Костером и Хевеши в 1923 г. Последний (по атомным номерам) лантаноид, лютеций, был обнаружен раньше — в 1907 г.

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 логи-



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

кой, заполняют здесь не предпоследнюю, а третью снаружи оболочку, благо на ней есть вакансии. Согласно формуле $n_e = 2N^2$, 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.

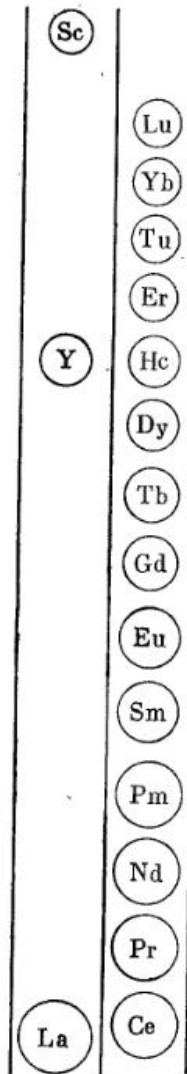
Как и положено элементам III группы, лантаноиды обычно трехвалентны. Но некоторые из них могут проявлять и другую валентность: церий, празеодим и тербий — 4+; самарий, европий и иттербий — 2+.

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 спадающей 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 деления редкоземельных элементов на две подгруппы — цериевую и иттриевую. В первую входят лантан и лантаноиды от церия до гадолиния, во вторую — итрий 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, прибавь электронов должна была бы увеличить размеры атома в целом. Или, если отбросить наружные электроны, число которых может быть неодинаковым, такая же закономерность должна наблюдаться в размерах трехвалентных ионов лантана и его команды.

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

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

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

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

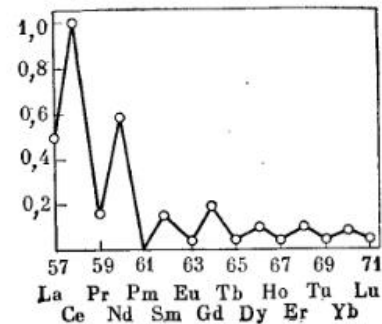
О минералах редких земель

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% окиса 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 эле-

менты 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 организа-

мов, стоящих на других ступенях лестницы эволюции. Еще в середине 30-х годов советский ученый А. А. Дробков исследовал влияние редких земель на разные растения. Он экспериментировал с горохом, реной 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 апалогично: «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 мшметалла 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. Хромошкелевые стали трудно прокатывать — всего 0,03% мшметалла, 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% мшметалла. 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 стекловидной — как красители и как вещества, придающие стеклу специфические свойства. Разнообразно применение лантаноидов в атомной технике и связанных с нею отраслях. Но об этом — позже, в разделах, посвященных каждому из лантаноидов. Укажем только, что даже созданный искусственно прометий нашел применение: энергию распада прометия-147 используют в атомных электрических батареях. Одним словом, время безработицы редкоземельных элементов закончилось давно и бесповоротно.

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

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

РЕАКТОРНЫЙ ЯД. Природный лантан состоит из двух изотопов с массовыми числами 138 и 139, причем первый (его доля всего 0,089%) радиоактивен. Он распадается путем α -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 оксидам 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°C . В чистом виде многие из этих «земель» редки и поныне. Но о редкости редкоземельных элементов в земной коре говорить уже не приходится...

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

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

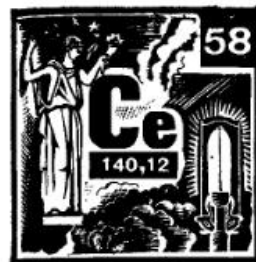
«НОВАЯ ИСТОРИЯ». В истории лантана и лантаноидов можно выделить два отрезка времени, особенно насыщенных открытиями и спорами. Первый из них относится к концу XIX в., когда лантаноиды открывали и «закрывали» так часто, что в конце концов

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 гольмью, 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 $\text{La} - \text{La}$. С сульфидом все объясняется еще проще. Это вещество обладает высокой электропроводностью, что заставляет полагать наличие в нем ионов La^{2+} 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 Нортеном. 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. Альдебаранский же, названный в честь Альдебарана — главной звезды созвездия Тельца, оказался идентичен открытому несколькими месяцами раньше иттербием, а каспией (в честь созвездия Кассиопеи) тоже за несколько месяцев до Ауэра фон Вельсбаха открыл француз Урбен и назвал лютецием...

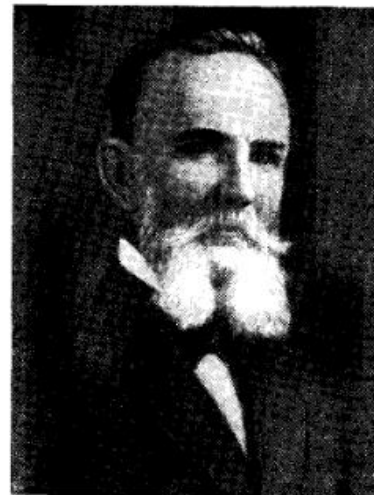
Ауэр фон Вельсбах был не только очень требовательным к себе исследователем. Та сторона научной работы, которую ныне называют «связью с производством» или «внедрением», у него была организована значительно лучше, чем у многих его коллег и современников. Не удивительно, что именно он в 1884 г. взял патент 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 потему, что сетчатые ауэровские колпачки были пропитаны оксидами тория и церия. (Заметим, что пропитка чистой окисью тория мало что давала.)

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

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

Американский химик Уильям Франсис 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 ураносодержащих минералов. Менее известно, что этот же ученый успешно работал и в области редких земель. Он первым получил элементный церий в компактном виде

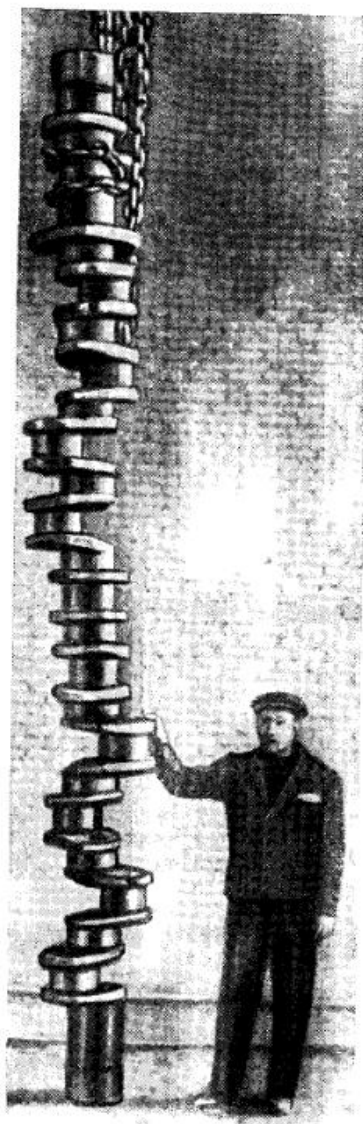


темно-рыжие камешки, из которых высекают искры мальчишки. Кремни, которые мы покупаем в табачных киосках, это хрупкие светлые столбики из пиррофорного сплава железа с редкоземельными металлами, среди которых больше всего церия. Тот же сплав работает в трассирующих снарядах. Сделанная из него специальная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

Церий в металлургии

В современной технике широко используют способность церия (как и других лантаноидов) модифицировать сплавы на основе железа, магния, алюминия, меди, вольфрама, 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 ковальной стали исследовали несколько лет назад в Центральной заводской лаборатории Челябинского тракторного завода. Вот один из выводов, сделанных в результате этого исследования. «Размер вводимых добавок церия определяется составом стали. Чем больше легирована сталь, тем меньше оптимальная величина добавок церия. Для ответственной отливки 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 выше 0,1%, т. е. перехода от микро- к макролегированию стали».

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

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

чения, 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 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — считают перспективным катализатором для серноокислого производства. Он намного ускоряет реакцию окисления сернистого ангидрида в серный.

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

Еще раньше керамику с добавкой редких земель пытались использовать в качестве теплозащиты в атомных реакторах. Здесь пути церия и его аналогов разошлись. Если соединения других 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 стекольной промышленности. Его двуокись вводят в стекло как осветлитель и иногда как светло-желтый краситель. То же вещество — основной компонент полирита, самого эффективного порошка для полировки оптического и зеркального стекла. Полирит — коричневатый порошок, состоящий из окислов редкоземельных элементов. Окиси церия в нем не меньше 45%. Известно, что с переходом на полирит качество полировки значительно улучшилось. На заводе им. Ф. Э. Дзержинского, например, выход первосортного зеркального стекла после перехода на полирит увеличился в 10 раз! Выросла и производительность конвейера — за то же время полирит снимает примерно вдвое больше материала, чем другие полирующие порошки.

Двойная валентность

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

В сухом воздухе церий воспламеняется при 320°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 усло-

виях 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 4f-подоболочки электроны переходят на 5d-подоболочку. Если до сжатия металл состоял из ионов Ce^{3+} и электронов, то теперь в электронном облаке находятся четырехвалентные ионы.

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

ИЗОТОПЫ ЦЕРИЯ. Природных изотопов церия четыре: три стабильных с массовыми числами 136, 138 и 140, а вот четвертый изотоп этого элемента — церий-142 — многие исследователи считают слабо радиоактивным, рассматривая его как альфа-излучатель с огромным (порядка 10^{13} 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 *δίδυμος*, что означает — близнец, парный. Дидим оказался двумя близнецами; в 1882 г. после скрупулезного спектроскопического исследования

оксида 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 оксидной 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_2O_3 с молекулярной массой 402,5.

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

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

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

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

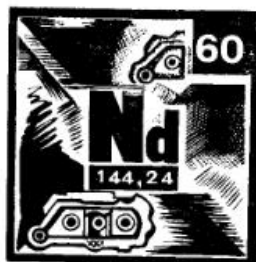
Очевидно, что получить соединения четырехвалентного празеодима довольно сложно, намного сложнее, чем аналогичные соединения церия, и все-таки сходство этих двух элементов очень велико. В то же время празеодим очень похож и на другой соседний элемент — неодим. Константы и свойства большинства соединений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

Поскольку оба соседа элемента № 59 по периодической системе распространены значительно больше, чем он, то и применяют его намного реже 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 используются 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 подид — сиреневого. Последний, правда, на свету разлагается и буреет — выделяется элементный иод. Нерастворимый в воде, а на холоде и в кислотах, трифторид неодима окрашен в розовый цвет, сульфид Nd_2S_3 — в зеленый, карбид — в коричнево-золотистый, а гексаборид NdB_6 — в синий. Не потому ли стеклам, содержащим не менее 4,3% окиси неодима, свойствен «александритовый эффект»? Как и этот драгоценный камень, неодимовое стекло меняет окраску в зависимости от освещения. Художественные изделия из сортового неодимового стекла советского производства не раз с успехом демонстрировались на международных выставках.

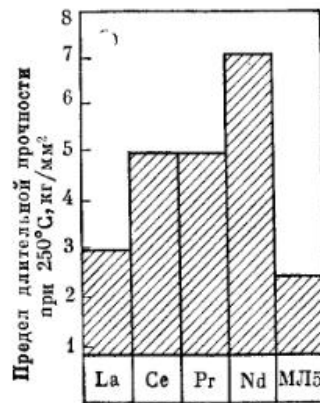
Неодимовое стекло используют не только для изготовления красивых ваз и художественных изделий. Применяется оно и в лазерной технике. Ион Nd^{3+} дает лазерное излучение в инфракрасной области спектра. Для специальных стекол получают окись неодима чрезвычайно высокой чистоты — 99,996% Nd_2O_3 .

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 входит 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 $NdAl_3$ 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 метрансурановых 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 Корнэлл 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 радионуклидных стимуляторах сердечной деятельности, слуховых аппаратах и часах.

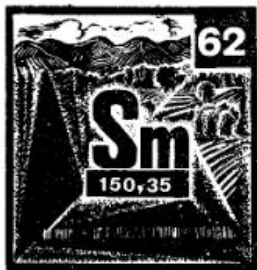
В прометиевой атомной батарее происходит двукратное преобразование энергии. Сначала излучение прометия заставляет светиться специальный люминесцирующий состав (фосфор), а эта световая энергия преобразуется в электрическую в кремниевом фотоэлементе. На одну батарейку расходуется всего 5 мг окиси прометия-147.

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

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



САМАРИЙ



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

Иное утверждают авторы популярной книги «От водорода до...?» П. Р. Таубе и Е. И. Руденко: «В середине прошлого века на Алтае и Урале

смотрителем горного округа округа был инженер В. Е. Самарский. Особыми талантами он не отличался. Однажды рабочие принесли ему пайденный в Ильменских горах неизвестный минерал очень красивого бархатно-черного цвета. Присутствовавший при этом угодливый чиновник предложил назвать минерал в честь смотрителя горного округа самарским. «Находчивость» чиновника была одобрена, минерал «окрещен» и вошел в коллекцию... По названию минерала, в котором был открыт новый элемент, Лекок де 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 обстоит 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 «ильменная кислота» Германа всего лишь смесь пятиокиси ниобия с трехокисью вольфрама. Поэтому оба предлагав-

шихся прежде названия минерала он считал неприемлемыми, неправильными.

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

Так или иначе первая глава истории элемента самария связана с Россией. Вторая — с Францией. В 1878 г. французский химик Делафонтен выделял 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 лишней раз подчеркивая, что тот получен из самарскита. Произошло это в 1879 г.

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

гими редкоземельными элементами, прежде всего с неодимом и празеодимом.

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

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

Но не всегда самарий полезен.

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

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

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

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

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

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

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

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

ЕВРОПИЙ



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В 1886 г. французский химик Демарсе 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.

Демарсе 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 повую землю. А через два года после смерти Мариньяка был впервые получен 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 — юрий, 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 преобразуют 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 при-



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

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

Столь большое сечение захвата 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 помещают 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 используется как один из компонентов железо-иттриевых ферритов. Люминофоры с окисульфидом гадолиния позволяют получать наиболее контрастные рентгеновские снимки. Молибдат гадолиния — компонент галлий-гадолиниевых гранатов. Эти материалы представляют большой интерес для оптоэлектроники. А селенид гадолиния Gd_2S_3 обладает полупроводниковыми свойствами.

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

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

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

ТЕРБИЙ



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

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

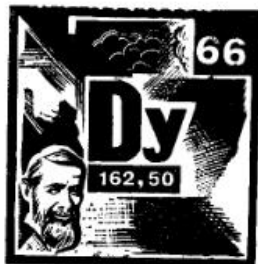
Своеобразны магнитные свойства тербия: при обычных условиях он — парамагнетик, но при охлаждении до -54°C и ниже приобретает ферромагнитные свойства. В остальном же этот металл достаточно зауряден: серебристо-белого цвета, при нагревании покрывается окисной пленкой...

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

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

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

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



ДИСПРОЗИЙ

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

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

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

Практическое применение диспрозия, естественно, пока ограничено. В небольших количествах диспрозий и некоторые его соединения входят в состав фосфоров, магнитных сплавов, специальных стекол. Специалисты считают, что в будущем этот элемент может быть использован в радиоэлектронике и химической промышленности (в качестве катализатора).

В литературе встречались сообщения о диспрозиевых добавках (вместе с эрбием и самарием) к сплавам на основе циркония. Такие сплавы намного лучше, чем чистый цирконий, поддаются обработке давлением. Сообщалось также о легировании 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 чистой более 99,99%.

Для соединений элемента № 67, элемента рассеянного и редкого, характерна желтая окраска различных оттенков. Пока эти соединения используют только в исследовательских целях.

Правда, несколько лет назад в печати промелькнуло сообщение, что ион Ho^{3+} может быть употреблен для возбуждения лазерного излучения в инфракрасной области (длина волны 2,05 мкм). Но подобными же свойствами обладают ионы других лантаноидов — разница лишь в длине излучаемых волн.

Гольмий — идеальный парамагнетик, но подобные магнитные свойства и у большинства редкоземельных элементов.

Моноизотопность природного гольмия (весь он состоит из атомов с массовым числом 165) тоже не делает элемент № 67 уникальным. Установлено, что соединения гольмия можно использовать в качестве катализаторов, но и другим лантаноидам свойственна каталитическая активность...

Таким образом, получается, что пока элемент № 67 «не нашел своего лица».

Как считают большинство историков науки, гольмий открыт шведским химиком Клеве в 1879 г. Клеве, продолжая разделять компоненты окиси иттрия, выделил из окиси эрбия аналогичные соединения иттербия, тулия и гольмия. Правда, в те же годы (1878—1879) швейцарец Сорэ

Профессор Упсальского университета, шведский химик и спектроскопист Пер-Тедор Клеве (1810—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 радионуклиды гольмия пока не нашли.

ЭРБИЙ



Оксид эрбия Карл Мозандер выделил из иттриевой земли в 1843 г.

Впоследствии эта розовая окись стала источником, из которого «почерпнули» еще два новых редкоземельных элемента — иттербий и тулий.

Кроме розовой окраски большинства соединений, в том числе окиси Er_2O_3 , эрбий почти ничем не отлича-

ется 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 .

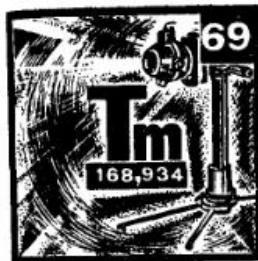
Основная область применения эрбия сегодня — это изготовление сортового окрашенного стекла. Кроме того, стекла, в составе которых есть эрбий, отлично поглощают инфракрасные лучи.

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 $8,6 \text{ К}$ переходит в сверхпроводящее состояние, а при $0,9 \text{ К}$ 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 $8 \cdot 10^{-3} \%$. По тугоплавкости тулий второй среди лантаноидов: температура его плавления $1550\text{--}1600^\circ \text{С}$ (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 Мэв — миллионами электронвольт).

На основе этого изотопа были созданы компактные рентгенопросвечивающие установки, имеющие массу преимуществ перед обычными рентгеновскими аппаратами. В отличие от них тулиевые аппараты не нуждаются в электропитании, они намного компактнее, легче, проще по конструкции. Миниатюрные тулиевые приборы пригодны для рентгенодиагностики в тех тканях и органах, которые трудно, а порой и невозможно просвечивать обычными рентгеновскими аппаратами.

Гамма-лучами тулия просвечивают не только живые ткани, но и металл. Тулиевые гамма-дефектоскопы очень

удобны для просвечивания тонкостенных деталей и сварных швов. При работе с образцами толщиной не больше 6 мм эти дефектоскопы наиболее чувствительны. С помощью тулия-170 были обнаружены совершенно незаметные письмена и символические знаки на бронзовой прокладке ассирийского шлема IX в. до н. э. Шлем обернули фотопленкой и стали просвечивать изнутри мягкими гамма-лучами тулия. На проявленной пленке появились стертые временем знаки...

Кроме дефектоскопов, препараты тулия-170 используют в приборах, называемых мутнометрами. По рассеянию гамма-лучей этими приборами определяют количество взвешенных частиц в жидкости.

Для тулиевых приборов характерны компактность, надежность, быстрое действие. Единственный их недостаток — сравнительно малый период полураспада тулия-170. Но тут уж, как говорится, ничего не попишешь.

Исследовательские приборы и аппаратура с радиоактивным тулием в нашей стране выпускаются уже больше двадцати лет. Они надежно служат науке и практике. Правда, кроме тулия-170 и в меньшей мере тулия-171, радиоактивные изотопы тулия (а всего их известно 24, с массовыми числами от 152 до 176) на практике не используются.

В 1981 г. на нейтроннодефицитных изотопах тулия и лютеция был открыт новый вид радиоактивного распада — протонный распад из основного состояния. Но вряд ли эти изотопы и это явление принесут практическую пользу кому-нибудь, кроме физиков.

ИТТЕРБИЙ



И снова элемент, о котором почти нечего рассказывать. Если шведскому местечку Иттербю повезло в том смысле, что его название запечатлелось в именах четырех химических элементов, то сами эти элементы, исключая иттрий, можно отнести к разряду наименее интересных. Иттербию, правда, свойственны некоторые отклонения от редкоземельного стандарта.

В частности, он способен проявлять валентность 2+, и это помогает выделить иттербий из природной редкоземельной смеси.

Из всех лантаноидов он больше всего похож на европий: малый атомный объем и атомный радиус, пониженные (по сравнению с другими лантаноидами) плотность и температура плавления — все это свойственно европию и иттербию. Зато электропроводность у иттербия почти втрое больше, чем у других лантаноидов, включая европий.

Оксид иттербия и его соли — белого цвета.

Практическое применение этого элемента ограничено некоторыми специальными сплавами, главным образом на алюминиевой основе. Кроме того, смесь оксидов иттербия и иттрия добавляют в огнеупоры на основе двуокиси циркония. Такая добавка стабилизирует свойства огнеупоров.

Открыт иттербий в 1878 г. Мариньяком в оксиде эрбия.

Коротко об изотопах иттербия. Всего их известно 27, с массовыми числами от 152 до 178; стабильных, существующих в природе, изотопов у этого элемента семь, самый распространенный — иттербий-174. Радиоактивные изотопы иттербия нашли применение в медицинских исследованиях. Комплексное соединение иттербия-169 с этилендиаминтетрауксусной кислотой помогает медикам диагностировать на ранней стадии опухоли головного мозга, а также исследовать функции почек. Считается, что такая «метка» дает меньшую лучевую нагрузку на организм, чем обычно применяемые для тех же целей радиоактивные изотопы йода и ртути.

ЛЮТЕЦИЙ



А это старушка, седая и строгая,
Которая доит корову безрогую,
Лягнувшую старого пса без хвоста,
Который за шиворот треплет kota.
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 итриевой земли,

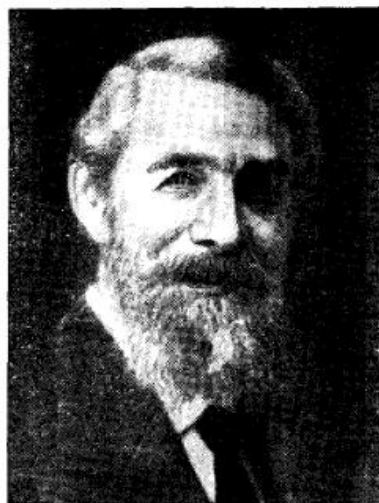
которая открыта Экебергом в 1797 г. в минерале гадолините.

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 $9,849 \text{ г/см}^3$), самый тугоплавкий (температура плавления $1700 \pm 50^\circ \text{C}$), самый, пожалуй, труднодоступный и один из самых дорогих. Во время кризиса, охватившего капиталистические страны в 70-х годах, цены на золото мало того что выросли, они еще и колебались в очень широких пределах. Но вот что интересно: всегда и при всех обстоятельствах, при всех скачках цен на золото лютеций оставался дорожке, 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 $0,99 \text{ \AA}$. 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 нейтрондефицитный 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, Демарсе 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, наверно, 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: острангия (Брейтхаупт, 1825), нория (Сванберг, 1845), джаргония (Сорби, 1869), нигрия (Чарч, 1869), эвксения (Гофман и Прадтль, 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 рентгено-спектральному 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 громоздки, 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, напомним, ее называют поперечным сечением захвата) измеряется в барнах. У чистого циркония сечение захвата равно 0,18 барна, а у чистого гафния — 120 барн. Примесь 2% гафния повышает сечение захвата циркония в 20 раз, и именно поэтому цирконий, предназначенный для реакторов, должен содержать не более 0,01% гафния. В природных же соединениях циркония содержание гафния обычно больше 0,5%. Разделение этих элементов стало необходимым хотя бы ради циркония...

В 1949 г. в США был разработан достаточно эффективный процесс разделения циркония и гафния методом жидкостной экстракции. В 1950 г. этот процесс внедрили на заводе, а с января 1951 г. была налажена систематическая выплавка циркония «реакторной чистоты». Гафний в форме гидроокиси, получаемой в процессе разделения, представлял собой вначале 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, паровоздушных 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 монооксида SiO . Если ту же смесь нагревать в присутствии воздуха, продукты реакции наряду с углеродом будут содержать азот и называться карбонитридами.

Карбиды и карбонитриды охлаждают, разбивают на куски и загружают в шахтную печь. Там при температуре около 500° 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 комплексов 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 за-

тем смешивают с метилизобутилкетон (МИБК), насыщенным роданистоводородной кислотой $HCNS$. При таких условиях соединения гафния растворяются в МИБК лучше, чем соответствующие соединения циркония, и гафний концентрируется в органической фазе. Процесс многократно повторяют и получают водный раствор соединений циркония и раствор соли гафния в органическом растворителе. Но и в последнем есть примесь циркония. Чтобы извлечь его, органическую фазу промывают раствором HCl , а затем экстрагируют гафний раствором H_2SO_4 . Из сернокислого раствора гафний осаждают в виде гидроксида, 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 тетрапюид, который затем разлагают при высокой температуре.

Весь получаемый в наше время гафний — это побочный 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 возможности 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 циркониях обычно составляет 0,5—2,0%, но в циркониях из Нигерии оно часто превышает 5%. Поэтому нигерийские цирконовые концентраты в три раза дороже рядовых. Цирконом богаты прибрежные отдели 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 ковкости 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 И. 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 цирконовая земля. — Ты олово? — Я содержу олово, но очень мало. — Ты тантал? — Я с ним родствен, — отвечал он, — но я растворяюсь в едком кали и осаждаюсь из него желто-коричневым. — Ну что же ты тогда за дьявольская вещь? — спросил я. Тогда мне показалось, что он ответил: мне не дали имени. Между прочим, я не вполне уверен, действительно ли я это слышал, потому что он был справа от меня, а я очень плохо слышу на правое ухо. Так как твой слух лучше моего, то я тебе шлю этого сорванца назад, чтобы учинить ему новый вопрос...».

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 $16,6 \text{ г/см}^3$ (заметим, что для перевозки кубометра тантала понадобилось бы шесть трехтонных грузовиков).

Высокая прочность и твердость сочетаются в нем с отличными пластическими характеристиками. Чистый тантал хорошо поддается механической обработке, легко штампуется, перерабатывается в тончайшие листы (толщиной около $0,04 \text{ мм}$) и проволоку. Характерная черта тантала — его высокая теплопроводность. Но, пожалуй, самое важное физическое свойство тантала — тугоплавкость: он плавится почти при 3000°C (точнее, при 2996°C), уступая в этом лишь вольфраму и рению.

Когда стало известно, что тантал весьма тугоплавок, у ученых возникла мысль использовать его в качестве материала для нитей электроламп. Однако уже спустя несколько лет тантал вынужден был уступить это поприще еще более тугоплавкому и не столь дорогому вольфраму.

В течение еще нескольких лет тантал не находил практического применения. Лишь в 1922 г. его смогли использовать в выпрямителях переменного тока (тантал, покрытый окисной пленкой, пропускает ток лишь в одном направлении), а спустя еще год — в радиолампах. Тогда же началась разработка промышленных методов получения этого металла.

Первый промышленный образец тантала, полученный одной из американских фирм в 1922 г., был величиной со спичечную головку. Спустя двадцать лет та же фирма ввела в эксплуатацию специализированный завод по производству тантала.

Как тантал разлучают с ниобием

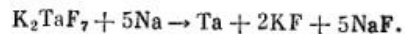
Земная кора содержит всего лишь 0,0002% Ta, но минералов его известно много — свыше 130. Тантал в этих минералах, как правило, неразлучен с ниобием, что объясняется чрезвычайным химическим сходством элементов и почти одинаковыми размерами их ионов.

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:



Конечный продукт реакции — порошкообразный тантал, который затем спекают. В последние два десятилетия

стали применять и другие методы обработки порошка — дуговую или индукционную плавку в вакууме и электронно-лучевую плавку.

На службе химии

Несомненно, самое ценное свойство тантала — его исключительная химическая стойкость: в этом отношении он уступает только благородным металлам, да и то не всегда.

Тантал не растворяется даже в такой химически агрессивной среде, как царская водка, которая без труда растворяет и золото, и платину, и другие благородные металлы.

О высочайшей коррозионной стойкости тантала свидетельствуют и такие факты. При 200°С он не подвержен коррозии в 70%-ной азотной кислоте, в серной кислоте при 150°С коррозии тантала также не наблюдается, а при 200°С металл корродирует, но лишь на 0,006 мм в год.

К тому же тантал — металл пластичный, из него можно изготавливать тонкостенные изделия и изделия сложной формы. Неудивительно, что он стал незаменимым конструкционным материалом для химической промышленности. Танталовую аппаратуру применяют в производстве многих кислот (соляной, серной, азотной, фосфорной, уксусной), брома, хлора, перекиси водорода. На одном из предприятий, использующих газообразный хлористый водород, детали из нержавеющей стали выходили из строя уже через два месяца. Но, как только сталь была заменена танталом, даже самые тонкие детали (толщиной 0,3–0,5 мм) оказались практически бессрочными — срок службы их увеличился до 20 лет.

Из всех кислот лишь плавиковая способна растворять тантал (особенно при высокой температуре). Из него изготавливают змеевики, дистилляторы, клапаны, мешалки, азотаторы 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, пшатели — 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 спишивают тетради, надежно соединяют кровеносные сосуды. Сетки из тантала применяют при изготовлении глазных протезов. Нитями из этого металла заменяют сухожилия и даже спишивают 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...

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, коррозионноустойчивых, 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 полезной 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 припайки 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 конденсата необходимо переработать до 3 тыс. т руды.

МЕТАЛЛ ИЗ ГРАНИТА. Поиски танталового сырья продолжают и в наши дни. Ценные элементы, в том числе тантал, есть

в обычных гранитах. В Бразилии уже пробовали добывать тантал из гранитов. Правда, промышленного значения этот процесс получения тантала и других элементов пока не имеет — он весьма сложен и дорог, но получить тантал из такого необычного сырья сумели.

ТОЛЬКО ОДИН ОКИСЕЛ. Раньше считалось, что, подобно многим другим переходным металлам, тантал при взаимодействии с кислородом может образовывать несколько окислов разного состава. Однако более поздние исследования показали, что кислород окисляет тантал всегда до пятиоксида Ta_2O_5 . Существовавшая путаница объясняется образованием твердых растворов кислорода в тантале. Растворенный кислород удаляется при нагревании выше $2200^\circ C$ в вакууме. Образование твердых растворов кислорода сильно сказывается на физических свойствах тантала. Повышаются его прочность, твердость, электрическое сопротивление, но зато снижаются магнитная восприимчивость и коррозионная стойкость.

ПОКРЫТИЕ ИЗ ТАНТАЛА. Плакированием (этот термин — французского происхождения) называют нанесение на изделия из металла тонких слоев другого металла термомеханическими способами. О выдающейся химической стойкости тантала читатель уже знает. О том, что этот металл дорог и не слишком доступен, — тоже. Естественно, танталирование поверхностей менее стойких металлов было бы очень выгодно, но наносить эти покрытия электролитическими способами сложно по многим причинам. Поэтому и прибегают к плакированию. Полагают, что сталь, плакированная танталом методом варыва, со временем станет для химической промышленности важнее стали, плакированной стеклом, хотя, конечно, цены стекла и тантала несоизмеримы. В производстве ядерных реакторов танталовая 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 шеллит. 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 калення) 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 $700\text{--}800^\circ C$, в то время как обычная сталь начинает размягчаться при нагреве всего до $200^\circ C$. Еще большей твердостью обладают «стеллиты» — сплавы

* В нашей стране вольфрамовая сталь была впервые изготовлена на Мотовилихском заводе на Урале в 1865 г.

вольфрама с хромом и кобальтом (без железа) и особенно карбиды вольфрама — его соединения с углеродом. Сплав «видиа» (карбид вольфрама, 5—15% кобальта и небольшая примесь карбида титана) в 1,3 раза тверже обычной вольфрамовой стали и сохраняет твердость до 1000—1100° С. Резцами из этого сплава можно снимать за минуту до 1500—2000 м железной стружки. Ими можно быстро и точно обрабатывать «капризные» материалы: бронзу и фарфор, стекло и эбонит; при этом сам инструмент изнашивается совсем незначительно.

В начале XX в. вольфрамовую нить стали применять в электрических лампочках: она позволяет доводить накал до 2200° С и обладает большой светоотдачей. И в этом качестве вольфрам совершенно незаменим до наших дней. Очевидно, поэтому электрическая лампочка названа в одной популярной песне «глазком вольфрамовым».

Минералы и руды

Вольфрам встречается в природе главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных трехокисью вольфрама WO_3 и окислами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Наиболее распространенный минерал, вольфрамит, представляет собой твердый раствор вольфраматов (солей вольфрамовой кислоты) железа и марганца ($mFeWO_4 \cdot nMnWO_4$). Этот раствор — тяжелые и твердые кристаллы коричневого или черного цвета, в зависимости от того, какое соединение преобладает в их составе. Если больше губнерита (соединения марганца), кристаллы черные, если же преобладает железосодержащий ферберит — коричневые. Вольфрамит парамагнитен и хорошо проводит электрический ток.

Из других минералов вольфрама промышленное значение имеет шеелит — вольфрамат кальция $CaWO_4$. Он образует блестящие, как стекло, кристаллы светло-желтого, иногда почти белого цвета. Шеелит немагнитен, но он обладает другой характерной особенностью — способностью к люминесценции. Если его осветить ультрафиолетовыми лучами, он флуоресцирует в темноте ярко-синим цветом. Примесь молибдена меняет окраску свечения шеелита: она становится бледно-синей, а иногда даже кремовой. Это свойство шеелита, используемое в геологиче-

ской разведке, служит поисковым признаком, позволяющим обнаружить залежи минерала.

Месторождения вольфрамовых руд геологически связаны с областями распространения гранитов. Крупнейшие зарубежные месторождения вольфрамита и шеелита находятся в Китае, Бирме, США, Боливии и Португалии. Наша страна тоже располагает значительными запасами минералов вольфрама, главные их месторождения находятся на Урале, Кавказе и в Забайкалье.

Крупные кристаллы вольфрамита или шеелита — большая редкость. Обычно вольфрамовые минералы лишь вкраплены в древние гранитные породы — средняя концентрация вольфрама в итоге оказывается в лучшем случае 1—2%. Поэтому извлечь вольфрам из руд очень трудно.

Как получают вольфрам

Первая стадия — обогащение руды, отделение ценных компонентов от основной массы — пустой породы. Методы обогащения — обычные для тяжелых руд и металлов: измельчение и флотация с последующими операциями — магнитной сепарацией (для вольфрамитных руд) и окислительным обжигом.

Полученный концентрат чаще всего спекают с избытком соды, чтобы перевести вольфрам в растворимое соединение — вольфрамат натрия. Другой способ получения этого вещества — выщелачивание: вольфрам извлекают содовым раствором под давлением и при повышенной температуре (процесс идет в автоклаве) с последующей нейтрализацией и осаждением в виде искусственного шеелита, т. е. вольфрамата кальция. Стремление получить именно вольфрамат объясняется тем, что из него сравнительно просто, всего в две стадии:



можно выделить очищенную от большей части примесей окись вольфрама.

Есть еще один способ получения окиси вольфрама — через хлориды. Вольфрамовый концентрат при повышенной температуре обрабатывают газообразным хлором. Образовавшиеся хлориды вольфрама довольно легко отделить от хлоридов других металлов методом возгонки, 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» ($450-600^\circ C$) и в «горячих» ($750-1100^\circ C$) зонах; в «холодных» — до низшего окисла WO_2 , дальше — до элементного металла. В зависимости от температуры и длительности реакции в «горячей» зоне меняются чистота и размеры зерен выделяющегося на стенках «лодочки» порошкообразного вольфрама.

Восстановление может идти не только под действием водорода. На практике часто используется уголь. Применение твердого восстановителя несколько упрощает производство, однако в этом случае требуется более высокая температура — до $1300-1400^\circ C$. Кроме того, уголь и примеси, которые он всегда содержит, вступают в реакции с вольфрамом, образуя карбиды и другие соединения. Это приводит к загрязнению металла. Между тем электротехнике нужен весьма чистый вольфрам. Всего 0,1% железа делает вольфрам хрупким и мало пригодным для изготовления 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 $1600^\circ C$. В присутствии водорода этот процесс идет уже при $1000^\circ C$.

Так получают металлический вольфрам, но не компактный, а в виде порошка, который затем прессуют в токе водорода при высокой температуре. На первой стадии прессования (при нагреве до $1100-1300^\circ C$) образуется пористый ломкий слиток. Прессование продолжается при еще более высокой температуре, едва не достигающей под

конец температуры плавления вольфрама. В этих условиях металл постепенно становится сплошным, приобретает волокнистую структуру, а с ней — пластичность и ковкость.

Главные свойства

Вольфрам отличается от всех остальных металлов особой тяжестью, твердостью и тугоплавкостью. Давно известно выражение: «Тяжелый, как свинец». Правильнее было бы говорить: «Тяжелый, как вольфрам». Плотность вольфрама почти вдвое больше, чем свинца, точнее — в 1,7 раза. При этом атомная масса его несколько ниже: 184 против 207.

По тугоплавкости и твердости вольфрам и его сплавы занимают высшие места среди металлов. Технически чистый вольфрам плавится при $3410^\circ C$, а кипит лишь при $6690^\circ C$. Такая температура — на поверхности Солнца!

А выглядит «король тугоплавкости» довольно заурядно. Цвет вольфрама в значительной мере зависит от способа получения. Сплавленный вольфрам — блестящий серый металл, больше всего напоминающий платину. Вольфрамовый порошок — серый, темно-серый и даже черный.

Химическая активность

Природный вольфрам состоит из пяти стабильных изотопов с массовыми числами от 180 до 186. Кроме того, еще 24 изотопа вольфрама получены в различных ядерных реакциях искусственным путем. Впрочем, некоторые из них образуются вполне естественным путем — при самопроизвольном или вынужденном делении ядер урана. Все эти изотопы, естественно, радиоактивны и, как правило, не долгоживущи.

Семьдесят четыре электрона атома вольфрама расположены вокруг ядра таким образом, что шесть из них находятся на внешних орбитах и могут быть отделены сравнительно легко. Поэтому максимальная валентность вольфрама равна шести. Однако строение этих внешних орбит особое — они состоят как бы из двух «ярусов»: четыре электрона принадлежат предпоследнему уровню — d , который оказывается, таким образом, заполненным меньше чем наполовину. (Известно, что число электронов в заполненном уровне d равно десяти.) Эти четыре электрона

(очевидно, неспаренные) способны легко образовывать химическую связь. Что же касается двух «самых наружных» электронов, то их оторвать совсем легко.

Именно особенностями строения электронной оболочки объясняется высокая химическая активность вольфрама. В соединениях он бывает не только шестивалентным, но и пяти-, четырех-, трех-, двух- и нульвалентным. (Неизвестны лишь соединения одновалентного вольфрама.)

Активность вольфрама проявляется в том, что он вступает в реакции с подавляющим большинством элементов, образуя множество простых и сложных соединений. Даже в сплавах вольфрам часто оказывается химически связанным. А с кислородом и другими окислителями он взаимодействует легче, чем большинство тяжелых металлов.

Реакция вольфрама с кислородом идет при нагревании, особенно легко — в присутствии паров воды. Если вольфрам нагревать на воздухе, то при 400–500° С на поверхности металла образуется устойчивый низший окисел WO_2 ; вся поверхность затягивается коричневой пленкой. При более высокой температуре сначала получается промежуточный окисел W_2O_7 синего цвета, а затем лимонно-желтая трехокись вольфрама WO_3 , которая возгоняется при 923° 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. Синие-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 диодид.

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, изготавливают танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей.

Вольфрам — неременная составная часть лучших марок инструментальной стали. В целом металлургия поглощает почти 95% всего добываемого вольфрама. (Харак-

терно, что она широко использует не только чистый вольфрам, но главным образом более дешевый ферровольфрам — сплав, содержащий 80% W и около 20% Fe; получают его в электродуговых печах.)

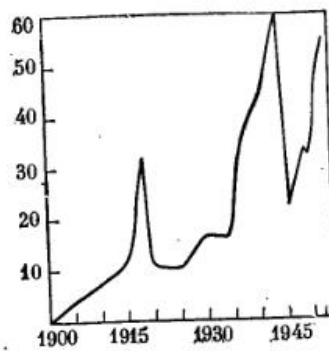
Вольфрамовые сплавы обладают многими замечательными качествами. Так называемый тяжелый металл (из вольфрама, никеля и меди) служит для изготовления контейнеров, в которых хранят радиоактивные вещества. Его защитное действие на 40% выше, чем у свинца. Этот сплав применяют и при радиотерапии, так как он создает достаточную защиту при сравнительно небольшой толщине экрана.

Сплав карбида вольфрама с 16% кобальта настолько тверд, что может частично заменить алмаз при бурении скважин.

Псевдосплавы вольфрама с медью и серебром — превосходный материал для рубильников и выключателей электрического тока высокого напряжения: они служат в шесть раз дольше обычных медных контактов.

О применении вольфрама в волосках электроламп говорилось в начале статьи. Незаменимость вольфрама в этой области объясняется не только его тугоплавкостью, но и пластичностью. Из одного килограмма вольфрама вытягивается проволока длиной 3,5 км, т. е. этого килограмма достаточно для изготовления нитей накаливания 23 тыс. 60-ваттных лампочек. Именно благодаря этому свойству мировая электротехническая промышленность потребляет всего около 100 т вольфрама в год.

В последние годы важное практическое значение приобрели химические соединения вольфрама. В частности, фосфорно-вольфрамовая гетерополиоксидная кислота применяется для производства лаков и ярких, устойчивых на свету красок. Раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 придает тканям огнестойкость и водонепроницаемость, а вольфраматы щелочноземельных метал-



Д а р я м а мирового производства вольфрама (в тыс. т) в первой половине XX в.

лов, кадмия и редкоземельных элементов применяются при изготовлении лазеров и светящихся красок.

Прошлое и настоящее вольфрама дают все основания считать его металлом-тружеником.

ПОЧЕМУ «ВОЛЬФРАМ»? Это слово немецкого происхождения. Известно, что раньше оно относилось не к металлу, а к главному минералу вольфрама — вольфрамит. Есть предположение, что это слово было чуть ли не бранным. В XVI—XVII вв. «вольфрам» считали минералом олова. (Он действительно часто сопутствует оловянным рудам.) Но из руд, содержащих вольфрамит, олова выплавлялось меньше, кто-то слово «пожирал» его.

Так и появилось название, отразившее «вольчьи повадки» вольфрама, — по-немецки *Wolf* — волк, а древнегерманское *Ramm* — бара.

«ВОЛЬФРАМ» ИЛИ «ТУНГСТЕН»? В известном химическом реферативном журнале США или в справочных изданиях по всем химическим элементам Меллора (Англия) и Паскаля (Франция) тщательно 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. Передко приходится слышать о вольфрамовых бронзах. Что это за металлы? Внешне они очень красивы. Золотистая вольфрамовая бронза имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{WO}_3$, а синяя — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot 4\text{WO}_3$; пурпурно-красная и фиолетовая занимают промежуточное положение — соотношение WO_3 к WO_2 в них меньше четырех, но больше единицы. Как видно из формул, эти вещества не содержат ни меди, ни цинка, ни олова, т. е., строго говоря, они вовсе не бронзы. Они вообще не сплавы, так как здесь нет чисто металлических соединений: и вольфрам, и натрий окислены. Бронзу они, однако, напоминают не только цветом и блеском, но и твердостью, устойчивостью к химическим реагентам и большой электропроводностью.

ПЕРСИКОВЫЙ ЦВЕТ. Приготовить эту краску было очень трудно: она не красная и не розовая, а какого-то промежуточного цвета и с зеленоватым оттенком. По преданию, для того чтобы ее открыть, пришлось провести около 8000 опытов с различными металлами и минералами. В XVII в. в персиковый цвет окрашивали наиболее дорогие фарфоровые изделия для китайского императора на заводе в провинции Шаньси. Когда секрет изготовления этой краски был открыт, оказалось, что ее основу составляет окись вольфрама.

ПОХОЖЕ НА СКАЗКУ. Это случилось в 1911 г. В провинцию Юньнань приехал из Пекина студент по имени Ли. Целыми днями пропадая в горах, он искал какой-то камень, по его словам — оловянный. Но ничего не находил.

У хозяйки дома, где поселился студент, была молодая дочь Сяо-ми. Девушка жалела неудачливого искателя особых камней и вечером, подавая ему ужин, рассказывала незамысловатые истории. В одной из них речь шла о необыкновенной печи, построенной из темных камней, срывававшихся со скалы прямо на задний двор их дома. Печь оказалась очень удачной — она исправно служила хозяевам многие годы. Сяо-ми даже подарила студенту один из этих камней — коричневатый, 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 большую часть поглощенной энергии, но вольфрамовая пленка надежно работает и при более высокой температуре (около 500° С). Как оказалось, это свойство объясняется своеобразным строением такой пленки. Она покрыта тончайшими волосками-дендритами, и в этом «мехе» хорошо задерживаются солнечные лучи. Он же препятствует инфракрасному излучению.

В ВИДЕ МОНОКРИСТАЛЛА. Практически все вещества в виде физически совершенных монокристаллов демонстрируют неожиданные, непривычные свойства. Тугоплавкие металлы в этом смысле — не исключение, и металловеды издавна стремились получить в виде монокристаллов и молибден, и рений, и вольфрам. Первые такие кристаллы были получены методом электронно-лучевой зонной плавки, о котором подробно рассказано в статье «Германий». Однако крупные монокристаллы этим методом получить не удавалось. Лишь в начале 70-х годов в Институте металлургии Академии наук СССР методом плазменно-дугового нагрева были выращены крупные, весом до 10 кг, монокристаллы вольфрама. Интересно, что монокристаллический вольфрам, в отличие от обычного, вполне технологичен. Он настолько пластичен, что его можно ковать и прокатывать без нагрева.

РЕНИЙ



История элемента № 75, подобно истории многих других элементов, начинается с 1869 г., года открытия периодического закона.

Недостающие элементы VII группы Менделеев называл «экамарганцем» и «двимарганцем» (от санскритских «эка» — один и «двиг» — 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 основной 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 отличительно 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 Друзе 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. Друзе 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 дивимарганца в неочищенных марганцевых соединениях. В. Долейжек подтвердил присутствие нового элемента в препаратах Гейровского и Друзе 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,

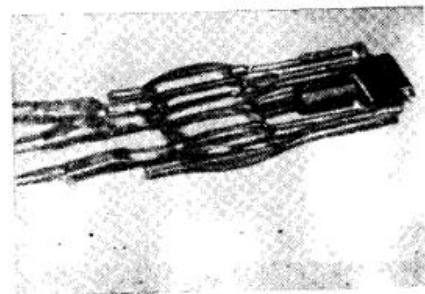
чем серебра, в 1000 раз меньше, чем вольфрама, в 900 тыс. раз меньше, чем марганца, и в 51 млн. раз меньше, чем железа.

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 $\text{Pb}_4\text{Re}_2\text{Mo}_3\text{S}_{16}$.

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.

Таковыми процессами объясняют отсутствие рения в окисленных рудах цветных металлов и присутствие его в водах шахт и карьеров, где добывают руды многих металлов. В воде артезианских скважин и естественных водоемов, расположенных близ ренийсодержащих рудных месторождений, тоже находят следы этого элемента.



Рений — металл редкий и дорогой. Из него делают лишь особо ответственные и, как правило, 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 (тем-

пература 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 ионнообменных колоннах.

Первое промышленное производство рения было организовано в Германии в 30-х годах. Скромное по масштабам (мощность установки составляла лишь 120 кг в год), оно полностью удовлетворяло мировую потребность в этом металле. После начала второй мировой войны американцы начали извлекать рений из молибденовых концентрата

тов и в 1943 г. получили 4,5 кг своего рения. С тех пор число стран — производителей рения значительно выросло. Помимо США, этот металл из минерального сырья извлекают в СССР, ГДР, ФРГ, Англии, Франции, Бельгии, Швеции, Перу, Чили, Японии...

Но и в наши дни мировое производство рения не превышает 10 тонн в год; рений по-прежнему относится к числу самых дорогих и труднодоступных металлов.

Тем не менее число 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 металлургов, 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 сохраня-

ет прочность, нежели молибден, вольфрам, ниобий. Да и прочность у него (в интервале от 500 до 2000°С) больше чем у этих тугоплавких металлов. В то же время металлический рений обладает высокой коррозионной стойкостью: в обычных условиях он почти не растворяется в соляной, плавиковой и серной кислотах. Это одна из черт, роднящих рений с платиной.

Компактный рений — серебристый металл. При невысокой температуре он годами совершенно не тускнеет на воздухе. При 300°С можно наблюдать заметное окисление этого металла; интенсивно оно идет лишь при температуре выше 600°С. Это значит, что рений лучше противостоит окислению, чем молибден и вольфрам; к тому же он совершенно не реагирует с азотом и водородом.

На редкость благоприятное сочетание физических и химических свойств (и плюс хорошая свариваемость) определило интерес к рению со стороны тех областей науки и техники, которые могут позволить себе большие затраты ради достижения нужных свойств. Правда, и эти отрасли ищут пути наиболее рационального использования рения.

Рений в основном идет в сплавы, более дешевые, чем он сам, а из чистого рения делают лишь особо ответственные малогабаритные детали. И, конечно, рением покрывают другие металлы.

Сплавы

В 1955 г. в Англии был обнаружен так называемый «ренийный эффект»: как выяснилось, рений повышает одновременно и прочность, и пластичность молибдена и вольфрама. Это расширило возможности применения тугоплавких металлов и сплавов.

В нашей стране используются сплавы вольфрама с 5, 20 или 27% рения (ВР-5, ВР-20, ВР-27ВР) и молибдена — с 8, 20 и 47% рения, а также молибден-вольфрам-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 немного 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. Испускает 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 радиолампы, 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 накала на стекло, образуя темное пятно, а сама нить становится тоньше и в конце концов обрывается. Лампа выходит из строя. Рений при 1300°C вдвое, а при 1750°C в 8 раз устойчивее к водному циклу, нежели вольфрам. Следовательно, сплавы вольфрама с рением — значительно лучший материал для изготовления нитей накала, чем чистый вольфрам.

САМООЧИЩЕНИЕ. Электротехнику рений интересуют и как материал для контактов. У рениевых контактов есть очень ценное свойство — способность к самоочищению. Обычно контакты выходят из строя оттого, что их поверхность покрывается слоем окисной пленки, препятствующей току, или же контакты свариваются. Рений, как и другие металлы, окисляется, когда между контактами возникает электрическая дуга, но семиокись рения Re_2O_7 летуча — в процессе естественного саморазогрева контактов она испаряется, и толщина окисной пленки остается минимальной. Эта пленка практически не увеличивает сопротивления контактов, но препятствует их свариванию. Самоочищение рениевых контактов гарантирует надежную работу многих электротехнических устройств на Земле и в космосе.

САМЫЙ БОГАТЫЙ МИНЕРАЛ? Возможно, «самый» — слишком сильно сказано. Минералы, богатые рением, до открытия джез-

казганита вообще не были известны. Тем не менее еще в 1932 г. финский ученый Артогаара 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: $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$.

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 четырехоксида.

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 толь-

ко Теннанту удалось разделить этот остаток и доказать существование двух новых элементов, очень похожих на платину, — иридия и осмия.

Название элемента № 76 происходит от греческого слова οσμη, что означает «запах». Неприятный раздражающий запах, похожий одновременно на запахи хлора и чеснока, появлялся, когда растворяли продукт сплавления осмиридия со щелочью.носителем этого запаха оказалась осмиевый ангидрид, или четырехокись осмия OsO_4 . Позже выяснилось, что так же скверно, хотя и значительно слабее, может пахнуть и сам осмий. Тонкоизмельченный, он постепенно окисляется на воздухе, превращаясь в OsO_4 ...

Осмий металлический

Осмий — оловянно-белый металл с серовато-голубым оттенком. Это самый тяжелый из всех металлов (его плотность $22,6 \text{ г/см}^3$) и один из самых твердых. Тем не менее осмиевую губку можно растереть в порошок, поскольку он хрупок. Плавится осмий при температуре около 3000°C , а температура его кипения до сих пор точно не определена. Полагают, что она лежит где-то около 5500°C .

Большая твердость осмия (0,7 по шкале Мооса), пожалуй, то из его физических свойств, которое используют наиболее широко. Осмий вводят в состав твердых сплавов, обладающих наивысшей износостойкостью. У дорогих авторучек напайку на кончик пера делают из сплавов осмия с другими платиновыми металлами или с вольфрамом и кобальтом. Из подобных же сплавов делают небольшие детали точных измерительных приборов, подверженные износу. Небольшие — потому что осмий мало распространен ($5 \cdot 10^{-6}\%$ 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 «благоприятным» из платиноидов, поскольку кислородом воздуха он окисляется уже при комнатной температуре (в мелко-раздробленном состоянии). А еще осмий — самый дорогой из всех платиновых металлов.

Как и прочие платиновые металлы, осмий проявляет несколько валентностей: 0, 2+, 3+, 4+, 6+ и 8+. Чаще всего можно встретить соединения четырех- и шестивалентного осмия. Но при взаимодействии с кислородом он проявляет валентность 8+.

Как и прочие платиновые металлы, осмий — хороший комплексообразователь, и химия соединений осмия не менее разнообразна, чем, скажем, химия палладия или рутения.

Ангидрид и другие

Несомненно, самым важным соединением осмия остается его четырехокись OsO_4 , или осмиевый ангидрид. Как и элементный осмий, OsO_4 обладает каталитическими свойствами; OsO_4 применяют при синтезе важнейшего современного лекарственного препарата — кортизона. При микроскопических исследованиях животных и растительных тканей четырехокись осмия используют как окрашивающий препарат. OsO_4 очень ядовит, он сильно раздражает кожу, слизистые оболочки и особенно вреден для глаз. Любая работа с этим полезным веществом требует чрезвычайной осторожности.

Внешне чистая четырехокись осмия выглядит достаточно обычно — бледно-желтые кристаллы, растворимые в воде и четыреххлористом углероде. При температуре около 40°C (есть две модификации OsO_4 с близкими точками плавления) они плавятся, а при 130°C четырехокись осмия закипает.

Другой окисел осмия — OsO_2 — нерастворимый в воде черный порошок — практического значения не имеет. Также не нашли пока практического применения и другие известные соединения элемента № 76 — его хлориды и фториды, иодиды и оксихлориды, сульфид OsS_2 и теллурид OsTe_2 — черные вещества со структурой пирита, а также многочисленные комплексы и большинство спла-

вов осмия. Исключение составляют лишь некоторые сплавы элемента № 76 с другими платиновыми металлами, вольфрамом и кобальтом. Главный их потребитель — приборостроение.

Как получают осмий

Самородный осмий в природе не найден. Он всегда связан в минералах с другим металлом платиновой группы — иридием. Существует целая группа минералов осмистого иридия. Самый распространенный из них — невянскит, природный сплав этих двух металлов. Иридия в нем больше, поэтому невянскит часто называют просто осмистым иридием. Зато другой минерал — сысертскит — называют иридийным осмием — в нем больше осмия... Оба эти минерала — тяжелые, с металлическим блеском, и это неудивительно — таков их состав. И само собой разумеется, все минералы группы осмистого иридия чрезвычайно редки.

Иногда эти минералы встречаются самостоятельно, чаще же осмистый иридий входит в состав самородной сырой платины. Основные запасы этих минералов сосредоточены в СССР (Сибирь, Урал), США (Аляска, Калифорния), Колумбии, Канаде, странах Южной Африки.

Естественно, что добывают осмий совместно с платиной, но аффинаж осмия существенно отличается от способов выделения других платиновых металлов. Всех их, кроме рутения, осаждают из растворов, осмий же получают иным путем — отгоняя его относительно летучую четырехокись OsO_4 .

Но прежде чем отгонять это соединение, нужно отделить от платины осмистый иридий, а затем разделить иридий и осмий.

Когда платину растворяют в царской водке, минералы группы осмистого иридия остаются в осадке: даже этот из всех растворителей растворитель не может одолеть эти устойчивейшие природные сплавы. Чтобы перевести их в раствор, осадок сплавляют с восьмикратным количеством цинка — этот сплав сравнительно просто превратить в порошок. Порошок спекают с перекисью бария BaO_2 , а затем полученную массу обрабатывают смесью азотной и соляной кислот непосредственно в перегонном аппарате — для отгонки OsO_4 .

Ее улавливают щелочным раствором и получают соль состава Na_2OsO_4 . Раствор этой соли обрабатывают гипосульфитом, после чего осмий осаждают хлористым аммонием в виде соли Фреми $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Осадок промывают, фильтруют, а затем прокалывают 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 изотона осмия, тем больше он распространен. Доля самого легкого изотона, осмия-184, — 0,018%, а самого тяжелого, осмия-192, — 41%. Из искусственных радиоактивных изотопов элемента № 76 самый долгоживущий — осмий-194 с периодом полураспада около 700 дней.

КАРБОНИЛЫ ОСМИЯ. В последние годы химиков и металлургов все больше интересуют карбонилы — соединения металлов с CO , в которых металлы формально нульвалентны. Карбонил никеля уже довольно широко применяется в металлургии, и это позволяет надеяться, что и другие подобные соединения со временем смогут облегчить получение тех или иных ценных материалов. Для осмия сейчас известны два карбонила. Пентакарбонил $\text{Os}(\text{CO})_5$ — в обычных условиях бесцветная жидкость (температура плавления — 15°C). Получают его при 300°C и 300 атм из четырехокиси осмия и угарного газа. При обычных температуре и давлении $\text{Os}(\text{CO})_5$ постепенно переходит в другой карбонил состава $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ — желтое кристаллическое вещество, плавящееся при 224°C . Интересно строение этого вещества: три атома осмия образуют равносторонний треугольник с гранями длиной 2,88 Å, а к каждой вершине этого треугольника присоединены по четыре молекулы CO .

ФТОРИДЫ СПОРНЫЕ И БЕССПОРНЫЕ. «Фториды OsF_4 , OsF_6 , OsF_8 образуются из элементов при 250 — 300°C ... OsF_8 — самый летучий из всех фторидов осмия, т. кип. $47,5^\circ$... Эта цитата взята из III тома „Краткой химической энциклопедии“, выпущенного в 1964 г. Но в III томе «Основ общей химии» Б. В. Некрасова, вы-

шедшем в 1970 г., существование октафторида осмия OsF_8 отвергается. Цитируем: «В 1913 г. были впервые получены два летучих фторида осмия, описанные как OsF_6 и OsF_8 . Так и считалось до 1958 г., когда выяснилось, что в действительности они отвечают формулам OsF_5 и OsF_6 . Таким образом, 45 лет фигурировавший в научной литературе OsF_8 на самом деле никогда не существовал. Подобные случаи «закрывтия» ранее описанных соединений встречаются не так уж редко».

Заметим, что и элементы тоже иногда приходится «закрывать»... Остается добавить, что, помимо упомянутых в „Краткой химической энциклопедии“, был получен еще один фторид осмия — нестойкий OsF_7 . Это бледно-желтое вещество при температуре выше -100°C распадается на OsF_6 и элементный фтор.

ПРО ОСМИСТЫЙ ИРИДИЙ. В многочисленных книгах, посвященных технологии платиновых металлов, можно прочесть, что осмий, как и иридий, получают либо из нерастворимого остатка сырой платины, либо из осмистого иридия. Из этого можно сделать вывод, что осмистый иридий — это минерал платиновых металлов, в котором в наибольших количествах представлены два элемента, вошедшие в его название. Это и так, и не так. Дело в том, что осмистым иридием называют не один минерал, а целую группу. В нее входят два иридиевых минерала — осмирид и невьянскит, содержание иридия в них достигает 80%, и два минерала осмиевых — осмит, или самородный осмий, а также сысерскит. В этих двух минералах 80% достигает уже содержание осмия. Нужно ли говорить, что все эти минералы — очень редкие. Самые крупные кристилы невьянскаита весят 5—7 граммов, остальных трех минералов группы осмистого иридия и того меньше. Кристилы 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 рас-

творения самородной платины в царской водке, нашел в нем еще два элемента. Один из них он назвал осмием, а второй — иридием. Соли этого элемента в разных условиях окрашивались в различные цвета. Это свойство и было положено в основу названия: по-гречески слово *iris* значит «радуга».

В 1841 г. известный русский химик профессор Карл Карлович Клаус занялся исследованием так называемых платиновых остатков, т. е. нерастворимого осадка, остающегося после обработки сырой платины царской водкой.

«При самом начале работы, — писал Клаус, — я был удивлен богатством моего остатка, ибо извлек из него, кроме 10% платины, немалое количество иридия, родия, осмия, несколько палладия и смесь различных металлов особенного содержания»...

Клаус сообщил горному начальнику о богатстве остатков. Власти заинтересовались открытием казанского учебного заведения, 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/см³, а плотность его постоянного спутника — осмия, второго по тяжести, — 22,61 г/см³. 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 водкой 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, IrCl₂, IrCl₃ и IrCl₄. Треххлористый иридий получается легче всего из порошка иридия, помещенного в струю хлора при 600° С. Единственное галогидное соединение, в котором иридий шестивалентен, — это фторид IrF₆. 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(NH₃)₆]Cl₃, и соли с ком-

плексными анионами, например $K_2[IrCl_6] \cdot 3H_2O$. Как комплексобразователь иридий похож на своих соседей по таблице Менделеева.

Чистый иридий получают из самородного осмистого иридия и из остатков платиновых руд (после того как из них извлечены платина, осмий, палладий и рутений). О технологии получения иридия распространяться не будем, отослав читателя к статьям «Родий», «Осмий» и «Платина».

Иридий получают в виде порошка, который затем прессуют в полуфабрикаты и сплавляют или же порошок переплавляют в электрических печах в атмосфере аргона. Чистый иридий в горячем состоянии можно ковать, однако при обычной температуре он хрупок и не поддается никакой обработке.

Иридий в деле

Из чистого иридия делают тигли для лабораторных целей и мундштуки для выдувания тугоплавкого стекла. Можно, конечно, использовать иридий и в качестве покрытия. Однако здесь встречаются трудности. Обычным электролитическим способом иридий на другой металл наносится с трудом, и покрытие получается довольно рыхлое. Наилучшим электролитом был бы комплексный гексахлорид иридия, однако он неустойчив в водном растворе, и даже в этом случае качество покрытия оставляет желать лучшего.

Разработан метод получения иридиевых покрытий электролитическим путем из расплавленных цианидов калия и натрия при $600^\circ C$. В этом случае образуется плотное покрытие толщиной до 0,08 мм.

Менее трудоемко получение иридиевых покрытий методом плакирования. На основной металл укладывают тонкий слой металла-покрытия, а затем этот «бутерброд» идет под горячий пресс. Таким образом получают вольфрамовую и молибденовую проволоку с иридиевым покрытием. Заготовку из молибдена или вольфрама вставляют в иридиевую трубку и проковывают в горячем состоянии, а затем волочат до нужной толщины при $500-600^\circ C$. Эту проволоку используют для изготовления управляющих сеток в электронных лампах.

Можно наносить иридиевые покрытия на металлы и керамику химическим способом. Для этого получают рас-

твор комплексной соли иридия, например с фенолом или каким-либо другим органическим веществом. Такой раствор наносят на поверхность изделия, которое затем нагревают до $350-400^\circ C$ 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 гам-

ма-лучей поглощается шихтой, и приемники излучения фиксируют ослабление потока. Последнее пропорционально расстоянию, которое проходят лучи в шихте. Иридий-192 с успехом применяют и для контроля сварных швов; с его помощью на фотоленке четко фиксируются все непроваренные места и инородные включения. Гамма-дефектоскопы с иридием-192 используют также для контроля качества изделий из стали и алюминиевых сплавов.

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА. В 1958 г. молодой физик из ФРГ Рудольф Мёссбауэр сделал открытие, обратившее на себя внимание всех физиков мира. Открытый Мёссбауэром эффект позволил с поразительной точностью измерять очень слабые ядерные явления. Через три года после открытия, в 1961 г., Мёссбауэр получил за свою работу Нобелевскую премию. Впервые этот эффект обнаружен на ядрах изотопа иридий-191.

СУТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА. При переходе из возбужденного состояния (с повышенной энергией) в основное ядра элементов испускают в числе других лучей и гамма-излучение, причем ядра каждого элемента излучают гамма-кванты только определенной частоты.

Если на пути гамма-квантов поместить ядра того же изотопа, но в основном состоянии, то они могут поглотить гамма-кванты — и тогда поглотившее ядро переходит в возбужденное состояние. Для того чтобы это могло произойти, необходимо, чтобы падающий гамма-квант мог передать ядру энергию, точно равную разности энергий ядра в основном и возбужденном состоянии, 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.

ПЛАТИНА



«Сей металл с начала света до сих времен совершенно оставался неизвестным, что без сомнения весьма удивительно. Дон Антонио де Ульоа, испанский математик, который сотовариществовал французским академиком, посланным от короля в Перу... есть первый, который упомянул об ней в известиях своего путешествия, напечатанных в Мадриде в 1748 г. ...»

Заметим, что вскоре по открытии платины, или белого золота, думали, что она не особенный металл, но смесь из двух известных металлов. Славные химики рассматривали сие мнение, и опыты их истребили оное...

Так говорилось о платине в 1790 г. на страницах «Магазина натуральной истории, физики и химии», издававшегося известным русским просветителем Н. И. Новиковым.

Сегодня платина не только драгоценный металл, но — что значительно важнее — один из важных материалов технической революции. Один из организаторов советской платиновой промышленности, профессор Орест Евгеньевич Звягинцев, сравнивал значение платины со значением соли при приготовлении пищи — нужно немного, но без нее не приготовить обеда...

Ежегодная мировая добыча платины — меньше 100 т (в 1976 г. — около 90), но самые разнообразные области современной науки, техники и промышленности без платины существовать не могут. Она незаменима во многих ответственных узлах современных машин и приборов. Она — один из главных катализаторов современной химической промышленности. Наконец, изучение соединений этого металла — одна из главных «ветвей» современной химии координационных (комплексных) соединений.

Белое золото

«Белое золото», «гнилое золото», «лягушачье золото»... Под этими названиями платина фигурирует в литературе XVIII в. Этот металл известен давно, его белые тяжелые зерна находили при добыче золота. Но их никак не могли

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 $^{104}\text{Ir}^*$ в возбужденном состоянии; поглотитель, содержащий ядра ^{104}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 Доплера) 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.



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 пунтовой породой выбрасывали в отвал, а на Урале и в Сибири зерна самородной платины использовали как дробь при стрельбе.

В Европе платину стали изучать с середины XVIII в., когда испанский математик Антонио де Ульоа привез образцы этого металла с золотоносных месторождений Перу.

Крупинки белого металла, не плавящиеся и не раскалывающиеся при ударах на наковальне, он привез в Европу как некий забавный феномен... Потом были исследования, были споры — простое ли вещество платина или «смесь двух известных металлов — золота и железа», как считал, например, известный естествоиспытатель Бюффон.

Первое практическое применение этому металлу уже в середине XVIII в. нашли фальшивомонетчики.

В то время платина ценилась в два раза ниже, чем серебро. А плотность ее велика — около $21,5 \text{ г/см}^3$, и с золотом и серебром она хорошо сплавляется. Пользуясь этим, стали подмешивать платину к золоту и серебру, сначала в украшениях, а затем и в монетах. Дознавшись об этом, испанское правительство объявило борьбу платиновой «порче». Был издан королевский указ, предписывающий уни-

чтожать всю платину, добываемую попутно с золотом. В соответствии с этим указом чиновники монетных дворов в Санта-Фе и Папаяне (испанские колонии в Южной Америке) торжественно при многочисленных свидетелях периодически топили накопившуюся платину в реках Боготе и Кауке.

Только в 1778 г. этот закон был отменен, и испанское правительство, приобретая платину по очень низким ценам, стало само подмешивать ее к золоту монет... Пережили 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 значное количество придия и осмия». В том же году последовало высочайшее повеление всем горным начальникам искать платину, отделять ее от золота и представлять в Петербург. В 1824 г. на склоне горы Благодать, а позже в Нижнетагильском округе были открыты чисто платиновые россыпи. В следующие годы платину на Урале нашли еще в нескольких местах. Уральские месторождения были исключительно богаты и сразу же вывели Россию на первое место в мире по добыче тяжелого белого металла. В 1828 г. Россия добывала неслыханное по тому времени количество платины — 1550 кг в год, примерно в полтора раза больше, чем было добыто в Южной Америке за все годы с 1741 по 1825...

В 1826 г. выдающийся инженер своего времени П. Г. Соболевский вместе с В. В. Любарским разработал простой и надежный способ получения ковкой платины. Самородную платину растворяли в царской водке (4 части соляной кислоты и 1 часть азотной кислоты)*, а из этого раствора, добавляя NH_4Cl , осаждали хлороплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Этот осадок промывали, а затем 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. Канкрин с 1828 г. в России стали выпускать платиновую монету 3-, 6- и 12-рублевого достоинства. Стоимость платины в это время была в пять раз выше стоимости серебра, поэтому чеканка монеты стала стимулом

* В «классической» царской водке соотношение $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ составляет 1:3,6.

для роста добычи платины на Урале. В 1843 г. добыли уже 3500 кг платины... Разумеется, это сказалось на цене, платина стала дешевле.

Именно из-за колебаний цен на платину, из-за боязни подделки и ввоза платиновых монет из-за границы новый министр финансов Вронченко, сменивший Канкрин, прекратил чеканку платиновой монеты. По специальному указу в 1845 г. вся платиновая монета в шестимесячный срок была изъята из обращения. Эта спешная паническая мера сразу же вызвала понижение цен на платину и резкий спад ее добычи. Другого применения платине в отсталой России пайти 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 беспонтийный 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 $\frac{1}{10}$ русской платины уходило за границу, и лишь несколько процентов перерабатывалось на двух маленьких заводах.

Сразу же после Октябрьской революции были приняты меры по созданию мощной платиновой промышленности. В мае 1918 г. был создан Институт по изучению платины, влившийся позже в Институт общей и неорганической химии АН СССР, носящий ныне имя академика Н. С. Курнакова. В этом институте под руководством выдающихся ученых — Л. А. Чугаева, Н. С. Курнакова, И. И. Черняева — были выполнены многочисленные исследования

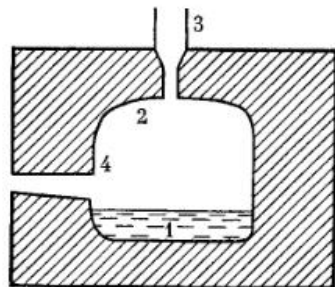


Схема выплавки платины способом Сент-Клер Девиля — Дебре
1 — углубление в печи; 2 — отверстие для газовой горелки; 3 — горелка; 4 — желобок, по которому расплавленная платина выливается в форму

по химии и технологии платины и других благородных металлов. Результаты этих исследований стали научной основой нынешней платиновой промышленности Советского Союза.

Получение платины

Казалось бы, раз платина встречается в природе в самородном состоянии, получение ее не представляет никакого труда. В действительности же это процесс сложный и многостадийный.

Платина — элемент редкий и в природе находится в рассеянном состоянии. Самородная платина обычно представляет собой естественный сплав с другими благородными (палладий, иридий, родий, рутений, осмий) и неблагородными (железо, медь, никель, свинец, кремний) металлами. Такая платина (ее называют сырой или шлиховой) встречается в россыпях в виде тяжелых зерен размером от 0,1 до 5 мм. Содержание элементной платины в этом природном сплаве колеблется от 65 до 90%. Самые богатые уральские россыпи содержали по несколько десятков граммов сырой платины на тонну породы. Такие россыпи очень редки, как, кстати, и крупные самородки. Сырую платину, подобно золоту, добывают из россыпей промыванием размельченной породы на драгах.

С присков 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: $H_2[PtCl_6]$ — большая 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 осаждают элемент № 78 в виде хлорплатината аммо-

ния. Но прежде надо сделать так, чтобы присутствующие в растворе иридий, палладий, родий не ушли в осадок вместе с платиной. Для этого их переводят в соединения, не осаждаемые хлористым аммонием (Ir^{3+} , Pd^{2+}), а затем раствор «доводят», прогревая его с кислотами (серной или щавелевой) или (по способу Черняева) с раствором сахара.

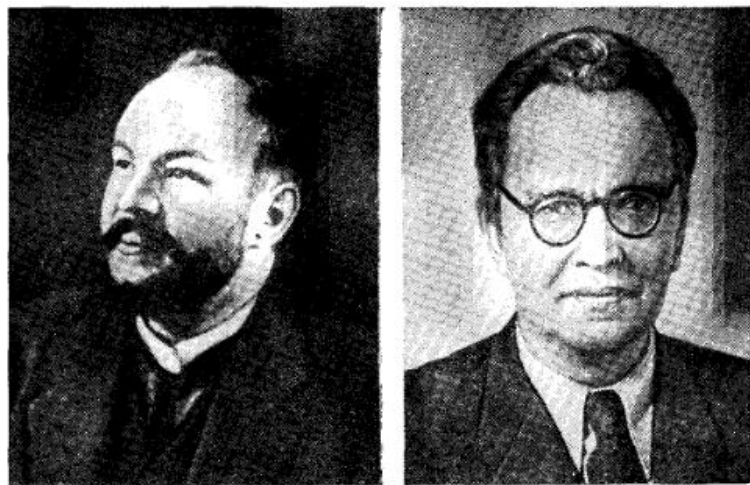
Операция доводки — процесс трудный и тонкий. При недостатке восстановителя (кислота, сахар) осаждаемый хлороплатинат будет загрязняться придиом, при избытке же сама платина восстановится до хорошо растворимых соединений Pt^{2+} , и выход благородного металла понизится.

Раствор хлористого аммония вводят на холоду. При этом основная часть платины в виде мелких ярко-желтых кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ выпадает в осадок. Основная же масса спутников платины и неблагородных примесей остается в растворе. Осадок дополнительно очищают раствором нашатыря и сушат; фильтрат же отправляют в другой цех, чтобы выделить из него драгоценные примеси сырой платины — палладий, родий, иридий и рутений. Сухой осадок помещают в печь. После нескольких часов прокаливания при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ получают губчатую платину в виде спекшегося порошка серо-стального цвета.

Но это еще не та платина, которая нужна. Полученную губку измельчают и еще раз промывают соляной кислотой и водой. Затем ее плавят в кислородно-водородном пламени или в высокочастотной печи. Так получают платиновые слитки.

Когда платину добывают из сульфидных медно-никелевых руд, в которых содержание элемента № 78 не превышает нескольких граммов на тонну руды, источником платины и ее аналогов служат шламы цехов электролиза меди и никеля. Шламы обогащают обжигом, вторичным электролизом и другими способами. В полученных концентратах содержание платины и ее извечных спутников — платиноидов — достигает 60%, и их можно извлекать из концентратов тем же путем, что и из сырой платины.

Методы получения платины и платиноидов из сульфидных руд разработаны в нашей стране группой ученых и инженеров. Многие из них уже нет в живых. Они сделали большое и очень важное для страны дело и потому заслуживают упоминания в рассказе об элементе № 78.



Слева — профессор Лев Александрович Чугаев (1873—1922) — первый директор Платинового института. Справа — академик Илья Ильич Черняев (1893—1966). Под его руководством выполнены многочисленные исследования платины и других благородных металлов, а также их соединений

Это — И. И. Черняев, В. В. Лебединский, О. Е. Звягинцев, Н. К. Пшеницын, А. М. Рубинштейн, Н. С. Селиверстов, П. И. Рожков, Ю. Д. Лапин, Ю. Н. Голованов, Н. Д. Кужель, Е. А. Блинова, Н. К. Арсланова, И. Я. Башилов, И. С. Берсенева, Ф. Т. Киренко, В. А. Немилов, А. И. Степанов.

Химия платины

Платину можно считать типичным элементом VIII группы. Этот тяжелый серебристо-белый металл с высокой температурой плавления ($1773,5^\circ\text{C}$), большой тягучестью и хорошей электропроводностью недаром отнесли к разряду благородных. Он не корродирует в большинстве агрессивных сред, в химические реакции вступает нелегко и всем своим поведением оправдывает известное изречение И. И. Черняева: «Химия платины — это химия ее комплексных соединений».

Как и положено элементу VIII группы, платина может проявлять несколько валентностей: 0, 2+, 3+, 4+, 5+,

6+ и 8+. Но, когда речь идет об элементе № 78 и его аналогах, почти так же, как валентность, важна другая характеристика — координационное число. Оно означает, сколько атомов (или групп атомов), лигандов, может расположиться вокруг центрального атома в молекуле комплексного соединения. Наиболее характерная степень окисления платины в ее комплексных соединениях 2+ и 4+; координационное число в этих случаях равно соответственно четырем или шести.

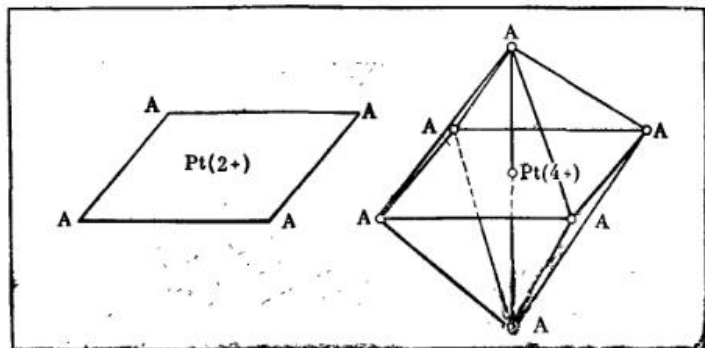
Комплексы двухвалентной платины имеют плоскостное строение, а четырехвалентной — октаэдрическое.

На схемах комплексов с атомом платины посредине буквой А обозначены лиганды. Лигандами могут быть различные кислотные остатки (Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CNS^-), нейтральные молекулы простого и сложного строения (H_2O , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, NH_2OH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) и многие другие неорганические и органические группы. Платина способна образовывать даже такие комплексы, в которых все шесть лигандов различны.

Химия комплексных соединений платины разнообразна и сложна. Не будем обременять читателя многочисленными частностями. Скажем только, что и в этой сложной области знаний советская наука неизменно шла и идет вперед.

Характерно в этом смысле высказывание известного американского химика Чатта (1960 г.): «Возможно,

Комплексы двухвалентной платины имеют плоскостное строение, а четырехвалентной — октаэдрическое



не случайно было и то, что единственная страна, которая посвятила значительную часть своих усилий в области химических исследований в 20-х и 30-х годах разработке координационной химии, была и первой страной, пославшей ракету на Луну».

Здесь же уместно напомнить о высказывании одного из основоположников советской платиновой промышленности и науки — Льва Александровича Чугаева: «Каждый точно установленный факт, касающийся химии платиновых металлов, рано или поздно будет иметь свой практический эквивалент».

Потребность в платине

За последние 20–25 лет спрос на платину увеличился в несколько раз и продолжает расти. До второй мировой войны более 50% платины использовалось в ювелирном деле. Из сплавов платины с золотом, палладием, серебром, медью делали оправы для бриллиантов, жемчуга, топазов... Мягкий белый цвет оправы из платины усиливает игру камня, он кажется крупнее и изящнее, чем в оправе из золота или серебра. Однако ценнейшие технические свойства платины сделали ее применение в ювелирном деле нерациональным.

Сейчас около 90% потребляемой платины используется в промышленности и науке, доля ювелиров намного меньше. «Виной» тому — комплекс технически ценных свойств элемента № 78.

Кислотостойкость, термостойкость и постоянство свойств при прокаливании давно сделали платину совершенно незаменимой в производстве лабораторного оборудования. «Без платины, — писал Юстус Либих в середине прошлого века — было бы невозможно во многих случаях сделать анализ минерала... состав большинства минералов оставался бы неизвестным». Из платины делают тигли, чашки, стаканы, ложечки, лопатки, шпатели, накопники, фильтры, электроды. В платиновых тиглях разлагают горные породы — чаще всего, сплавления 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 устлавливают новые. Производство азотной кислоты потребляет значительные количества платины.

Платиновые катализаторы ускоряют многие другие практически важные реакции: гидрирование жиров, циклических и ароматических углеводородов, олефинов, альдегидов, ацетиленов, кетонов, окисление SO_2 в SO_3 в 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: большая активность и долговечность, высокая эффективность.

Еще одним крупным потребителем платины стала автомобильная промышленность, которая, как это ни странно, тоже использует именно каталитические свойства

* Именно «потребляемой», а не «добываемой». Такой оборот вполне оправдан, когда речь идет о драгоценных металлах, идущих, помимо всего прочего, в «золотые кладовые» национальных банков.

этого металла — для дожигания и обезвреживания выхлопных газов.

Стабильность электрических, термоэлектрических и механических свойств платины плюс высочайшая коррозионная и термическая стойкость сделали этот металл незаменимым для современной электротехники, автоматики и телемеханики, радиотехники, точного приборостроения. Из платины делают электроды топливных элементов. Такие элементы применены, например, на космических кораблях серии «Аполлон».

Из сплава платины с 5—10% родия делают фильтры 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 «серебро».

ЭТАЛОН КИЛОГРАММА. Из сплава платины с иридием в нашей стране изготовлен эталон килограмма, представляющий собой прямой цилиндр диаметром 39 мм и высотой тоже 39 мм. Он хранится в Ленинграде, во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева. Раньше был эталоном и платино-иридиевый метр.

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНЫ. Сырая платина — это смесь различных минералов платины. Минерал поликсен содержит 80—88% Pt и 9—10% Fe; купроплатина — 65—73% Pt, 12—17% Fe и 7,7—14% Cu в никелистую платину вместе с элементом № 78 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 PtAs₂, куперит PtS, бреггит (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 H₂[PtCl₆].

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 платиной, но когда количество сей последней превышает 1/17, то белеет золото, не умножая чувствительно тяжести своей и тягучести. Испанское правительство, опасавшееся сего состава, запретило выпуск платины, потому что не знало средств доказать подлога»...

ОСОБЕННОСТИ ПЛАТИНОВОЙ ПОСУДЫ. Казалось бы, посуда из платины в лаборатории пригодна на все случаи жизни, но это не так. Как ни благороден этот тяжелый драгоценный металл, обращаясь с ним, следует помнить, что при высокой температуре платина становится чувствительной к многим веществам и воздействиям. Нельзя, например, нагревать платиновые тигли в восстановительном и тем более коптящем пламени: раскаленная платина растворяет углерод и от этого становится ломкой. В платиновой посуде не плавят металлы: возможно образование относительно легкоплавких сплавов и потери драгоценной платины. Нельзя также плавить в платиновой посуде перекиси металлов, едкие щелочи, сульфиды, сульфиты и тиосульфаты: сера для раскаленной платины представляет определенную опасность, так же, как фос-

фор, кремний, мышьяк, сурьма, элементный бор. А вот соединения бора, наоборот, полезны для платиновой посуды. Если надо как следует вычистить ее, то в ней плавят смесь равных количеств KBF₄ и H₃BO₃. 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. Соблюдить эти противоречивые условия при механическом и даже электрохимическом способе нанесения практически невозможно. Чтобы получить необходимую чистоту и нужное дисперсное состояние катализатора, его в большинстве случаев получают прямо на носителе, восстанавливая соответствующие соли. Платинированный асбест, например, готовят так. Асбест замачивают в растворе хлорида платины, а затем муравьинокислого натрия. После выдержки в печи в течение суток при невысокой температуре (60° C) получают платинированный асбест, слегка загрязненный поваренной солью и соляной кислотой. Очистка и повторная сушка занимают меньше времени.

САМЫЙ СИЛЬНЫЙ ЯД. Вы, конечно, слышали 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 диаминодinitраты, содержащие платиновые соли. На покрытые расходуется платиновый анод. Японские химики разработали процесс платинирования тугоплавких металлов из расплава цианидов с температурой выше 500° C. 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°C . Еще мастерам древности пришлось убедиться, что придать золоту все нужные формы способом литья не удастся. При изготовлении, например, обычного кувшина ручку приходилось отливать отдельно, а потом принаивать.

Историки и археологи установили, что пайка металлов известна людям уже несколько тысячелетий. Только паяли древние не оловом, а золотом, точнее — сплавом золота и серебра. Современной технике тоже иногда приходится пользоваться золотым припоем.

По электропроводности золото занимает третье место после серебра и меди.

При контакте под давлением золота с медью в восстановительной среде или в вакууме процесс диффузии — проникновения молекул одного металла в другой — идет довольно быстро. Детали из этих металлов соединяются между собой при температуре, значительно более низкой, чем температура плавления меди, золота или любого их

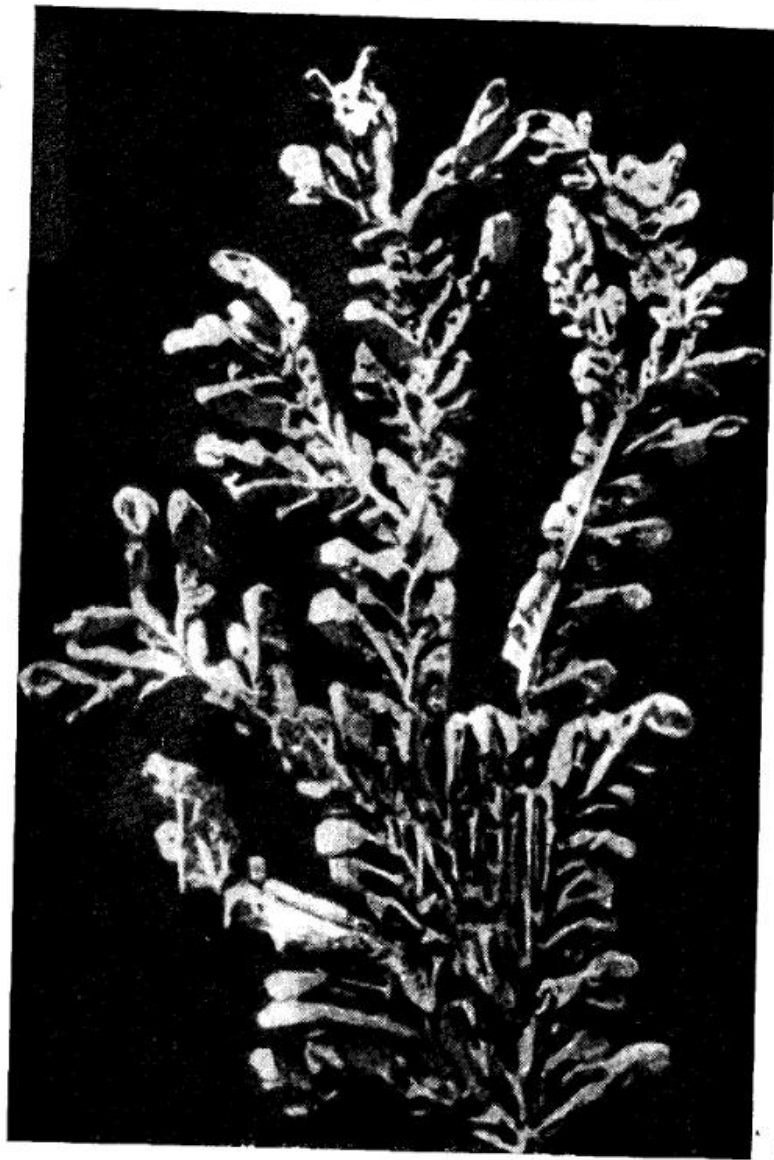
сплава. Такие соединения называют золотыми печатями. Их используют при изготовлении некоторых типов радиоламп, хотя прочность золотых печатей несколько ниже прочности соединений, полученных путем сплавления. Из сплавов золота с серебром или медью делают волоски гальванометров и других точных приборов, а также миниатюрные электрические контакты, предназначенные для приема огромного числа замыканий и размыканий. При этом, что особенно важно, эти конструктивно несложные детали должны работать без прилипания контактов, должны реагировать на каждый импульс.

В сплавах, обеспечивающих наименьшее прилипание, золоту принадлежит особая роль. Безотказно работают сплавы золота с палладием (30%) и платиной (10%), палладием (35%) и вольфрамом (5%), цирконием (3%), марганцем (1%). В специальной литературе описаны сплавы с подобными свойствами, способные конкурировать с золотыми. Это, например, сплав платины с 18% иридия, но он дороже любого из перечисленных сплавов. Да и все лучшие контактные сплавы очень дороги, однако без них не может обойтись современная космическая техника. Кроме того, их применяют в наиболее важных аппаратах не космического назначения, от которых требуется особая надежность.

Золото и его сплавы стали конструкционным материалом не только для миниатюрных радиоламп и контактов, но и для гигантских ускорителей элементарных частиц. Ускоритель, как правило, — это огромная кольцевая камера — труба, свернутая в баранку. Чем большее разрежение удастся создать в такой трубе, тем дольше могут жить в ней элементарные частицы. Трубы изготовляют из нержавеющей стали, выплавленной в вакууме. Внутреннюю поверхность трубы полируют до зеркального блеска — при такой поверхности легче поддерживать глубокое разрежение.

Давление в ускорителе элементарных частиц не превышает миллиардных долей атмосферного. Излишне объяснять, насколько сложно поддерживать в гигантской «баранке» такой вакуум, тем более что в баранке имеются отводы, рукава, стыки.

Уплотняющие кольца и шайбы для ускорителей делают из мягкого пластичного золота. Золотом паяют стыки камеры.



Иногда золотые самородки бывают весьма причудливой формы. Здесь показаны три самородка, найденные в Забайкалье



В некоторых случаях пластичность золота оказывается незаменимым качеством, а в других, наоборот, создает затруднения. Одно из старейших применений золота — изготовление зубных протезов. Конечно, мягкому металлу легче придать нужную форму, но зубы из чистого золота сравнительно быстро изнашиваются. Поэтому зубные протезы и ювелирные изделия изготавливают не из чистого золота, а из его сплавов с серебром или медью. В зависимости от содержания серебра такие сплавы имеют неодинаковый цвет: при 20—40% серебра получается зеленовато-желтый металл, при 50% — бледно-желтый.

Сплавы дополнительно упрочняют термической обработкой, и при этом золото ведет себя очень своеобразно. Хорошо известен процесс 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 гальванизации и гальваностегии, старые способы золочения почти вышли из употребления. Гальванический процесс не только производительнее, он позволяет придать золотому покрытию различные оттенки. Добавка в золотой электролит небольшого количества цианистой меди придает покрытию красный оттенок, а в сочетании с цианистым серебром — розовый; с помощью одного цианистого серебра можно получить зеленоватый оттенок золотых покрытий.

Золотые покрытия отличаются высокой стойкостью и хорошо отражают свет. В наше время золочению подвергают детали проводников в высоковольтной радиоаппаратуре, отдельные части рентгеновских аппаратов. Изготавливают отражатели с золотым покрытием для сушки инфракрасными лучами. Позолоченной была поверхность нескольких искусственных спутников Земли: позолота предохраняла спутники от коррозии и избыточного тепла.

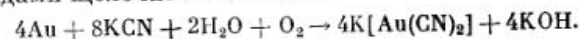
Новейший способ нанесения золотых покрытий — ка-

тодное распыление. Электрический разряд в разреженном газе сопровождается разрушением катода. При этом частицы катода летят с огромной скоростью и могут осажаться 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 теллуrom или селеном.

Промышленный процесс извлечения золота из руд — цианирование — основан на взаимодействии золота с цианидами щелочных металлов:



В основе другого важного процесса — хлоринации (его используют сейчас не столько для извлечения, сколько для аффинажа золота) — лежит взаимодействие золота с хлором.

Некоторые соединения золота имеют промышленное применение. В первую очередь, это хлорное золото AuCl_3 , образующееся при растворении золота в царской водке. С помощью этого соединения получают высококачественное красное стекло — золотой рубин. Впервые такое стекло изготовлено в конце XVII столетия Иоганном Кункелем, но описание способа его получения появилось только в 1836 г. К пихте 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 пихту приходится вводить еще один компонент — осветлитель, 0,3–1,0% «белого мышьяка» As_2O_3 . Окраска стекла соединениями золота обходится не очень дорого — для однородного интенсивного окрашивания всей массы нужно не более 0,001–0,003% AuCl_3 .

Придать стеклу красный цвет можно также введением в шихту соединений меди или селена и кадмия. Они, безусловно, дешевле соединений золота, но работать с ними и получать с их помощью продукцию высокого качества намного сложнее. Изготовление «медного рубина» затрудняется непостоянством окраски: оттенок сильно зависит от условий варки. Трудность получения «селенового рубина» — выгорание самого селена и серы из сернистого кадмия, входящего в состав шихты. «Золотой рубин» не теряет цвета при высокотемпературной обработке. Неоспоримое преимущество способа его получения заключается в том, что неудачную варку можно исправить последующей переплавкой. Как окрашивающее вещество хлорное золото используется также при рисовании по стеклу и фарфору. Кроме того, оно с давних пор служит тонирующим реагентом в фотографии. «Выраж-фиксаж с золотом» придает фотоотпечаткам черно-фиолетовый, коричневый или пурпурно-фиолетовый оттенки. Для этих же целей иногда используют и другое соединение золота — хлораурат натрия NaAuCl_4 .

Золото в медицине

Первые попытки применять золото в медицинских целях относятся еще ко временам алхимии, но они были немногим успешнее поисков философского камня.

В XVI в. Парацельс пытался использовать препараты золота для лечения некоторых болезней, в частности сифилиса. «Не превращение металлов в золото должно быть целью химии, а приготовление лекарств», — писал он.

Значительно позднее соединения, содержащие золото, были предложены в качестве лекарства против туберкулеза. Было бы неверным считать, что это предложение лишено разумных оснований: *in vitro*, т. е. вне организма, «в пробирке», эти соли губительно действуют на туберкулезную палочку, но для эффективной борьбы с болезнью нужна довольно высокая концентрация этих солей. В наши дни соли золота имеют значение для борьбы с туберкулезом лишь постольку, поскольку они повышают сопротивляемость заболеванию.

Выяснено также, что хлорное золото при концентрации 1:30 000 начинает тормозить спиртовое брожение, с повышением концентрации до 1:3900 — уже значительно уг-

нетаает 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 $(\text{Au}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ для лечения волчанки, туберкулеза, проказы.

После открытия радиоактивных изотопов золота его роль в медицине заметно возросла. Коллоидные частицы изотопов используют для лечения злокачественных опухолей. Эти частицы физиологически инертны, и потому их не обязательно как можно скорее выводить из организма. Введенные в отдельные области опухоли, они облучают только пораженные места. При помощи радиоактивного золота 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 иглами» дает возможность ликвидировать поверхностно расположенную опухоль молочной железы уже на 25-й день.

Золотой катализ

Радиоактивное золото нашло применение не только в медицине. В последние годы появились сообщения о возможности заменять им платиновые катализаторы нескольких важных нефтехимических и химических процессов.

Особенно интересны перспективы использования каталитических свойств золота в двигателях сверхскоростных самолетов. Известно, что выше 80 км в атмосфере содержится довольно много атомарного кислорода. Объединение отдельных атомов кислорода в молекулу O_2 сопровождается выделением большого количества тепла. Золото каталитически ускоряет этот процесс.

Трудно представить себе сверхскоростной самолет, работающий практически без горючего, но теоретически такая конструкция возможна. Двигатель будет работать за счет энергии, выделяющейся при реакции димеризации атомарного кислорода. Поднявшись на высоту 80 км (т. е. значительно превысив потолок современных самолетов), пилот включит кислородно-каталитический двигатель, в котором атмосферный кислород будет контактировать с катализатором.

Конечно, пока трудно предугадать, какие характеристики будет иметь такой двигатель, но сама по себе идея очень интересна и, видимо, небесплодна. На страницах зарубежных научных журналов обсуждались возможные конструкции каталитической камеры, доказывалась даже нецелесообразность применения мелкодисперсного катализатора. Все это свидетельствует о серьезности намерений. Может быть, подобные двигатели станут применять не на самолетах, а на ракетах, а может быть, дальнейшие исследования похоронят эту идею как неосуществимую. Но этот факт, как и все, о чем рассказывалось выше, показывает, что пришла пора отказаться от установившегося взгляда на золото как на бесполезный для техники металл.

НА ЗОЛОТОЙ ПОДЛОЖКЕ. При ядерном синтезе менделевия мишенью служила золотая фольга, на которую электрохимическим путем было нанесено ничтожное количество (всего около миллиарда атомов) эйнштейния. Золотые подложки для ядерных мишеней были использованы и при синтезе других трансурановых элементов.

СПУТНИКИ ЗОЛОТА. Самородки редко бывают чисто золотыми. Обычно в них имеется довольно много меди или серебра. Кроме того, в самородном золоте иногда содержится теллур.

ЗОЛОТО ОКИСЛЯЕТСЯ. При температуре выше 100°C на поверхности золота образуется окисная пленка. Она не исчезает и при охлаждении; при 20°C толщина пленки равна примерно 30 А.

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, «внедряясь» в металл, делает его хрупким. Это явление так и называют водородной хрупкостью. Чтобы устранить его, детали аппаратов, а иногда и аппараты целиком покрывают тонким слоем золота. Это, конечно, дорого, но приходится идти на такую меру, поскольку

ку от водорода золото защищает сталь лучше, чем любое другое покрытие, а ущерб от водородной хрупкости достаточно велик...

ИСТОРИЯ С ДУЭЛЯНТОМ. Известный изобретатель Эрнст Вернер Сименс в молодости дрался на дуэли, за что был водворен в тюрьму на несколько лет. Он сумел добиться разрешения организовать в своей камере лабораторию и продолжал в тюрьме опыты по гальванотехнике. В частности, он разрабатывал способ золочения недорогих металлов. Когда эта задача была уже близка к разрешению, пришло помилование. Но, вместо того чтобы радоваться полученной наконец свободе, узник подал просьбу оставить его еще на некоторое время в тюрьме — чтобы он мог закончить опыты. Власти не откликнулись на просьбу Сименса и выставили его из «обжитого помещения». Пришлось ему оборудовать лабораторию заново и уже на воле заканчивать начатое в тюрьме. Сименс получил-таки патент на способ золочения, но произошло это позже, чем могло быть.

ЗОЛОТО В СОКЕ БЕРЕЗ. Золото не относится к числу жизненно важных элементов. Более того, роль его в живой природе весьма скромная. Однако в 1977 г. в журнале «Доклады Академии наук СССР» (т. 234, № 1) появилось сообщение о том, что в соке берез, растущих над золотоносными месторождениями, наблюдается повышенное содержание золота, как, впрочем, и цинка, если под почвой скрыты месторождения этого отнюдь не благородного металла.

ПРОТИВОПОКАЗАНИЯ. Казалось бы, медицинские препараты золота, элемента химически пассивного, должны быть препаратами без противопоказаний или почти без противопоказаний. Однако это не так. Препараты золота нередко вызывают побочные явления — повышение температуры, раздражение почек и кишечника. При тяжелых формах туберкулеза, сахарном диабете, заболеваниях крови, сердечно-сосудистой системы, печени и некоторых других органов применение препаратов с золотом может принести больше вреда, чем пользы.

РТУТЬ



Вряд ли нужно доказывать, что ртуть — металл своеобразный. Это очевидно хотя бы потому, что ртуть — единственный металл, находящийся в жидком состоянии в условиях, которые мы называем нормальными. Почему ртуть жидкая — вопрос особый. Но именно это свойство, вернее сочетание свойств металла и жидкости (самой тяжелой жидкости!), определило особое положение элемента № 80 в нашей жизни. О ртути можно рассказывать много: жидкому металлу посвящены десятки книг. Этот же рассказ — в основном о многообразии применения ртути и ее соединений.

Причастность ртути к славному клану металлов долгое время была под сомнением. Даже Ломоносов колебался, можно ли считать ртуть металлом, несмотря на то, что и в жидком состоянии она обладает почти полным комплексом металлических свойств: тепло- и электропроводностью, металлическим блеском и так далее. При охлаждении ртути до -39°C становится совсем очевидным, что она — одно из «светлых тел, которые ковать можно».

Жидкий металл

Ртуть оказала науке огромные услуги. Как знать, насколько задержался бы прогресс техники и естественных наук без измерительных приборов — термометров, манометров, барометров и других, действие которых основано на необыкновенных свойствах ртути. Какие это свойства?

Во-первых, ртуть — жидкость.

Во-вторых, тяжелая жидкость — в 13,6 раза тяжелее воды.

В-третьих, у ртути довольно большой коэффициент температурного расширения — всего в полтора раза меньше, чем у воды, и на порядок, а то и два больше, чем у обычных металлов.

Есть и «в-четвертых», «в-пятых», «в-двадцатых», но вряд ли нужно перечислять все.

Еще любопытная деталь: «миллиметр ртутного столба» — не единственная физическая единица, связанная с

элементом № 80. Одно из определений ома, единицы электрического сопротивления, — это сопротивление столбика ртути длиной 106,3 см и сечением 1 мм².

Все это имеет отношение не только к чистой науке. Термометры, манометры и другие приборы, «начиненные» ртутью, давно стали принадлежностью не только лабораторий, но и заводов. А ртутные лампы, ртутные выпрямители! Все то же уникальное сочетание свойств открыло ртути доступ в самые разные отрасли техники, в том числе в радиоэлектронику, в автоматику.

Ртутные выпрямители, например, долгое время были наиболее важным и мощным, наиболее широко применяемым в промышленности типом выпрямителей электрического тока. До сих пор их используют во многих электрохимических производствах и на транспорте с электрической тягой, хотя в последние годы их постепенно вытесняют более экономичные и безвредные полупроводниковые выпрямители.

Современная боевая техника тоже использует замечательные свойства жидкого металла.

К примеру, одна из главных деталей взрывателя для зенитного снаряда — это пористое кольцо из железа или никеля. Поры заполнены ртутью. Выстрел — снаряд двинулся, он приобретает все большую скорость, все быстрее вращается вокруг своей оси, и тяжелая ртуть выстучивает 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 пайкии 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 сливанию 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 парортутной установки, предназначенной для очистки нефти. В наше время ртутные пары все шире используются в неф-

теперерабатывающей промышленности: они помогают очень точно регулировать температуру процессов, что крайне важно для нефтепереработки.

Еще раньше, в начале XX в., внимание теплотехников привлекло сообщение о работах доктора Эммета из США. Эммет первым попытался использовать в паровых котлах не воду, а ртуть. Его опытная установка мощностью 2000 л. с. работала и потребляла на 45% меньше топлива, чем обычный паровой котел с генератором. Конечно, не обошлось без дискуссий: ртуть не вода, из реки ее не зачерпнешь! Возражений против использования ртути в паровых котлах было больше чем достаточно. Исследования, однако, продолжались.

Весьма успешной была работа советских научно-исследовательских институтов по проблеме использования ртутного котла и турбины. Были доказаны экономичность ртутно-паровых турбин и возможность создания так называемого ртутно-водяного бинарного цикла, в котором тепло конденсирующегося ртутного пара используется в специальном конденсаторе-испарителе для получения водяного пара. А до этого ртутный пар успеваел покрутить вал генератора. Полученный водяной пар приводит в движение второй электротурбогенератор... В подобной системе, работающей только на водяном паре, 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 наполнитель трубок вакуумметра. Еще в 1916 г. Ирвинг Ленгмюр создал вакуум-насос, в котором испарялась и конденсировалась ртуть. При этом в системе, связанной с насосом, создавалось остаточное давление в сотни миллионов раз меньше атмосферного.

Современные ртутные диффузионные насосы дают еще большее разрежение: стомиллионные доли миллиметра ртутного столба.

Изучение ультрафиолетовых лучей продвигалось медленно до тех пор, пока не был создан искусственный ис-

точник этих лучей. Им оказались пары ртути в вакууме. Когда через ртутные пары проходит электрический ток, они испускают видимое голубое свечение и много ультрафиолетовых лучей. Чем выше температура паров ртути, тем интенсивнее излучение ультрафиолетовых лучей в ртутно-кварцевой лампе.

Видимое свечение паров ртути использовано в конструкциях мощных ламп освещения. Лампы дневного света — это разрядные трубки, в которых находятся инертные газы и пары ртути. А что такое «холодный свет», пояснять, вероятно, излишне. Из каждого рубля, который мы платим «за свет», на долю действительно светового излучения приходится лишь четыре копейки. Остальные 96 — за ненужное тепло, излучаемое обычными электролампами. Лампы дневного света намного экономичнее.

Соединения ртути

Первым из них, несомненно, следует назвать киноварь HgS . Благодаря ей человек познакомился с ртутью много веков назад. Способствовали этому и ее ярко-красный цвет, и простота получения ртути из киновари. Кристаллы киновари иногда бывают покрыты тонкой свинцовой 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, приготавливая 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 $386^\circ C$ 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. Ртут-

ная соль хромовой кислоты, например, — замечательная зеленая краска по керамике. Сильный яд сулема $HgCl_2$, по она крайне пужна 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 капсулей 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 кипящая, находилась в состоянии непрерывного испарения и покрывала внутренние стенки реторты каплями, сначала очень мелкими, но постепенно увеличивающимися, при достижении известного объема падавшими от собственной тяжести на дно реторты и соединявшимися с остальной ртутью.

На второй день я начал замечать плавающие на поверхности ртути небольшие красные частички, которые в течение четырех или пяти дней увеличивались в количестве и объеме, после чего перестали увеличиваться и остались в абсолютно неизменном виде. По прошествии 12 дней, видя, что окаливание ртути несколько больше не прогрессирует, я потушил огонь и дал остыть прибору. Объем воздуха, содержащегося как в реторте, так и в ее шейке и в свободной части колокола... был до опыта равен приблизительно 50 куб. дюймам. По окончании операции тот же объем при том же давлении и той же температуре оказался равным всего лишь 42—43 дюймам; следовательно, произошло уменьшение приблизительно на одну шестую. С другой стороны, тщательно собрав образовавшиеся на поверхности красные частицы и отделив их, насколько было возможно, от жидкой ртути, в которой они плавали, я нашел их вес равным 45 грамам...

Воздух, оставшийся после этой операции и уменьшавшийся вследствие прокаливания в нем ртути до пяти шестых своего объема, не был годен больше ни для дыхания, ни для горения; животные, вводимые в него, умирали в короткое время, горячие 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 маломалу уменьшаться в объеме и через несколько минут оно совершенно исчезло; в то же время в небольшом приемнике собралось $41\frac{1}{2}$ грама 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 1774 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, сгорала в нем и раскаленные кусочки каменного угля, и железные проволочки... За этим опытом последовали другие, и в итоге Пристли определил важнейшие качества «дефлогистированного 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

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 элементарные натрий и калий. Его опыты повторил крупнейший шведский химик Берцелиус, но источник тока — вольтов столб, которым он располагал, был слишком слаб, и воспроизвести результаты Дэви Берцелиусу поначалу не удалось. Тогда он решил в качестве катода использовать ртуть и... получил щелочные металлы с меньшими затратами энергии. А тем временем Дэви пытался выделить с помощью электричества и щелочноземельные металлы. При этом он пережег свою огромную батарею и об этой неудаче написал Берцелиусу. Тот посоветовал ему воспользоваться ртутным катодом, и в 1808 г. Дэви получил амальгаму кальция, из которой выделить металл уже не составляло труда. В том же году (и тем же способом) Дэви выделил в элементарном виде барий, стронций и магний.

ПЕРВЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК. Спустя почти полтора столетия после опытов Пристли и Лавуазье ртуть оказалась 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 4,2 К, сопротивление ртути, до этого последовательно уменьшавшееся, вдруг исчезло совсем: электрический ток проходил по ртутному кольцу, не затухая. Так было открыто явление сверхпроводимости, и ртуть стала первым сверхпроводником. Сейчас известны десятки сплавов и чистых металлов, приобретающих это свойство при температуре, близкой к абсолютному нулю.

КАК ОЧИСТИТЬ РТУТЬ. В химических лабораториях часто возникает необходимость очистить жидкий металл. Метод, описанный в этой заметке, пожалуй, самый простой из надежных и самый надежный из простых. На штативе крепят стеклянную трубку диаметром 1—2 см; нижний конец трубки оттянут и загнут. В трубку заливают разбавленную азотную кислоту примерно с 5% нитрата закисной ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Сверху в трубку вставляют воронку с бумажным фильтром, в дне которого уголкой проделано небольшое отверстие. Воронку заполняют загрязненной ртутью. На фильтре она очищается от механических примесей, а в трубке — от большей части растворенных в ней металлов. Как это происходит? Ртуть — благородный металл, и примеси, например медь, вытесняют ее из $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; часть примесей просто растворяется

* Так во времена Лавуазье называли газы.

кислотой. Очищенная ртуть собирается в нижней части трубки и под действием собственной тяжести передавливается в приемный сосуд. Повторив эту операцию несколько раз, можно достаточно полно очистить ртуть от примеси всех металлов, стоящих в ряду напряжений левее ртути.

Очистить ртуть от благородных металлов, например золота и серебра, намного сложнее. Чтобы разделить их, применяют перегонку в вакууме.

ЧЕМ-ТО ПОХОЖА НА ВОДУ. Не только жидкое состояние «роднит» ртуть с водой. Теплоемкость ртути, как и воды, с ростом температуры (от точки плавления до $+80^{\circ}\text{C}$) последовательно уменьшается и лишь после определенного температурного «порога» (после 80°C) начинает медленно расти. Если охлаждать ртуть очень медленно, ее, как и воду, можно переохлаждать. В переохлажденном состоянии жидкая ртуть существует при температуре ниже -50°C , обычно же она замерзает при $-38,9^{\circ}\text{C}$. Кстати, впервые ртуть была заморожена в 1759 г. петербургским академиком И. А. Брауном.

ОДНОВАЛЕНТНОЙ РТУТИ НЕТ! Это утверждение многим покажется неверным. Ведь еще в школе учат, что, подобно меди, ртуть может проявлять валентности $2+$ и $1+$. Широко известны такие соединения, как черная закись Hg_2O или каломель Hg_2Cl_2 . Но ртуть здесь лишь формально одновалентна. Как показали исследования, во всех подобных соединениях содержится группировка из двух атомов ртути: $-\text{Hg}_2-$ или $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Оба атома двухвалентны, но одна валентность каждого из них затрачена на образование цепочки, подобной углеродным цепям многих органических соединений. Ион Hg^{2+}_2 нестоек, нестойки и соединения, в которые он входит, особенно 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. Кинлинг

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 слюноотечение, 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 гелика, 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... Патологоанатомы, 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 листы оказалась «визитной карточкой» таллия.

В греческом языке (а большинство названий элементов берут начало в латыни или в греческом) почти так же звучит слово, которое на русский переводится как «выскачка». Таллий действительно оказался выскачкой — его не искали, а он нашелся...

Элемент со странностями

Больше 30 лет прошло после открытия Крукса, а таллий все еще оставался одним из наименее изученных элементов. Его искали в природе и находили, но, как правило, в минимальных концентрациях. Лишь в 1896 г. русский ученый И. А. Антипов обнаружил повышенное содержание таллия в силезских марказитах.



Уильям Крукс (1832—1919) — знаменитый английский химик и физик. Впервые заявил о себе в 1857 г. исследованием селеноцианидов. В 1861 г. спектроскопическим методом открыл новый элемент таллий. Крукс известен и как изобретатель: в 1873 г. он сконструировал радиометр, а в 1903 — спинтарископ.

О таллии в то время говорили как об элементе редком, рассеянном и еще — как об элементе со странностями. Почти все это справедливо и в наши дни: Только таллий не так уж редок — содержание его в земной коре 0,0003% — намного больше, чем, например, золота, серебра или ртути. Найдены и собственные минералы этого элемента — очень редкие минералы лорандит $TlAsS_2$, вртаит $Tl(As, Sb)_3S_5$ 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+, гидроксид одновалентного таллия $TlOH$ — сильное основание, хорошо растворимое в воде. Как и щелочные металлы, таллий способен образовывать полииодиды, полисульфиды, алкоголяты... Зато слабая растворимость в воде хлорида, бромиды и иодида одновалентного таллия роднит этот элемент с серебром. А по внешнему виду, плотности, твердости, температуре плавления — по всему комплексу фи-

зических 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 $Tl^+[Tl^{3+}Cl_2Br_2]^-$. 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 йодида одновалентного таллия, хорошо пропускают инфракрасные лучи. Такие кристаллы впервые получили в годы второй мировой войны. Их выращивали в платиновых тиглях при $470^\circ C$ и использовали в приборах инфракрасной сигнализации, а также для обнаружения снайперов противника. Позже $TlBr$ и TlI применяли в сцинтилляционных счетчиках для регистрации альфа- и бета-излучения...

Общезвестно, 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 — подлинны «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, износостойчивость. 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 $-60^\circ C$. Сплав используют в жидкостных затворах, переключателях, термометрах, работающих в условиях Крайнего Севера, в опытах с низкими температурами.

В химической промышленности металлический таллий, как и некоторые его соединения, используют в качестве катализатора, в частности при восстановлении нитробензола водородом.

Не остались без работы и радионуклиды таллия. Таллий-204 (период полураспада 3,56 года) — чистый бета-излучатель. Его используют в контрольно-измерительной аппаратуре, предназначенной для измерения толщины покрытий и тонкостенных изделий. Подобными установками с радиоактивным таллием снимают заряды статического электричества с готовой продукции в бумажной и текстильной промышленности.

Думаем, что уже приведенных примеров вполне достаточно, чтобы считать безусловно доказанной полезность элемента № 81. А о том, что таллий делает эпоху в химии, мы не говорили — это все Дюма. Не Александр Дюма, правда (что при его фантазии было бы вполне объяснимо), а Жан Батист Андре Дюма — однофамилец писателя, вполне серьезный химик.

Но, заметим, что и химикам фантазия приносит больше пользы, чем вреда...

ЕЩЕ НЕМНОГО ИСТОРИИ. Французский химик Лами открыл таллий независимо от Крукса. Он обнаружил зеленую спектральную линию, исследуя шламы другого сернокислотного завода. Он же первым получил чистого элементного таллия, установил его

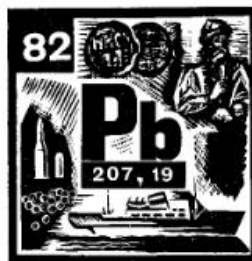
металлическую природу и изучил некоторые свойства. Крукс определил Лами всего на несколько месяцев.

О МИНЕРАЛАХ ТАЛЛИЯ. В некоторых редких минералах — лорандите, вранбите, 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 серноокислотного 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 поверхность свинца образуется труднорастворимая пленка сульфата или хлорида свинца, препятствующая дальнейшему разрушению металла; органические же кислоты образуют легко растворимые свинцовые соли, которые ни в коей мере не могут защитить поверхность металла.



Старинные свинцовые печати — византийская (справа) и псковских посадников

В сернокислотной промышленности свинец — незаменимый материал. Основное оборудование — камеры, промывные башни, желобы, трубы, холодильники, детали насосов — все это изготавливается из свинца или свинцом облицовывается. Труднее аналогичным образом защитить от агрессивной среды движущиеся детали — крыльчатки вентилятора, мешалки, вращающиеся барабаны. Эти детали должны обладать большим запасом прочности, чем имеет мягкий свинец. Выход из положения — детали из свинцово-сурьмянистого сплава гартблея. Используют также освинцованные детали, сделанные из стали, но покрытые свинцом из расплава. Чтобы получить равномерное свинцовое покрытие, детали предварительно лудят — покрывают оловом, а уже на оловянный слой наносят свинец.

Кислотная промышленность — не единственное производство, использующее антикоррозионную стойкость свинца. Нуждается в нем и гальванотехника. Хромовые ванны с горячим электролитом изнутри облицовывают свинцом.

Некоторые соединения свинца защищают металл от коррозии не в условиях агрессивных сред, а просто на воздухе. Эти соединения вводят в состав лакокрасочных покрытий. Свинцовые белила — это затертая на олифе основная углекислая соль свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Хорошая кроющая способность, прочность и долговечность образуемой пленки, устойчивость к действию воздуха и света — вот главные достоинства свинцовых белил. Но есть и antidостоинства: высокая чувствительность к сероводороду, и главное — токсичность. Именно из-за нее свинцовые белила применяют сейчас только для наружной окраски судов и металлоконструкций.

В состав масляных красок входят и другие соединения свинца. Долгое время в качестве желтого пигмента использовали глет PbO , но с появлением на рынке свинцового крона PbCrO_4 глет утратил свое значение. Однако это не помешало ему остаться одним из лучших сиккативов (ускорителей высыхания масел).

Самый популярный и массовый пигмент на свинцовой основе — сурик Pb_3O_4 . Этой замечательной краской ярко-красного цвета красят, в частности, подводные части кораблей.

Свинец и электротехника

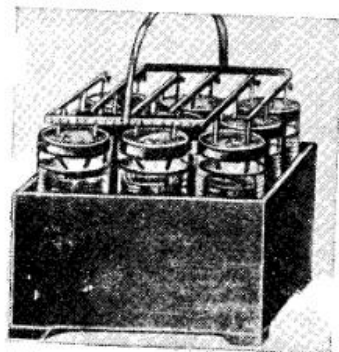
Особенно много свинца потребляет кабельная промышленность, где им предохраняют от коррозии телеграфные и электрические провода при подземной или подводной прокладке. Много свинца идет и на изготовление легкоплавких сплавов (с висмутом, оловом и кадмием) для электрических предохранителей, а также для точной пригонки контактирующих деталей. Но главное, видимо, — это использование свинца в химических источниках тока.

Свинцовый аккумулятор с момента своего создания претерпел много конструктивных изменений, но основа его осталась той же: две свинцовые пластины, погруженные в сернокислый электролит. На пластины нанесена паста из окиси свинца. При зарядке аккумулятора на одной из пластин выделяется водород, восстанавливающий окись до металлического свинца, на другой — кислород, переводящий окись в перекись. Вся конструкция превращается в гальванический элемент с электродами из свинца и перекиси свинца. В процессе разрядки перекись раскисляется, а металлический свинец превращается в окись. Эти реакции сопровождаются возникновением электрического тока, который будет течь по цепи до тех пор, пока электроды не станут одинаковыми — покрытыми окисью свинца.

Производство щелочных аккумуляторов достигло в наше время гигантских размеров, но оно не вытеснило аккумуляторы свинцовые. Последние уступают щелочным в прочности, они тяжелее, но зато дают ток большего напряжения. Их до сих пор широко применяют в легковых и грузовых автомобилях.

Аккумуляторная промышленность — один из самых емких потребителей свинца.

Первая свинцово-кислотная батарея, преподнесенная Парижской академии наук изобретателем Гастоном Планте



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 припой, 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 римляни 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 такую квант легче. Это явление носит название комптон-эффекта по имени открывшего его американского ученого.

Чем жестче лучи, тем больше их проникающая способность — аксиома, не требующая доказательств. Однако ученых, положившихся на эту аксиому, ожидал весьма любопытный сюрприз. Вдруг выяснилось, что гамма-лучи энергией более 1 млн. эв задерживаются свинцом не слабее, а сильнее менее жестких! Факт, казалось, противоречащий очевидности. После проведения тончайших экспериментов выяснилось, что гамма-квант энергией более 1,02 Мэв в непосредственной близости от ядра «исчезает», превращаясь в пару электрон — позитрон, и каждая из частиц уносит с собой половину затраченной на их образование энергии. Позитрон недолговечен и, столкнувшись с электроном, превращается в гамма-квант, но уже меньшей энергии. Образование электронно-позитронных пар наблюдается только у гамма-квантов высокой энергии и только вблизи от «массивного» ядра, то есть в элементе с большим атомным номером.

Свинец — один из последних стабильных элементов таблицы Менделеева. И из тяжелых элементов — самый до-

ступный, с отработанной веками технологией добычи, с разведанными рудами. И очень пластичный. И очень удобный в обработке. Вот почему свинцовая защита от излучения — самая распространенная. 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 литейные свойства и незначительную усадку, быть достаточно твердыми и химически стойкими по отношению к краскам и смывающим их растворам; при переплавке должно сохраняться постоянство состава.

Однако служение свинца человеческой культуре началось задолго до появления первых книг. Живопись появилась раньше письменности. На протяжении многих столетий художники использовали краски на свинцовой основе, и они до сих пор не вышли из употребления: желтая — свинцовый крок, красная — сурик и, конечно, свинцовые белила. Между прочим, именно из-за свинцовых белил кажутся темными картины старых мастеров. Под действием микропримесей сероводорода в воздухе свинцовые белила превращаются в темный сернистый свинец PbS...

С давних пор стенки гончарных изделий покрывали глазуриями. Простейшая глазурь делается из окиси свинца и кварцевого песка. Ныне санитарный надзор запрещает использовать эту глазурь при изготовлении предметов домашнего обихода: контакт пищевых продуктов с солями свинца должен быть исключен. Но в составе майоликовых глазурей, предназначенных для декоративных целей, сравнительно легкоплавкие соединения свинца используют, как и прежде.

Наконец, свинец входит в состав хрусталя, точнее, не свинец, а его окись. Свинцовое стекло варится без каких-либо осложнений, оно легко выдувается и гранится, сравнительно просто нанести на него узоры и обычную нарезку, винтовую, в частности. Такое стекло хорошо преломляет световые лучи и потому находит применение в оптических приборах.

Добавляя в шихту свинец и поташ (вместо извести), приготавливают 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 $C_{23}H_{36}(OH)_2CONHCH_2COOH$, а также таурохолевая $C_{23}H_{36}(OH)_2CONHCH_2CH_2SO_3H$, 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, вынуждая 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 gondole. 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 гондole стратостата в качестве балласта будет находиться «свинцовый песок». Заменой слова «дробь» на слово «песок» бюрократы были обезоружены и более не препятствовали Пиккару.

ИЗ БЕЛОЙ КРАСКИ — КРАСНАЯ. Свинцовые белила умели изготавливать 3 тыс. лет назад. Основным поставщиком их в древнем мире был остров Родос в Средиземном море. Красок тогда не хватало, и стоили они чрезвычайно дорого. Прославленный греческий художник Никий однажды с нетерпением ожидал прибытия белил с Родоса. Драгоценный груз прибыл в афинский порт Пирей, но там неожиданно вспыхнул пожар. Пламя охватило корабли, на которых были привезены белила. Когда пожар погасили, расстроенный художник поднялся на палубу одного из пострадавших кораблей. Он надеялся, что не весь груз погиб, мог же уцелеть хотя бы один бочонок с нужной ему краской. Действительно, в трюме нашлись бочки с белилами: они не сторели, но сильно обуглились. Когда бочки вскрыли, то удивлению художника не было границ: в них была не белая краска, а ярко-красная! Так пожар в порту подсказал путь изготовления замечательной краски — сурика.

СВИНЕЦ И ГАЗЫ. При плавке того или иного металла приходится заботиться об удалении из расплава газов, так как иначе получается низкокачественный материал. Добиваются этого различными технологическими приемами. Выплавка же свинца в этом смысле никаких хлопот металлургам не доставляет: кислород, азот, сернистый газ, водород, окись углерода, углекислый газ, углеводороды не растворяются ни в жидком, ни в твердом свинце.

«СВИНЦОВАЯ МЕЧЕТЬ». В древности при строительстве зданий или оборонительных сооружений камни нередко скрепляли расплавленным свинцом. В городе Старый Крым и сейчас сохранились руины так называемой свинцовой мечети, сооруженной в XIV столетии. Такое название здание получило оттого, что зазоры в каменной кладке залиты свинцом.

ВИСМУТ



Среди элементов периодической системы висмут — последний практически не радиоактивный элемент. И он же открывает шеренгу тяжелых элементов — естественных альфа-излучателей. Действительно, тот висмут, который мы знаем по химическим соединениям, минералам и сплавам, принято (и не без оснований) считать стабильным, а между тем, тон-

кими экспериментами установлено, что стабильность висмута — кажущаяся. В действительности же ядра его атомов иногда «гибнут», правда, очень нечасто: период полураспада основного природного изотопа висмута ^{209}Bi — более $2 \cdot 10^{18}$ лет. Это примерно в полмиллиарда раз больше возраста нашей планеты...

Кроме висмута-209, известны еще 26 изотопов элемента № 83. Все они радиоактивны и короткоживущи: периоды полураспада не превышают нескольких суток.

Двадцать изотопов висмута с массовыми числами от 189 до 208 и самый тяжелый ^{215}Bi получены искусственным путем, остальные — ^{210}Bi , ^{211}Bi , ^{212}Bi , ^{213}Bi и ^{214}Bi — образуются в природе в результате радиоактивного распада ядер урана, тория, актиния и нептуния.

Таким образом, несмотря на то что на практике мы встречаем лишь практически стабильный висмут-209, не следует забывать о важной роли элемента № 83 во всех областях знания, так или иначе связанных с радиоактивностью. Не будем, однако, впадать в другую крайность. Практическую важность приобрел прежде всего стабильный (или правильнее — псевдостабильный) висмут. Поэтому именно ему быть главным «героем» дальнейшего повествования.

Почему «висмут»

Очень долго висмут не давался в руки. Впрочем, в руках-то его, несомненно, держали еще в древности, и неоднократно. Только тогда не понимали, что красивые белые самородки с чуть красноватым оттенком — это по сути дела элементный висмут.

Долгое время этот металл считался разновидностью сурьмы, свинца или олова. Первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке встречаются в трудах крупнейшего металлурга и минералог средневековья Георгия Агриколы, датированных 1529 г. Представление же о висмуте как о самостоятельном химическом элементе сложилось только в XVIII в.

Происхождение названия этого элемента трактуют по-разному. Одни исследователи склонны считать его производным от древнегерманского слова «Wismuth» (белый металл), другие — от немецких слов «Wiese» (луг) и «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 $9,8 \text{ г/см}^3$), легкоплавок (температура плавления 271°C). Ему свойствен сильный металлический блеск и белый розоватого оттенка цвет. Среди прочих металлов висмут выделяют малая теплопроводность (хуже него тепло проводит только ртуть) и, если можно так выразиться, предельная диамагнитность. Если между полюсами обычного магнита поместить стержень из висмута, то он, отталкиваясь от обоих полюсов, расположится как раз посередине. Для кристаллов висмута характерно сложное двойниковое строение, которое можно увидеть только под микроскопом.

У висмута есть еще одно редкое свойство: затвердевая, он значительно расширяется в объеме (на $3,32\%$ при 271°C). Этим свойством пользуются, когда нужно получить очень точные и сложные по форме литые изделия.

Предполагают, что способность уплотняться при плавлении объясняется изменением типа связи между атомами. Для твердого висмута характерны связи ковалентно-металлические, при плавлении же ковалентные связи разрушаются, и атомы остаются связанными лишь металлическими связями. Гетерогенный (разнородный) характер связей в твердом висмуте препятствует плотнейшей упаковке атомов в кристаллической решетке.

Одна необычность влечет за собой другую. Давление влияет на висмут иначе, чем на «нормальные» металлы. С ростом давления температура плавления висмута понижается, а у большинства металлов растет. Это необычное свойство считают следствием способности висмута расширяться при твердении и уплотняться при расплавлении. И это не удивительно: для всех физических тел характерна определенная корреляция изменений, происходящих под действием температуры и давления.

Двойниковое строение кристаллов самородного висмута. Снимок полированного шлифа под микроскопом с увеличением в 500 раз. Образец из редкоземельного месторождения Кара-Оба в Центральном Казахстане



Висмут — химическая индивидуальность

Основные химические свойства любого элемента определяются, как известно, его положением в периодической системе и, следовательно, строением его электронных оболочек, особенно внешней. Среди элементов V группы, точнее ее главной подгруппы (N, P, As, Sb, Bi), висмут — самый тяжелый и «самый металлический». Как и положено элементу V группы, он проявляет валентности 3+ и 5+ (а также 3-, 1+, 2+, 4+), но, поскольку висмут ближе к «полюсу металлических свойств», нежели любой из его аналогов, три электрона отрываются от его атома намного чаще и легче, чем пять. Практически важны лишь соединения трехвалентного висмута (3+), трехвалентны и все природные соединения этого элемента.

Внутреннее строение атома Bi роднит его не только с мышьяком и сурьмой, что естественно, но и со многими другими металлами. В атоме висмута есть предпоследний 18-электронный слой (слой типа «купро»), который характерен для свинца, а также меди и ее аналогов (Au, Ag). Интересно, что с этими же элементами висмут нередко бывает связан в рудных месторождениях.

Ионный радиус трехвалентного висмута (1,20 Å) мало отличается от ионных радиусов серебра (1,13 Å) и золота (1,37 Å).

В бескислородных кислотах висмут нерастворим, хорошо растворяют его лишь азотная и концентрированная серная кислоты. Атом висмута обладает довольно большим сродством к электрону (окислительно-восстановительный потенциал системы Bi^{3+}/Bi равен всего +0,226 в), поэтому ион Bi^{3+} сравнительно легко восстанавливается до нейтрального атома. Вот почему в природе висмут нередко можно встретить в самородном состоянии, иногда даже в концентрации, представляющей практический интерес.

При обычной температуре на воздухе висмут устойчив и лишь слегка покрывается характерной красноватой окисной пленкой, но при температуре красного каления он легко сгорает, превращаясь в Bi_2O_3 . Это соединение, нерастворимое в воде, легко растворяется в кислотах, но очень трудно — в щелочах, даже концентрированных.

В природе Bi_2O_3 можно наблюдать в виде землистых скоплений желтого и бурого цвета. Это минерал бисмит. Вместе с другим природным соединением — карбонатом

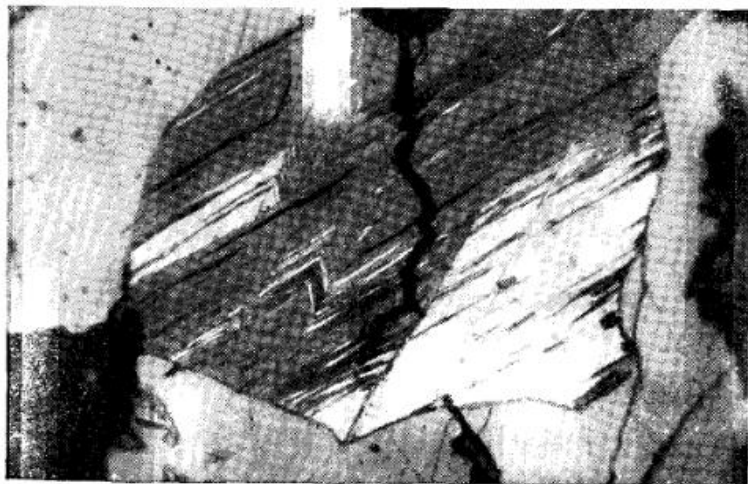
висмута, получившим название бисмутита, он считается главным кислородсодержащим минералом висмута.

Но для геохимиков особенно важны соединения висмута с серой, селеном и теллурием. 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, — галлия, индия, кадмия.

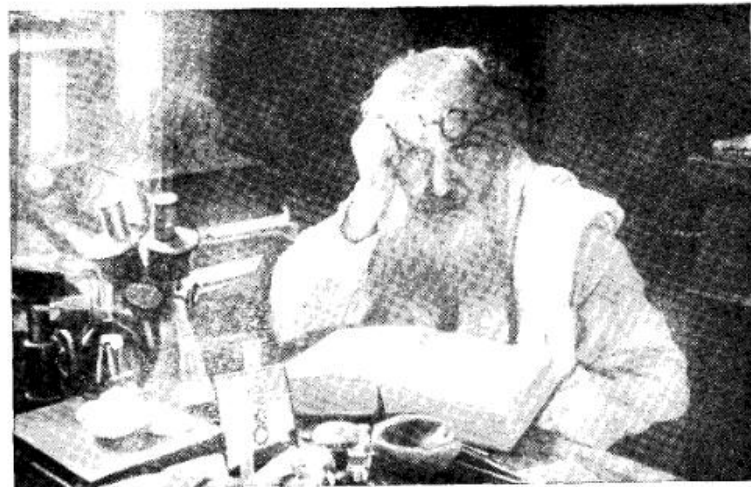
Обратите внимание на двойственность поведения висмута в природе. С одной стороны, он может концентрироваться в минералах, а с другой — рассеиваться в рудах (особенно сульфидных) так, что содержание его в них можно определить лишь одним словом — «следы». Ярко выраженная способность висмута к образованию 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 ограничены в пространстве и отличаются неравномерностью распределения, что, конечно, доставляет огорчения геологам и горнякам, занимающимся разведкой и эксплуатацией висмутовых месторождений.

Минералы висмута как бы прячутся в рудах других элементов: вольфрама, олова, меди, никеля, молибдена, урана, кобальта, мышьяка, золота и других элементов — разных и непохожих.

Трудно назвать рудное месторождение, в котором не было бы висмута, но еще сложнее назвать такое месторождение, в котором концентрация его была бы столь высокой, что оно могло бы с выгодой разрабатываться только ради висмута. Как же быть? Поступают просто: висмут берут отовсюду, где извлечение его экономически (или технологически) оправдано. Вот перечень сырьевых источников висмута, обеспечивающих около $\frac{3}{4}$ мирового (без СССР) спроса: медные, свинцовые и серебряные рудники Перу, свинцовые месторождения Мексики, медные и свинцово-цинковые руды Японии, медные, свинцовые и серебряно-кобальтовые месторождения Канады, 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 Астагомович Ненадкевич (1880—1963) — советский химик и минералог, член-корреспондент АН СССР. Им была разработана технология производства висмута и выплавлен первый советский металлургический висмут

процента висмута, а в исходных рудах полиметаллических месторождений от 0,0001 до 0,01% Bi. Та же картина наблюдается и в медной промышленности. Обычно висмут здесь извлекают из анодных шламов, образующихся при электролитическом рафинировании меди.

Источником висмута может быть и вторичное сырье. Например, в ФРГ значительное количество висмута извлекают при переработке пиритных огарков и из металлического лома. Мировое производство висмута измеряется тысячами тонн — не очень много, особенно если сравнить с соседом по таблице Менделеева — свинцом.

Предполагают, что мировая потребность в висмуте в 2000 г. составит 5—6 тыс. т. На что идут эти тысячи тонн, ответит последняя глава нашего рассказа.

Применение висмута

Традиционные потребители висмута — металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленность. В последние десятилетия к ним прибавились ядерная техника и электроника.

Чтобы спаять стекло с металлом, используют легкоплавкие сплавы на висмутовой основе. Подобные же сплавы (с кадмием, оловом, свинцом) применяют в автоматических огнетушителях. Как только температура окружающей среды достигает 70°C , плавится пробка из висмутового сплава (49,41% Bi, 27,67% Pb, 12,88% Sn и 10,02% Cd) и огнетушитель срабатывает автоматически.

Легкоплавкость висмута стала одной из причин прихода его в ядерную энергетику. Но были и другие. Только бериллию (из всех металлов) уступает висмут по способности рассеивать тепловые нейтроны, почти не поглощая их при этом. Висмут используют в качестве теплоносителя и охлаждающего агента в ядерных реакторах. Иногда в «горячей зоне» реактора помещают уран, растворенный в жидком висмуте.

Самым первым способом извлечения плутония из облученного урана был метод осаждения плутония с фосфатом висмута. Совместно с фтористым литием LiF эта соль работала в первых промышленных установках по производству плутония. Облученный нейтронами уран растворяли в азотной кислоте, а затем в этот раствор добавляли H_2SO_4 . С ураном она образовывала нерастворимый комплекс, а четырехвалентный плутоний оставался в растворе. Отсюда его осаждали с BiPO_4 , отделяя тем самым от массы урана. Сейчас этот метод уже не применяют, но о нем стоило упомянуть хотя бы потому, что опыт, полученный благодаря этому методу, помог создать более совершенные и современные способы выделения плутония осаждением его из кислых растворов.

С помощью висмута получают изотоп полоний-210, служащий источником энергии на космических кораблях.

Применение висмута в металлургии тоже довольно широко. Кроме упоминавшихся уже легкоплавких сплавов и припоев, висмут (примерно 0,01%) используют в сплавах на основе алюминия и железа. Эта добавка улучшает пластические свойства металла, упрощает его обработку.

Некоторые висмутовые сплавы обладают уникальными магнитными свойствами. Сильные постоянные магниты делают из сплава, состав которого определяется формулой MnBi . А сплав состава 88% Bi и 12% Sb в магнитном поле обнаруживает аномальный эффект магнитосопротивления; из этого сплава изготавливают быстродействующие усилители и выключатели.

Многие сплавы висмута при низкой температуре приобретают свойство сверхпроводимости.

Широкому применению висмута в металлургии и электронике способствовало и то обстоятельство, что висмут — наименее токсичный из всех тяжелых металлов.

Из соединений висмута шире всего используют его трехокись Bi_2O_3 . В частности, ее применяют в фармацевтической промышленности для изготовления многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний, а также антисептических и заживляющих средств.

В производстве полимеров трехокись висмута служит катализатором; ее применяют, в частности, при получении акриловых полимеров. Bi_2O_3 употребляют также в производстве эмалей, фарфора и стекла — главным образом в качестве флюса, 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 $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обычно получают выпариванием раствора висмута в азотной кислоте. В водном растворе эта соль легко гидролизует

и при нагревании выделяет основной нитрат висмута (висмутит-нитрат) $(\text{BiO})\text{NO}_3$. Эта соль была известна еще в XVI в. и пользовалась большой популярностью у красавиц эпохи Возрождения. Ее применяли в качестве косметического средства, которое называли испанскими белилами.

НА СВЕТУ — ТЕМНЕЕТ, В ТЕМНОТЕ — СВЕТЛЕЕТ. Среди соединений висмута с галогенами наибольший интерес представляет, пожалуй, треххлористый висмут. Это — белое кристаллическое вещество, которое можно получить разнообразными способами, в частности обработкой металлического висмута царской водкой. BiCl_3 имеет необычное свойство: на свету он интенсивно темнеет, но, если его поместить после этого в темноту, он снова обесцвечивается. В водном растворе BiCl_3 гидролизуетея с образованием хлорида висмутита BiOCl . Треххлористый висмут используют для получения водостойких висмутовых смол и невысыхающих масел.

РАЗНОЧТЕНИЯ В РЕЦЕПТУРЕ. Из легкоплавких сплавов самый популярный, определенно, сплав Вуда. Но вот беда: в разных справочниках и пособиях под названием сплава Вуда нередко фигурируют сходные, но не совсем идентичные по соотношению компонентов сплавы. В 1975 г. в редакцию журнала «Химия и жизнь» пришло письмо студента из Ростова-на-Дону, который набрал по литературе целую дюжину сходных рецептов: в шести случаях из двенадцати эти составы назывались сплавом Вуда, по одному разу сплавом Лишовица, 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 Лишовица — одно и то же. Сплав Розе, в отличие от сплава Вуда, не содержит кадмия: 50% Bi, 25% Pb и 25% Sn; $T_{\text{пл}} = 94^\circ \text{C}$. Сплав Гутри с $T_{\text{пл}}$ ниже 45°C , напротив, кроме четырех названных компонентов, содержит легкоплавкие галлий и индий. Сплавом же Вуда следует, очевидно, считать композицию из четырех элементов: висмута (от 44 до 57%), свинца (25—28), олова (13—14) и кадмия (6—14) с температурой плавления около 70°C . Правда, известна и бессвинцовая разновидность этого сплава: 70% Bi, 18% Sn и 12% Cd с $T_{\text{пл}} = 68,5^\circ \text{C}$.

ПОЛОНИЙ



Элемент № 84 — полоний — первый элемент, вписанный в таблицу Менделеева после открытия радиоактивности. Он же первый (по порядку атомных номеров) и самый легкий из элементов, не имеющих стабильных изотопов. Он же один из первых радиоактивных элементов, примененных в космических исследованиях.

В то же время элемент № 84, пожалуй, один из наименее известных, наименее популярных радиоактивных элементов. Вначале он оставался в тени, отнесенный на второй план славы радия. Позже его не слишком афишировали, как почти все материалы атомных и космических исследований.

Открытие, имя

История открытия элемента № 84 достаточно хорошо известна. Его открыли Пьер Кюри и Мария Склодовская-Кюри. В лабораторном журнале супругов Кюри символ «Po» (вписанный рукой Пьера) впервые появляется 13 июля 1898 г.

Спустя несколько лет после смерти Пьера Кюри его жена и соавтор двух самых ярких его открытий написала книгу «Пьер Кюри». Благодаря этой книге мы «из первых рук» узнаем историю открытия полония и радия, знакомимся с особенностями и принципами работы двух выдающихся ученых. Вот отрывок из этой книги: «...Рудой, избранной нами, была смоляная обманка, урановая руда, которая в чистом виде приблизительно в четыре раза активнее окиси урана... Метод, примененный нами, — это новый метод химического анализа, основанный на радиоактивности. Он заключается в разделении обычными средствами химического анализа и в измерении, в надлежащих условиях, радиоактивности всех выделенных продуктов. Таким способом можно составить себе представление о химических свойствах искомого радиоактивного элемента; последний концентрируется в тех фракциях, радиоактивность которых становится все больше и больше



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 отеклась 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 находится 0,2 мг полония. Это значит, что в урановых минералах радия почти в 4 млн. раз меньше, чем урана, а полония еще в 5 тыс. раз меньше.

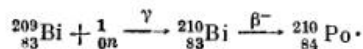
Супруги Кюри, конечно, не знали этих точных цифр. Тем не менее, поняв, какая титаническая работа по выделению новых элементов предстоит, они приняли единственно правильное решение. В уже цитированной нами книге о Пьере Кюри сказано: «Результаты, полученные после года работы, ясно показали, что радий легче выделить, чем полоний; поэтому усилия были сконцентрированы на радий».

Искусственный полоний

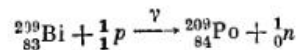
Здесь вполне уместен вопрос: если полоний действительно ультраредкий и сверхтруднодоступный элемент, то во что же обходится добыча полония в наше время?

Точными цифрами мы не располагаем, однако сегодня элемент № 84 не менее доступен, чем радий. Получить его из руды действительно сложно, но есть другой путь — ядерный синтез.

Сегодня полоний получают двумя способами, причем исходным сырьем в обоих случаях служит висмут-209. В атомных реакторах его облучают потоками нейтронов, и тогда по сравнительно несложной цепочке ядерных превращений образуется самый важный сегодня изотоп элемента № 84 — полоний-210:



А если тот же изотоп висмута поместить в другую важнейшую машину ядерного синтеза — циклотрон и там обстрелять потоками протонов, то по реакции



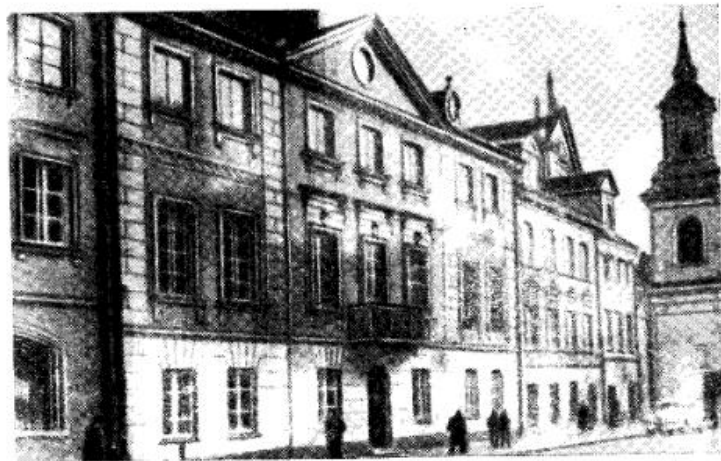
образуется самый долгоживущий изотоп элемента № 84.

Первая реакция важнее: полоний-210 — значительно более интересный для техники изотоп, чем полоний-209. (О причинах — ниже.) К тому же по второй реакции одновременно с полонием образуется свинец-209 — одна из самых трудноудаляемых примесей к полонию.

А вообще очистка полония и выделение его из смеси с другими металлами для современной техники не представляют особо трудной задачи. Существуют разные способы выделения полония, в частности электрохимический, когда металлический полоний выделяют на платиновом или золотом катоде, а затем отделяют возгонкой.

Полоний — металл легкоплавкий и сравнительно низкокипящий; температуры его плавления и кипения соответственно 254 и 962°С.

Дом в Варшаве на улице Фрета, в котором 7 ноября 1867 г. родилась Мария Склодовская-Кюри. В годы второй мировой войны дом был разрушен. Варшавяне восстановили его точно таким, каким он был более 100 лет назад. Сейчас в нем размещен мемориальный музей



Основы химии

Вполне очевидно, что существующие ныне совершенные методы получения и выделения полония стали возможны лишь после досконального изучения этого редкого радиоактивного металла. И его соединений, разумеется.

Основы химии полония заложены его первооткрывателями. В одной из лабораторных тетрадей супругов Кюри есть запись, сделанная в 1898 г.: «После первой обработки смоляной обманки серной кислотой полоний осаждается не полностью и может быть частично извлечен путем промывания разбавленной SO_4H_2 (здесь и ниже сохранена химическая индексация оригинала). В противоположность этому две обработки остатка смоляной обманки и одна обработка остатка немецкой [руды] карбонатами дают карбонаты, причем из карбоната, растворенного в уксусной кислоте, SO_4H_2 полностью осаждает активное вещество».

Позже об этом элементе узнали значительно больше. Узнали, в частности, что элементный полоний — металл серебристо-белого цвета — существует в двух аллотропных модификациях. Кристаллы одной из них — низкотемпературной — имеют кубическую решетку, а другой — высокотемпературной — ромбическую.

Фазовый переход из одной формы в другую происходит при 36°C , однако при комнатной температуре полоний находится в высокотемпературной форме. Его подогревает собственное радиоактивное излучение.

По внешнему виду полоний похож на любой самый обыкновенный металл. По легкоплавкости — на свинец и висмут. По электрохимическим свойствам — на благородные металлы. По оптическому и рентгеновскому спектрам — только на самого себя. А по поведению в растворах — на все другие радиоактивные элементы: благодаря ионизирующему излучению в растворах, содержащих полоний, постоянно образуются и разлагаются озон и перекись водорода.

По химическим свойствам полоний — прямой аналог серы, селена и теллура. Он проявляет валентности 2-, 2+, 4+ и 6+, что естественно для элемента этой группы. Известны и достаточно хорошо изучены многочисленные соединения полония, начиная от простого оксида PoO_2 ,

растворимого в воде, и кончая сложными комплексными соединениями.

Последнее не должно удивлять. Склонность к комплексообразованию — удел большинства тяжелых металлов, а полоний относится к их числу. Кстати, его плотность — $9,4 \text{ г/см}^3$ — чуть меньше, чем у свинца.

Очень важное для радиохимии в целом исследование свойств полония было проведено в 1925—1928 гг. в ленинградском Радиевом институте. Было принципиально важно выяснить, могут ли радиоактивные элементы, находящиеся в растворах в исчезающе малых количествах, образовывать собственные коллоидные соединения. Ответ на этот вопрос — ответ положительный — был дан в работе «К вопросу о коллоидных свойствах полония». Ее автором был И. Е. Старик, впоследствии известный радиохимик, член-корреспондент Академии наук СССР.

Полоний на Земле и в космосе

Людам, далеким от радиохимии и ядерной физики, следующее утверждение покажется 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' , ^{213}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°C — намного больше, чем у каждого из составляющих металлов. Мощность, правда, при этом уменьшается, но она остается достаточно большой — около 150 вт/см^3 .

У. Корлисс и Д. Харви, авторы книги «Источники энергии на радиоактивных изотопах» (на русском языке эта книга вышла в 1967 г.), пишут: «Как показывают новейшие исследования, ^{210}Po может быть использован в пилотируемых космических кораблях». В качестве еще одного достоинства полония-210 они упоминают доступность этого изотопа. В той же книге говорится, что висмут и

получаемый из него полоний легко 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°C . Но в приборном контейнере все это время должна была сохраняться температура, приемлемая для сложной научной аппаратуры.

Полониевый источник тепла был размещен вне приборного контейнера. Полоний излучал тепло непрерывно; но только тогда, когда температура в приборном отсеке опускалась ниже необходимого предела, газ-теплоноситель, подогреваемый полонием, начинал поступать в контейнер. В остальное время избыточное тепло рассеивалось в космическое пространство.

Атомную печку «Лунохода-2» отличали полная автономность и абсолютная надежность.

Есть, правда, у полония-210 и ограничение. Относительно малый период его полураспада — всего 138 дней — ставит естественный предел срока службы радиозотопных источников с полонием.

Подобные же устройства используют и на Земле. Кроме них, важны полоний-бериллиевые и полоний-борные источники нейтронов. Это герметичные металлические ампулы, в которые заключена покрытая полонием-210 керамическая таблетка из карбида бора или карбида бериллия. Поток нейтронов из ядра атома бора или бериллия порождает альфа-частицы, испускаемые полонием.

Такие нейтронные источники легки и портативны, относительно безопасны в работе, очень надежны. Латунная ампула диаметром 2 см и высотой 4 см — советский полоний-бериллиевый источник нейтронов — каждую секунду дает до 90 млн. нейтронов.

Среди прочих земных дел элемента № 84, вероятно, следует упомянуть его применение в стандартных электродных сплавах. Эти сплавы нужны для запальных свечей двигателей внутреннего сгорания. Излучаемые полонием-210 альфа-частицы понижают напряжение, необходимое для образования искры, и, следовательно, облегчают включение двигателя.

Техника безопасности

При работе с полонием приходится соблюдать особую осторожность. Пожалуй, это один из самых опасных радиоэлементов. Его активность настолько велика, что, хотя он излучает только альфа-частицы, брать его руками нельзя, результатом будет лучевое поражение кожи и, возможно, всего организма: полоний довольно легко проникает внутрь сквозь кожные покровы. Элемент № 84 опасен и на расстоянии, превышающем длину пробега альфа-частиц. Он способен быстро переходить в аэрозольное состояние и заражать воздух. Поэтому работают с полонием лишь в герметичных боксах, а то обстоятельство, что от излучения полония защититься несложно, чрезвычайно благоприятно для всех, кто имеет дело с этим элементом.

Внимательный читатель, вероятно, уже заметил, что в этой статье везде, где говорится о практическом применении полония, фигурирует лишь один изотоп — с массовым числом 210. Действительно, другие изотопы элемента № 84, в том числе и самый долгоживущий из них — полоний-209, пока используют лишь в исследовательских целях, для изучения и уточнения ядерно-физических характеристик этих изотопов. Практического применения эти изотопы пока не нашли.

Правда, многие ученые считают, что для космических источников энергии перспективен и полоний-208, тоже чистый альфа-излучатель. Период полураспада у него значительно больше, чем у полония-210, — 2,9 года. Но пока этот изотоп почти недоступен. Сколько времени ходить ему только в перспективных, покажет будущее.

АСТАТ



Астат — пятый галоген — наименее распространенный элемент на нашей планете, если, конечно, не считать трансурановые элементы. Приблизительный расчет показывает, что во всей земной коре содержится лишь около 30 г астата, и эта оценка — самая оптимистическая. У элемента № 85 стабильных изотопов нет, а самый долгоживущий радиоактивный

изотоп имеет период полураспада 8,3 часа, т. е. от полученного утром астата к вечеру не остается и половины.

Таким образом, в названии астата — а по-гречески *αστατος* значит «неустойчивый» — удачно отражена природа этого элемента. Чем же тогда может быть интересен астат и стоит ли заниматься его изучением? Стоит, ибо астат (так же, как прометий, технеций и франций) в полном смысле слова создан человеком, и изучение этого элемента дает много поучительного — прежде всего для познания закономерностей в изменении свойств элементов периодической системы. Проявляя в одних случаях металлические свойства, а в других — неметаллические, астат представляет собой один из наиболее своеобразных элементов.

До 1962 г. в русской химической литературе этот элемент называли астатином, а теперь за ним закрепилось название «астат», и это, видимо, правильно: ни в греческом, ни в латинском названии этого элемента (по-латыни *astatium*) нет суффикса «ин».

Поиски экастода

Д. И. Менделеев именовал последний галоген не только экастодом, но и галлоидом X. Он писал в 1898 г.: «Можно, например, сказать, что при открытии галлоида X с атомным весом, большим, чем под, он все же будет образовывать KX , KXO^3 и т. п., что его водородное соединение будет газообразной, очень непрочной кислотой, что атомный вес будет. . . около 215».

В 1920 г. немецкий химик Э. Вагнер вновь привлек внимание к все еще гипотетическому пятому члену группы

галогенов, утверждая, что этот элемент должен быть радиоактивным.

Тогда и начались интенсивные поиски элемента № 85 в природных объектах.

В предположениях о свойствах 85-го элемента химии 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.

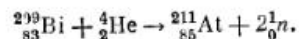
Однако уже вскоре после этого сообщения у нескольких ученых возникли сомнения в достоверности открытия Аллисона. Свойства алабамия резко расходились с предсказаниями периодического закона. Кроме того, к этому времени стало ясно, что все элементы тяжелее висмута не имеют стабильных изотопов. Допустив 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: гелльвений (в честь Швейцарии), англгелльвений (в честь Англии и Швейцарии), дакин (от названия древней страны даков в Северной Европе), лептин (в переводе с греческого «слабый», «шаткий», «обездоленный») и т. д. Однако первое достоверное сообщение об открытии и идентификации элемента № 85 сделали физики, занятые синтезом новых элементов.

На циклотроне Калифорнийского университета Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре облучили альфа-частицами мишень из висмута. Энергия частиц составляла 21 Мэв, и ядерная реакция получения элемента № 85 была такова:



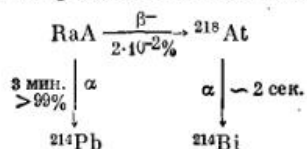
Новый синтетический элемент получил название лишь после войны, в 1947 г. Но еще раньше, в 1943 г., было доказано, что изотопы астата образуются во всех трех рядах радиоактивного распада.

Следовательно, астат есть в природе.

Астат в природе

Астат в природе первыми нашли австрийские химики Б. Карлик и Т. Бернерт. Изучая радиоактивность дочерних продуктов радона, они обнаружили, что незначительная часть радия-А (так называли тогда, да и сейчас еще

называют, изотоп ^{218}Po) распадается двойко (так называемая радиоактивнаявилка):

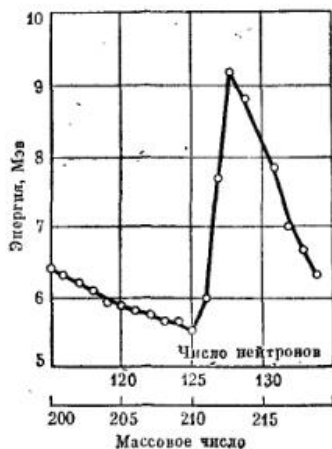


В свежевыделенном образце RaA наряду с альфа-частицами, порождаемыми полонием-218, были зарегистрированы и альфа-частицы с иными характеристиками. Как раз такие частицы могли, по теоретическим оценкам, испускать ядра изотопа ^{218}Bi .

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 удобнее получать астат искусственным путем.

Обнаружить, выделить, узнать

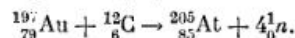
Приведенную выше реакцию облучения висмута альфа-частицами можно использовать и для синтеза других изотопов астата. Достаточно повысить энергию бомбардирующих частиц до 30 Мэв, как пойдет реакция с вылетом трех нейтронов и вместо астата-211 образуется астат-210. Чем выше энергия альфа-частиц, тем больше 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 ускоряемыми пучками углерода мишени из золота. В этом случае происходит, в частности, такая реакция:



Для выделения образующегося астата из висмутовых или золотых мишеней используют достаточно высокую летучесть астата — он же все-таки галоген! Дистилляция происходит в токе азота или в вакууме при нагревании мишени до 300–600° С. Астат конденсируется на поверхности стеклянной ловушки, охлаждаемой жидким азотом или сухим льдом.

Еще один способ получения астата основан на реакциях расщепления ядер урана или тория при облучении их альфа-частицами или протонами высоких энергий. Так, например, при облучении 1 г металлического тория протонами с энергией 660 Мэв на синхротроне Объединенного института ядерных исследований в Дубне получается около 20 микроюри (иначе $3 \cdot 10^{13}$ атомов) астата. Однако в этом случае гораздо труднее выделить астат из сложной смеси элементов. Эту нелегкую проблему сумела решить группа радиохимиков из Дубны во главе с В. А. Халкиным.

Сейчас известно уже 24 изотопа астата с массовыми числами от 196 до 219. Самый долгоживущий из них — изотоп ^{210}At (период полураспада 8,3 часа), а самый короткоживущий — ^{212}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 йод, должен легче возгораться, чем плавиться.

Все исследования по химии астата проводилось 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 радона — 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 одновременно со мной. Оуэнс имел стипендию, которая обязывала его проводить некоторые физические исследования; он спросил, не могу ли я ему предложить тему, которую он мог бы исследовать для оправдания этой стипендии. Я предложил ему исследовать с помощью электроскопа торий, радиоактивность которого была тем временем открыта... Я помогал ему в проведении экспериментов, и мы обнаружили некоторые очень странные явления. Оказалось, что радиоактивное воздействие окиси тория может проходить сквозь дюжину листов бумаги, положенных поверх этой окиси, но задерживается тончайшей пластинкой слюды, как будто излучается что-то, способное диффундировать сквозь поры бумаги. Тот факт, что прибор был очень чувствителен к движению воздуха, поддерживал эту диффузионную гипотезу. Затем мы провели экспери-

менты, в которых воздух проходил над окисью тория, а потом попадал в ионизационную камеру. Эти опыты показали, что активность может переноситься воздухом. Однако когда поток воздуха прекращался, активность в ионизационной камере не сразу исчезала, а уменьшалась постепенно по экспоненциальному закону. Я назвал это газообразное вещество, которое может диффундировать сквозь бумагу, переноситься воздухом и в течение некоторого времени сохранять свою активность, исчезающую по характерному закону, «эманацией тория».

Я установил, что эта эманация обладает чрезвычайно своеобразным свойством делать радиоактивными тела, над которыми она проходит. Казалось, что это свойство скорее всего обусловлено осаждением некой материальной субстанции, а не какой-либо активностью, возникшей в самих телах под действием излучения, так как тогда количество осажденного вещества должно увеличиваться при приложении электрического поля. В те времена многие получали неповторяющиеся и странные результаты, помещая предметы вблизи радиоактивных веществ; по-видимому, все это могло объясняться наличием таких же эманаций, как обнаруженная нами у тория.

Прежде чем считать такое объяснение правильным, необходимо было выяснить истинную природу эманации. Это было очень трудно, так как доступное количество ее всегда было очень мало. С самого начала Содди и я предположили, что это, должно быть, инертный газ вроде гелия, неона или аргона, так как нам не удавалось заставить его соединиться с каким-либо химическим веществом...»

Дальше предположений, однако, Резерфорд не пошел — вероятно потому, что был не химиком, а физиком...

Свидетельствует химик

Справедливости ради теперь следовало бы предоставить слово химику. Сделаем это. Статья «Эманация», воспроизведенная здесь с сокращениями, написана в 1910 г. (можно сказать по горячим следам) выдающимся русским химиком профессором Львом Александровичем Чугаевым.

«Если какую-либо соль радия растворить в воде или нагреть в пустоте, то из нее освобождается радиоактивный газ, получивший название эманации. Этот газ обла-

дает удивительнейшими свойствами. С одной стороны, он абсолютно инертен: все попытки ввести его в соединение с другими телами окончились неудачей... Но, с другой стороны, эманация принадлежит к самым активным и изменчивым телам, какие только можно себе представить. Она быстро разрушается, выбрасывая из себя альфа-частицы и теряя при этом свои радиоактивные свойства. Процесс этот, подобно другим превращениям радиоактивных веществ, совершается согласно рассмотренному нами выше закону мономолекулярных реакций*. Константа λ для эманации равна 0,000002, если в качестве единицы времени избрать секунду. Это значит, что в одну секунду из всего наличного количества эманации подвергается превращению 0,000002, или $\frac{1}{500\ 000}$ часть.

Отсюда легко вычислить, что половина эманации разрушается в течение около четырех (точнее 3,86) дней.

Около -65°C при атмосферном давлении эманация сгущается в жидкость, малейшая капелька которой ярко флуоресцирует голубым или фиолетовым светом, который сравнивают с электрическим. При -71°C она застывает в твердую непрозрачную массу. Для этих опытов Резерфорд имел в своем распоряжении 0,14 г радия (давние 0,082 мм³ эманации), Рамзай — 0,39 г кристаллического бромистого радия, что соответствует 0,21 г металлического радия. При столь ничтожных количествах эманации ее приходилось собирать и наблюдать в тончайших капиллярных трубочках (диаметром 0,1–0,2 мм) под микро-

* Выше Чугаев так объясняет суть закона радиоактивных превращений: «Если активность препарата в начале опыта есть J , а по истечении времени t она обращается в J_1 , то $\lg J/J_1 = \lambda t$, где λ есть так называемая радиоактивная постоянная — величина, по своему значению вполне аналогичная константе скорости обыкновенной мономолекулярной реакции. Другими словами, это постоянная доля наличного количества радиоактивного вещества, которая превращается в единицу времени. Полагая $J/J_1 = 2$, мы получим $\lg 2 = \lambda t$, $t = 1/\lambda \cdot \lg 2$. В этом случае величина t будет выражать так называемую половинную продолжительность жизни или полупериод существования данного радиоактивного продукта, т. е. время, в течение которого половина этого продукта подвергнется разрушению».

С помощью несложных математических выкладок Чугаев подводил читателей того времени к пониманию физического смысла величины, которую мы теперь называем периодом полураспада, — одной из главных характеристик любого радиоактивного изотопа.

скопом. Определяя скорость, с которой эманация вытекает через тонкие отверстия, можно было найти (приблизительно, конечно) ее плотность, а отсюда вес молекулы, который (в наиболее надежных опытах) оказался близким к 220.

За последнее время (напоминаем, что статья написана в 1910 г. — *Ред.*) Рамзай и Грей пришли почти к тому же результату путем прямого взвешивания определенного объема эманации, заключенного в капиллярную кварцевую трубочку. Любопытен по своей точности экспериментальный прием, избранный ими для этой цели. Для взвешивания служили особые микровесы, целиком изготовленные из кварца. Чувствительность их достигала $\frac{1}{500\ 000}$ мг, а наибольшее количество взвешиваемой эманации занимало объем не более 0,1 мм³. Самое взвешивание происходило без помощи разновесок. Взвешиваемое тело (кварцевый капилляр, содержащий эманацию) уравнивалось одним и тем же полым кварцевым шариком, в котором было заключено некоторое количество воздуха. Вес этого шарика (кажущийся) менялся в зависимости от давления воздуха в приборе... Плотность эманации в среднем из ряда опытов была найдена равной 111,5, что соответствует молекулярному весу 223. Принимая во внимание, что эманация по своим свойствам должна быть причислена к индифферентным (в оригинале — «идеальным»; видимо, опечатка. — *Ред.*) газам нулевой группы, молекула которых всегда состоит из одного только атома, заключаем, что и атомный вес ее должен быть близок 223... И так как ныне уже нельзя сомневаться в ее элементарной природе, то Рамзай и предложил для нее особое название — нитон.

Процесс образования нитона из радия сопровождается выделением альфа-частиц, которые, как мы сейчас увидим, представляют из себя атомы гелия, заряженные положительным электричеством. Поэтому Резерфорд и Содди предположили, что первая фаза превращения радия выражается такой схемой: Ra = 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».

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: $Rn \cdot 6H_2O$, $Rn \cdot 2C_6H_5OH$, $Rn \cdot 2C_6H_5N_3$ — видно, что это так называемые соединения включения, что радон в них связан с молекулами воды или органического вещества лишь силами Ван-дер-Ваальса... Позже, в 60-х годах, были получены и истинные соединения радона. По сложившимся к этому времени теоретическим представлениям о галогенидах благородных газов, достаточной химической стойкостью должны обладать соединения радона RnF_2 , RnF_4 , $RnCl_4$ и некоторые другие. Согласно тем же теоретическим представлениям, истинные химические соединения радона должны получаться легче, чем аналогичные соединения других благородных газов.

Фториды радона были получены сразу же после первых фторидов ксенона, однако точно идентифицировать их не удалось. Скорее всего, полученное малолетучее вещество представляет собой смесь фторидов радона. В отличие от довольно летучих фторидов ксенона, это вещество не возгоняется до температуры 250° 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 микрокури, количество лейкоцитов в крови резко сокращается. Затем поражаются лимфатические узлы, селезенка, костный мозг...

Не столько сам радон задерживается в живом организме, сколько радиоактивные продукты его распада. Все исследователи, работавшие с твердым радоном, подчеркивают непрозрачность этого вещества. А причина непрозрачности одна: моментальное оседание твердых продуктов распада. Эти продукты «выдают» весь комплекс излучений: альфа-лучи — малопроникающие, но очень энергичные; бета-лучи; жесткое гамма-излучение...

Несмотря на это, радоновые ванны издавна занимают заметное место в арсенале курортологии и физиотерапии. Растворенный в воде радон (в ультрамикродозах) оказывает положительное воздействие на центральную нервную систему, на многие функции организма.

Медики полагают, что роль самого радона-222 здесь мизигнальна. 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.